

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE Al_2O_3 COM INCLUSÕES
NANOMÉTRICAS DE ZrO_2 VISANDO SUA APLICAÇÃO COMO REFORÇO
EM PRÓTESES ODONTOLÓGICAS DE CERÂMICA LIVRE DE METAL.**

Juliano de Pierri

São Carlos

2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE Al_2O_3 COM INCLUSÕES
NANOMÉTRICAS DE ZrO_2 VISANDO SUA APLICAÇÃO COMO REFORÇO
EM PRÓTESES ODONTOLÓGICAS DE CERÂMICA LIVRE DE METAL.**

Juliano de Pierr

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Roberto Tomasi

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Lígia Antunes Pereira Pinelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P623cn

Pierri, Juliano de.

Caracterização do nanocompósito de Al_2O_3 com inclusões nanométricas de ZrO_2 visando sua aplicação como reforço em próteses odontológicas de cerâmica livre de metal / Juliano de Pierri. -- São Carlos : UFSCar, 2008. 80 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Prótese dentária. 2. Prótese fixa. 3. Odontologia. 4. Nanocompósitos. 5. Cerâmica. 6. Alumina-zircônia. I. Título.

CDD: 617.692 (20ª)

Aos meus pais Amauri Carlos de Pierri, contador aposentado, e Rosmary Jesus Arruda de Pierri, educadora aposentada, que sempre me apoiaram em tudo que fiz, tanto nesta fase de minha vida como nas demais, tanto emocionalmente quanto financeiramente, mas, principalmente, me prepararam adequadamente para a vida.

À minha esposa Sílvia por ter colocado seus interesses pessoais em segundo plano, me apoiando integralmente durante esta fase de minha vida.

VITAE

- Cirurgião-Dentista pela Faculdade de Odontologia de Araraquara (FOAr-UNESP), 2006.
- Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2004.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

JULIANO DE PIERRI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 22 DE FEVEREIRO DE 2008.

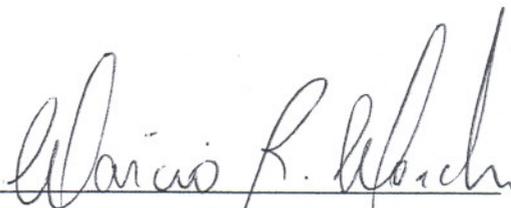
BANCA EXAMINADORA:



PROF.DR.ROBERTO TOMASI

ORIENTADOR

PPG-CEM UFSCAR



PROF. DR. MÁRCIO R. MORELLI

PPG-CEM UFSCAR



PROF^a DR^a. ELENY BALDUCCI-ROSLINDO

PPG – FOAR UNESP

AGRADECIMENTOS

- Gostaria de agradecer inicialmente a Deus por ter colocado em meu caminho pessoas como os professores: Prof Dr Roberto Tomasi, Prof^a Dr^a Lúgia Antunes Pereira Pinelli, Prof^a Dr^a Eleny Balducci Roslindo, Prof^a Dr^a Eliria M.J. A. Pallone, Prof^a Dr^a Ana Lúcia Machado e Prof^a Dr^a Eliana Cristiana Rigo, que em muitos momentos me orientaram e contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.
- Agradeço também por ter colocado inúmeras outras pessoas importantes em minha trajetória, que de alguma maneira me ajudaram a superar os desafios. Citá-las seria no mínimo deselegante, pois alguma poderia ser esquecida injustamente.
- Por fim, agradeço por ter colocado em meu caminho todos os impecílios e todas as pessoas que me prejudicaram e me atrapalharam em meus objetivos, sem eles eu não estaria preparado para os novos desafios que estariam por vir.

RESUMO

Existem inúmeros diferentes materiais usados em próteses odontológicas: metal combinado com cerâmica (chamadas metalocerâmicas), combinação de metal com polímeros (metaloplásticas), metálicas, poliméricas (com ou sem carga) e cerâmicas também chamadas metal free ou livres de metal. As próteses odontológicas livres de metal, incluindo coroas e pontes, são atrativas aos dentistas e pacientes pois possuem melhor estética, resistência a abrasão, biocompatibilidade e baixa condutibilidade térmica quando comparadas com as tradicionais próteses metalo-cerâmicas. No entanto, falhas mecânicas podem ocorrer nestes materiais pois são materiais frágeis. As cerâmicas que apresentam características estéticas e mecânicas adequadas para a confecção destas próteses são a zircônia (ZrO_2) e a alumina (Al_2O_3). No final da década de 80, foram obtidas melhoras significativas nas propriedades mecânicas de compósitos formados por matriz de alumina com inclusões nanométricas. Resultados experimentais prévios, demonstraram que adições de pequenas quantidades de zircônia nanométrica à alumina permite obter um material com propriedades mecânicas adequadas. O presente estudo propõe a utilização de compósitos com inclusões nanométricas de zircônia como material para a preparação de próteses odontológicas livres de metal. Tendo como objetivo verificar tal possibilidade, foram preparadas amostras de nanocompósitos de matriz de alumina com 5% de inclusões nanométricas de ZrO_2 para a realização de ensaios de resistência mecânica e de biocompatibilidade "in vivo". Na caracterização mecânica foram realizados ensaios de flexão em 3 pontos (de acordo com a norma ISO 6872/97) e ensaio de tração diametral. Já os ensaios de biocompatibilidade foram realizados em tecido ósseo e subconjuntivo de ratos. Os resultados mostraram que, de acordo com as normas vigentes em odontologia e comparativamente com valores observados em trabalhos anteriores, o material em estudo apresenta excelentes propriedades mecânicas e excelente biocompatibilidade o que possibilita seu uso como reforço de próteses livres de metal.

**CHARACTERIZATION OF Al_2O_3 WITH NANOMETRIC ZrO_2 INCLUSIONS
NANOCOMPOSITE REINFORCING METAL-FREE DENTAL PROSTHESIS.**

ABSTRACT

There are many different materials used in dental prosthesis, metal combined with ceramic (metallo-ceramic), combination of polymers with metal (metal-polymer), metal, polymer and ceramic metal free or metal-free. Metal-free dental prostheses, including crowns and bridges, are attractive to dentists and patients because they have better aesthetics, abrasion resistance, biocompatibility and low thermal conductivity when compared with traditional metal-ceramic prostheses. However, mechanical failures may occur because they are fragile materials. Zirconia (ZrO_2) and alumina (Al_2O_3) are ceramics that have mechanical and aesthetic features suitable for manufacture of these prostheses. In the late 80's, were obtained significant improvements in mechanical properties of composites consisting of alumina matrix with nanoscale inclusions. Previous experimental results showed that the addition of small amounts of nanometric zirconia to the alumina sets a material with interesting mechanical properties. This study proposes the use of composites with nanoscale inclusions of zirconia as a material for the preparation of metal-free dental prostheses. To check this possibility, alumina matrix nanocomposites samples were prepared with 5% of nanometric inclusions of ZrO_2 to test the biocompatibility in vivo and some mechanical properties. In the mechanical characterization tests were performed under 3 point bending (according to ISO 6872/97) and diametral tensile test. Biocompatibility tests were performed on bone and subconjunctival tissue of rats. The results showed that, in accordance with the standards in dentistry and compared with values observed in previous studies, the material in this study has excellent mechanical properties and excellent biocompatibility which allows its use as reinforcement in metal-free dental prostheses.

PUBLICAÇÕES

1. Pallone, E. M. J. A.; Pierre, J.; Trombini, V.; Tomasi, R. "Production of Al₂O₃ nanocomposites with inclusions of nanometric ZrO₂". In: **4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering, 2005, Grenoble. Proceedings of the 4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering**, v. 1. p. 504-505, 2005.
2. Pallone, E. M. J. A.; Silva, K. L.; Guimarães, F. A. T.; Pierre, J. J.; Trombini, V.; Tomasi, R. "Correlação entre microestrutura e propriedades mecânicas dos nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂" In: **50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau. Anais 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 1. p. 1-10, 2006.
3. Pierri, J.J.; Tomasi, R.; Pallone, E.M.J.A; Roslindo, E.B.; Rigo, E.C.S. "Compósitos de Al₂O₃/ZrO₂ recobertos com hidroxiapatita dopada com íons Ag." **Rev Cer**, 53 (2007)25-31.
4. Pierri, J.J.; Pinelli, L.A.P.; Tomasi, R.; Pallone, E.M.J.A; Roslindo, E.B. Nanometric ZrO₂ particles dispersed by a dynamic process reinforcing dental ceramics. In: 21st Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis. **Anais do XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise**, V1 p. 20-21, 2007.
5. J. Pierri, E.B. Roslindo, R. Tomasi, E.M.J.A. Pallone, E.C.S. Rigo, Alumina/Zirconia composite coated by biomimetic method. **Journal of Non-Crystalline Solids** 352 (2006) 5279–5283.
6. F. A. T. Guimarães, K. L. Silva, V. Trombini, J. J. Pierri, J.A. Rodrigues, R. Tomasi, E. M. J. A. Pallone. Correlation between microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposites. **Ceramics international**. V35 p.741–745, 2009.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Próteses Odontológicas de cerâmica pura.....	5
2.2 Materiais nanoestruturados e nanocompósitos de matriz cerâmica.....	10
2.3 Métodos de obtenção de pós nanométricos.....	13
2.4 Processamento de pós nanométricos.....	14
2.4.1 Sinterização.....	17
2.5 Propriedades mecânicas dos nanocompósitos.....	20
2.5.1 Mecanismos de reforço nos nanocompósitos.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Matérias primas.....	25

3.2 Procedimento Experimental.....	25
3.2.1- Medida do tamanho de cristalito.....	28
3.2.2- Medida da área específica superficial.....	29
3.2.3- Determinação da distribuição de tamanho de aglomerados.....	29
3.3 Preparação dos corpos-de-prova.....	31
3.3.1-Preparação das misturas de pós.....	34
3.3.2-Conformação dos corpos de prova para ensaios mecânicos.....	31
3.3.3-Produção das amostras para ensaio de biocompatibilidade.....	351
3.3.4-Eliminação dos Orgânicos.....	32
3.3.5-Characterização dos corpos-de-prova a verde.....	32
3.3.6-Sinterização dos corpos de prova.....	33
3.4-Ensaio de Caracterização dos corpos de prova sinterizados.....	34
3.4.1-Densidade Aparente.....	34
3.4.2-Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	35
3.4.3-Ensaio de Biocompatibilidade in vivo.....	35
3.4.4-Determinação da resistência à flexão (3 pontos).....	37
3.4.5-Ensaio de Resistência à corrosão.....	38
3.4.6-Ensaio de Tração Diametral.....	40
4 -RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1-Characterização do pó de ZrO ₂ utilizado no trabalho.....	41
4.1.1-Tamanho de Cristalito, D50 e ASE da ZrO ₂ utilizada.....	41
4.1.3 - Microscopia eletrônica do pó de ZrO ₂ (MEV E MET).....	42
4.2- Characterização dos Corpos de prova à verde.....	43
4.2.1-Medidas de densidade à verde(DV).....	43
4.2.2- Densidade aparente das amostras sinterizadas.....	44
4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45

4.3- Resultados dos Ensaio Mecânicos.....	48
4.3.1- Ensaio de resistência à flexão em 3 pontos e resistência à corrosão.....	48
4.3.2- Ensaio de tração diametral.....	52
4.4 - Ensaio de biocompatibilidade.....	53
5-CONCLUSÕES.....	60
6-SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	61
7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

Índice de Tabelas

Pag.

Tabela 4.1. Valores de tamanho médio de partículas (D50), da área superficial específica (ASE) e do tamanho médio de partículas do pó de zircônia.....	43
Tabela 4.2: Valores de Densidade à verde e percentual de densidade teórica obtidos no ensaio.....	45
Tabela 4.3: Valores de densidade e percentual de densidade teórica para as pastilhas sinterizadas.	46
Tabela 4.4: Resultados para o ensaio de resistência à flexão.....	50
Tabela 4.5: Resultados para o ensaio de tração diametral para as pastilhas..	55

Índice de Figuras

	Pag.
Figura 2.1: Prótese odontológica livre-de-metal nos 4 dentes anteriores...	6
Figura 2.2: Visão posterior (palatina) de próteses metalocerâmicas.....	6
Figura 2.3 (a) e 2.3 (b): forno de injeção e modelagem em cera para o método da cera perdida (sistema IPS-Empress).	8
Figuras 2.4(a) e (b): Processo CAD/CAM em operação.	9
Figuras 2.5 (a), (b) e (c). Blocos de diferentes composições dos sistemas CAD/CAM a serem usinados.	10
Figura 2.6 - Esquema da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a sua composição química e a forma de seus constituintes [ref.45-46 adaptada das referências 38-39].....	11
Figura 2.7 - Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões [ref.45-46 adaptada das referências 38-39].	11
Figura 2.8 (a) e (b). Diferença de cor dos compósitos nanométricos.....	13
Figura 2.9. Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados[73-75].	16
Figura. 2.10 (a) Esquema das tensões internas ao redor das partículas de SiC e da propagação da trinca (b) Interação da trinca com a partícula de carbeto de silício [46, adaptado da referência 104].	24
Figura 2.11: Representação esquemática das (a) Discordâncias após sinterização, (b) após tratamento térmico e (c) formação de um conjunto de sub-grãos entre as partículas de SiC [57, adaptada com permissão da referência 46].	25
Figura 3.1: Detalhe dos dois frascos de moagem. O maior contendo Al_2O_3 e o menor contendo ZrO_2	27
Figura 3.2: Frascos com as suspensões no momento da mistura por gotejamento com auxílio de uma seringa graduada.	28

Figura 3.3- Detalhe da secagem do material.....	28
Figura 3.4: Detalhe da secagem mostrando o fluxo de ar perpendicular à entrada do frasco de secagem.....	28
Figuras 3.5 (a) e (b): Tricotomia nos locais de implante(setas). Em (a) na tíbia e em (b) na região dorsal dos animais, no detalhe o equipamento usado.....	28
Figura.3.6. Esquema do sistema utilizado para os ensaios de flexão a três pontos.....	38
Figura 3.7 (a)e(b): Disposição das amostras submetidas ao ensaio de resistência à corrosão.....	41
Figuras 3.8(a) e (b): Dispositivos usados no ensaio de tração diametral.....	42
Figuras 4.3 (a) e (b): MEV E MET da ZrO ₂ respectivamente.	44
Figura 4.4 (a): Micrografia do compósito contendo 5% das inclusões de ZrO ₂	47
Figura 4.4 (b): Maior aumento da mesma microestrutura.	47
Figura 4.5 (a). Superfície de fratura do compósito.....	49
Figura 4.5 (b). Superfície de fratura do compósito.....	50
Figura 4.6: Comparativo entre a resistência mecânica à flexão em 3 pontos.	54
Figura 4.7 Micrografia do compósito obtido para ensaio de biocompatibilidade.....	56
Figura 4.8 (a): Implante do compósito na tíbia do animal após 35 dias. Corpo de prova do compósito em posição.....	57
Figura 4.8(b): Implante do compósito (setas) quase recoberto por osso após 60 dias.....	58
Figura 4.9: Região do dorso do animal. Em destaque os fios de sutura remanescentes e a perfeita cicatrização após 14 dias.....	59
Figura 4.10: As setas indicam a loja cirúrgica(setas) aberta na região óssea(B) próxima à medula óssea (M). Aumento de 64X. Coloração H.E...59	

- Figura 4.11: As setas indicam o local do implante no tecido ósseo após 14 dias. Aumento de 125X. Coloração H.E.60
- Figura 4.12: As setas mostram o local do implante no tecido ósseo após 21 dias. Aumento de 250X. Coloração H.E.60
- Figura 4.13: Local do implante no tecido ósseo após 35 dias. Irregularidades do implante preenchidas com neo-formação óssea (setas). Aumento de 125X. Coloração H.E.61
- Figura 4.14: Micrografia do implante (I) no tecido ósseo após 60 dias. No detalhe o osso neo-formado (NB) na região de perfuração da tibia. Aumento de 64X.....61
- Figuras 4.15 (a) e (b) : Micrografia do local do implante (I) após 60 dias. No detalhe o contorno de osso neo-formado (NB) em íntimo contato com a superfície do implante. Aumentos de 64X e 128X respectivamente.....62
- Figura 4.16: Local do implante após uma semana de permanência do material. Observa-se a poucas células inflamatórias remanescentes do trauma cirúrgico. Coloração H.E. Aumento de 125X.62
- Figura 4.17: Micrografia do local do implante no tecido conjuntivo após 35 dias. Observa-se uma cápsula fibrosa (setas) ao redor do material (I). Aumento de 64X.....63
- Figura 4.18: Detalhe da cavidade do implante (I) após 60 dias. Tecido muscular (M) e cápsula fibrosa (setas). Aumento de 250X. Coloração H.E....64

1 - INTRODUÇÃO

Quando um ser humano perde um órgão funcional ou parte dele, é de fundamental importância que se faça a reposição do mesmo, seja natural ou artificialmente. Tal princípio se aplica aos dentes, órgãos responsáveis, entre outras funções, pela mastigação.

Inúmeros motivos levam à destruição de elementos dentários. Cáries, traumas, patologias hereditárias e desgaste prematuro são os mais frequentes. Quando ocorre a destruição dentária, vários procedimentos odontológicos são utilizados para restituir tanto a função como a forma e a estética do dente em questão. Um destes procedimentos, geralmente usado em grandes destruições, é a utilização de próteses dentárias fixas. Estas próteses substituem o dente perdido, ou parte dele, por um material artificial que atenda ao requisito mínimo de restituir a função do sistema estomatognático.

Uma das definições mais aceitas de prótese odontológica, proposta por Bodereau Jr. (1997) é: “prótese é a arte-ciência que se ocupa da reconstrução e da reposição dos elementos dentários parcial ou totalmente destruídos e tecidos adjacentes, por meio de substitutos adequados que assegurem e mantenham a função, a saúde e a estética do sistema gnático” [1].

Tradicionalmente, as próteses fixas odontológicas são compostas por dois materiais distintos: uma infra-estrutura metálica feita em super liga de níquel* e uma cobertura em porcelana para garantir a estética. O metal utilizado na infra-estrutura garantia um adequado suporte à porcelana de cobertura evitando que ocorressem fraturas às próteses, entretanto, este tipo de prótese tem como inconveniente o aparecimento do metal em certas regiões com comprometimento estético. Este tipo de prótese é classificada, adequadamente, como **metalocerâmica**.

Em função da pobre estética apresentada pelas próteses metalocerâmicas muitos estudos foram realizados visando a utilização de materiais cerâmicos para a infra-estrutura –chamado de *coping* cerâmico. Especialmente para aplicações odontológicas, os materiais cerâmicos apresentam propriedades benéficas. Em geral, os mesmos apresentam boa biocompatibilidade, estabilidade química, baixa condutividade térmica, alta resistência à abrasão e

excelente estética. No entanto, esta classe de materiais ainda necessita de desenvolvimento em suas propriedades mecânicas para suportar melhor as cargas matigatórias que incidem sob função, pois incorporam defeitos durante seu processamento e naturalmente tem baixa capacidade de se deformar plasticamente frente a esforços de tração, apresentando baixa tenacidade.

Carbetos e nitretos (SiC e Si_3N_4) são fortes candidatos para reforço em tais próteses; porém, apresentam alguns problemas como a oxidação e sua coloração considerada escura. Uma possível alternativa é a utilização de compósitos de alumina e zircônia usados em infra-estruturas em elevada concentração revestidas pelas porcelanas de cobertura, as quais não sofrem oxidação no meio bucal e apresentam coloração numa faixa ideal para aplicação estética. Este tipo de prótese recebe a denominação de: **cerâmica pura, livres de metal ou ainda *metal-free****.

Atualmente, é grande a busca por novos materiais cerâmicos que possam aliar boas propriedades mecânicas com sua estética imbatível. Inúmeros materiais, como por exemplo as vitrocerâmicas, estão disponíveis comercialmente para suprir esta necessidade, porém ainda existe muito a ser pesquisado em virtude do alto índice de falhas clínicas (fraturas) registradas para estes materiais. Uma possibilidade para melhorar as propriedades destas próteses pode estar no uso de inclusões nanométricas de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 , pois os nanocompósitos cerâmicos de matriz de alumina com inclusões nanométricas apresentam resistência mecânica e tenacidade superior à alumina pura.

Dentre os nanocompósitos estudados o que despertou grande interesse foi o de alumina contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de carbeto de silício, após o trabalho pioneiro realizado no Japão por Niihara e colaboradores, que encontraram aumentos de até 300% na resistência à flexão e 40% na tenacidade à fratura para esse nanocompósito.

Em investigações subseqüentes, realizadas por outros pesquisadores, não foi possível reproduzir os altos níveis de ganho nas propriedades mecânicas, embora exista um consenso positivo sobre o efeito da adição de partículas nanométricas de SiC na alumina. A dificuldade na obtenção de resultados

* Tais próteses foram inicialmente desenvolvidas nos EUA e Europa, sendo denominadas “metal free”. Esta denominação foi também adotada no meio odontológico brasileiro.

semelhantes aos resultados apresentados por Niihara e colaboradores e na explicação dos mecanismos reponsáveis pelos ganhos apresentados por esse nanocompósito, tornou-o um dos mais extensivamente estudados na literatura. Adicionalmente, a coloração das peças obtidas com estas inclusões (SiC) são muito escuras e contra-indicadas para o uso odontológico devido a pobre estética apresentada.

Trabalhos recentes mostraram que a resistência mecânica e tenacidade dos nanocompósitos de alumina com inclusões nanométricas de zircônia é muito superior aos materiais convencionais. A alumina reforçada com inclusões nanométricas de ZrO_2 apresenta resistência mecânica superior quando comparado à alumina sem estas partículas.

Uma desvantagem no processamento cerâmico de nanocompósitos deve-se à utilização de pós precursores nanométricos. Estes tendem à aglomerar fortemente em virtude de sua alta área superficial específica, dificultando a dispersão homogênea das inclusões que por sua vez pode causar a formação de defeitos microestruturais durante a sinterização.

Assim sendo, vários métodos foram propostos para desaglomerar e dispersar estas partículas. Os mais usados são métodos químicos que utilizam soluções de organo-metálicos de zircônio sendo transformados em ZrO_2 durante o tratamento térmico. Estes métodos, apesar de apresentarem resultados satisfatórios, são bastante dispendiosos em função da matéria prima utilizada.

Recentemente um processo foi proposto como alternativa mais barata ao método químico. Neste processo, partículas nanométricas comerciais de ZrO_2 são pré-dispersas em uma suspensão com defloculantes em moinho de bolas propiciando a separação dos aglomerados fortes existentes. Esta suspensão é então gotejada sob agitação constante em uma outra suspensão de alumina previamente preparada e mantida também sob agitação.

A microestrutura obtida apresenta boa dispersão das partículas de ZrO_2 , diminuição do tamanho de grãos da matriz e melhoria das propriedades mecânicas além de ser um método mais barato, de fácil execução e que não necessita de equipamentos complexos, características desejáveis para a

produção de próteses odontológicas em laboratórios protéticos, mesmo quando desprovidos de muitos recursos.

Assim o objetivo deste trabalho foi caracterizar nanocompósitos densos de matriz de alumina com inclusões nanométricas de zircônia, quanto às suas propriedades para aplicação na produção de infra-estruturas de próteses odontológicas de cerâmica livre de metal.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Próteses Odontológicas de cerâmica pura.

O emprego de biocerâmicas em organismos humanos data da época dos egípcios. Existem relatos de próteses encontradas nas bocas de múmias egípcias juntamente com obturações e dentes artificiais de cerâmicas[1,2].

Modernamente, a indicação da cerâmica para uso odontológico iniciou-se há cerca de 200 anos resultado da necessidade de substituir as próteses confeccionadas com dentes de animais por dentes cerâmicos buscando uma melhora na estética. Pouco tempo depois, em 1838, foi obtida a primeira restauração em porcelana, desenvolvendo a técnica da lâmina de platina. Entretanto, a aceitação mundial das próteses em cerâmica só foi obtida no início da década de 1960 com a introdução do primeiro sistema metalocerâmico realizado com sucesso. Novas perspectivas também surgiram a partir da introdução da técnica de condicionamento ácido de esmalte e dos avanços obtidos com as técnicas adesivas[3-5].

Atualmente, a utilização de próteses cerâmicas tem se constituído na principal alternativa de tratamento para reconstrução das estruturas dentárias perdidas. Os profissionais estão cada vez mais atraídos pelas vantagens destes materiais, como a elevada resistência à compressão, estabilidade de cor, radiopacidade, baixa condutibilidade térmica e elétrica, além de serem quimicamente inertes. Ao mesmo tempo, pacientes em busca de uma solução não só funcional, mas também estética, são atraídos pelo excelente potencial destes materiais em simular a aparência dos dentes naturais, reproduzindo a textura e translucidez[4]. A figura 2.1 mostra um exemplo da estética e compatibilidade com os tecidos bucais deste tipo de prótese.



Figura 2.1: Prótese odontológica livre-de-metal nos 4 dentes anteriores.

As cerâmicas tradicionalmente usadas, com composição à base de feldspato (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e variadas quantidades de K_2O), foram associadas às ligas metálicas, já que apresentavam baixa resistência à flexão (60-70MPa).

Contudo, a infra-estrutura metálica afeta muito a estética, uma vez que o metal interfere no fenômeno de reflexão e coloração. A figura 2.2 ilustra esse tipo de problema. Tal fato tem estimulado o desenvolvimento de sistemas totalmente cerâmicos, que permitam a confecção de trabalhos com maior resistência, semelhantes aos obtidos com sistemas metalocerâmicos[5,6]. Sendo assim, buscou-se o uso de dois materiais cerâmicos para confeccionar uma prótese. Uma infra-estrutura com material cerâmico altamente resistente, porém com estética menos satisfatória que uma porcelana usada na cobertura, com resistência inferior mas altamente satisfatória do ponto de vista estético.

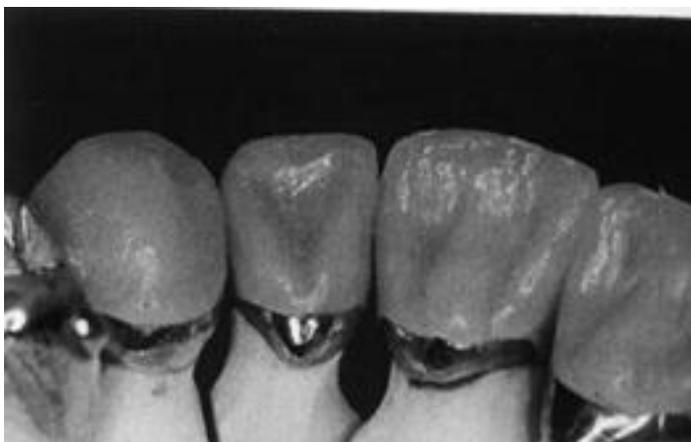


Figura 2.2: Visão posterior (palatina) de próteses metalocerâmicas.

Essa busca iniciou-se na década de 60, quando foi desenvolvida a porcelana feldspática reforçada com óxido de alumínio, composta por maior quantidade de cristais de alumina (50% em massa), obtendo um alto módulo de elasticidade e uma resistência à flexão maior (180MPa) em relação às porcelanas feldspáticas convencionais[7].

Em 1968, surgiu um novo tipo de cerâmica reforçada por cristais de flúormica tetrasilica ($K_2Mg_5SiO_2OF_4$), apresentando resistência à flexão variando entre 127MPa e 239MPa. Este material, cujo nome comercial é Dicor (Dentsply), apresentava uma nova técnica de processamento, caracterizada pela injeção da cerâmica por centrifugação num molde refratário obtido pelo método da cera perdida[8,9].

Nas últimas duas décadas, surgiram sistemas cerâmicos também reforçados, com diferentes técnicas de processamento. Em 1989, segundo Magne & Belser[73], foi definida a técnica de dupla sinterização, criando o sistema In-Ceram (Vita). Nessa técnica, é confeccionada, na primeira sinterização, uma infra-estrutura de óxido de alumínio sobre um modelo feito de material refratário. Esta infra-estrutura, depois de sinterizada, recebe a cobertura de um vidro de baixa fusão, que se difunde através da estrutura porosa por ação capilar. O processo consiste na aplicação de uma mistura de pó de óxido de lantânio com água destilada sobre a infra-estrutura, proporcionando após a segunda sinterização, uma resistência à flexão de 430MPa. Posteriormente, foram desenvolvidas infra-estruturas de óxido de magnésio, com melhor estética porém com menor resistência (In-Ceram Spinel, 280MPa) e zircônia, mais resistente porém menos estéticas, indicados para infra-estrutura de prótese parcial fixa (In-Ceram Zirconia, 630MPa)[10-16].

Em 1991, foi desenvolvida uma cerâmica que usa como reforço o princípio da dispersão dos cristais de leucita, denominada de IPS Empress. Este material apresenta cristais de leucita com tamanho médio de 2,4 μ m. São processadas por injeção em moldes obtidos pela técnica metalúrgica da cera perdida. Sua resistência à flexão média é de 130MPa [17-23]. As figuras 2.3 (a) e 2.3 (b) ilustram o método de produção por cera perdida e injeção.

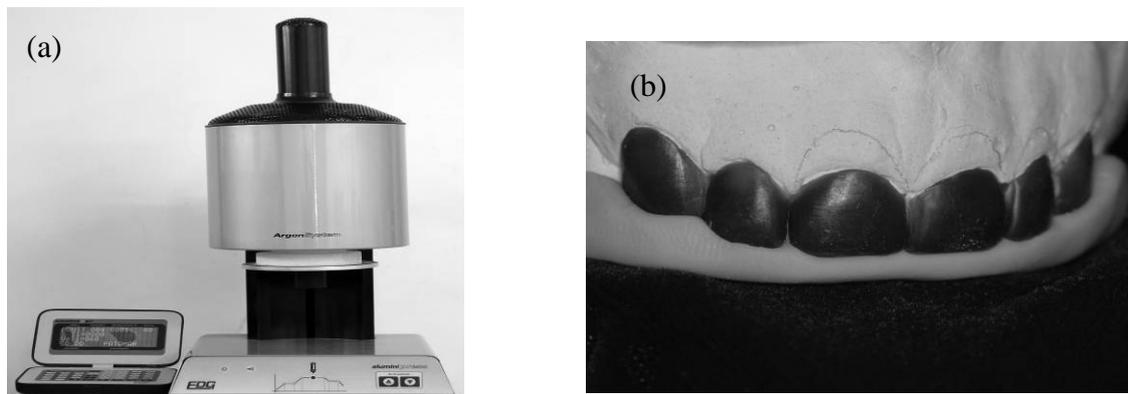
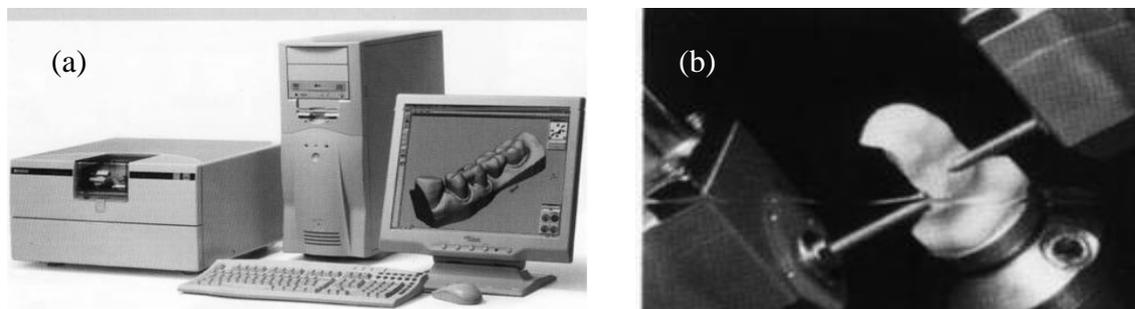


Figura 2.3 (a) e 2.3 (b): forno de injeção e modelagem em cera para o método da cera perdida (sistema IPS-Empress).

Em 1998, o sistema IPS-Empress teve sua composição cristalina alterada para dissilicato de lítio (SiO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , Zn , K_2O , Li_2O , P_2O_5), passando a se chamar IPS-Empress 2. Esta modificação teve a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e possibilitar a indicação para infra-estrutura de prótese parcial fixa. O processamento técnico é semelhante ao da primeira versão do sistema, com a utilização do mesmo equipamento, alterando-se apenas o ciclo de aquecimento. Este sistema apresenta resistência à flexão de até 400MPa[23].

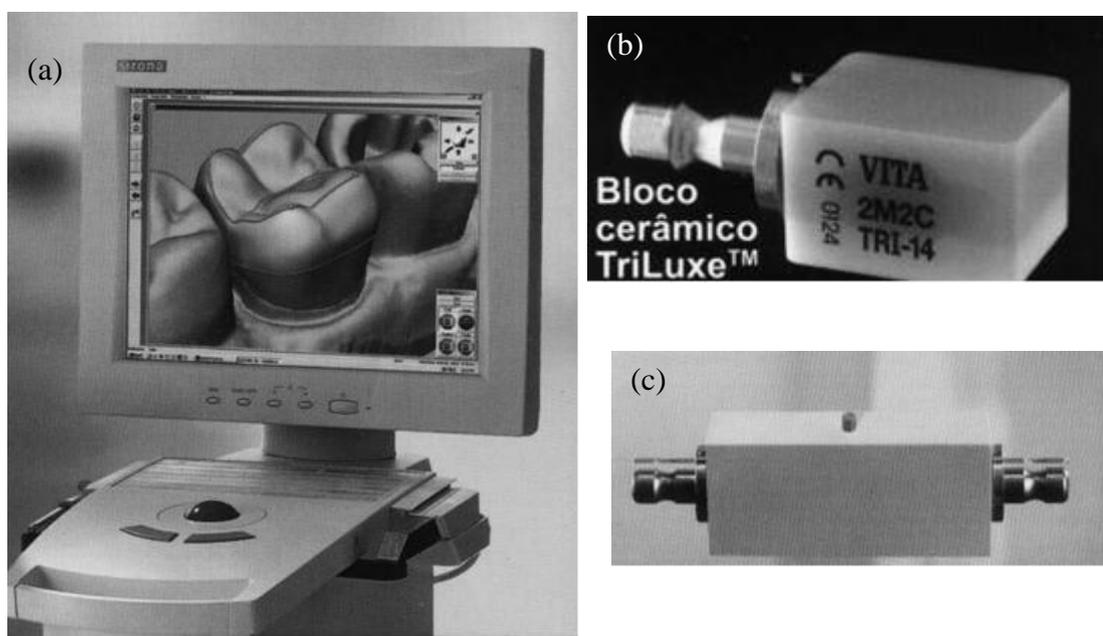
Em 1993, foi desenvolvido o sistema Procera, que utiliza a técnica CAD-CAM (leitura óptica de preparos dentais e fresagem de blocos cerâmicos por máquinas controladas por computador) para produção de coroas totais de cerâmica. Neste sistema, os preparos dentais em modelo confeccionado em gesso são digitalizados, os dados obtidos são armazenados em um computador e, em seguida, enviados para uma central de produção na Suécia ou nos EUA. Estas informações permitem a usinagem de uma infra-estrutura densa de óxido de alumínio. O resultado é a obtenção de uma infra-estrutura cristalina densa, com microestrutura com grãos de tamanho médio de $4\mu\text{m}$ e resistência à flexão superior a 600MPa. Posteriormente, esta infra-estrutura é coberta por uma porcelana feldspática reforçada com alumina (All-Ceram, Nobel Biocare), cuja resistência à flexão é de 73MPa, para formar a prótese

Procera[86-88]. Este método de obtenção e produção destas próteses pode ser visualizado nas figuras 2.4 (a) e (b).



Figuras 2.4(a) e (b): Processo CAD/CAM em operação.

Outros sistemas cerâmicos comerciais também utilizam a tecnologia CAD-CAM (Cerec e Cerec II/Siemens, Alemanha; Celay/Mikroma Technologies, Suíça). Todavia, os blocos usinados por estes sistemas podem apresentar diferentes composições, dificultando comparações[27-28]. As figuras 2.5 (a), (b) e (c) mostram estes blocos.



Figuras 2.5 (a), (b) e (c). Blocos de diferentes composições dos sistemas CAD/CAM a serem usinados.

A grande variedade na composição, com diferentes técnicas de processamento dos sistemas cerâmicos, dificulta a classificação dos mesmos e impede que possam ser indicados com clareza. Além disso, pequenas alterações na composição destes materiais podem afetar significativamente sua resistência mecânica, interferindo no desempenho clínico dos mesmos [11,29-30].

A norma técnica mais citada e mais usada na caracterização das próteses odontológicas livres de metal é a ISO 6872 em sua última versão de 1997[31]. Esta norma estabelece no mínimo 3 ensaios para que um material possa ser utilizado como infra-estrutura. São eles: ensaio de biocompatibilidade, ensaio de resistência à flexão em 3 pontos e o ensaio de estabilidade química em ambiente hostil.

No presente estudo foram realizados exatamente estes ensaios seguindo as recomendações da norma acima referida[31], que diferem em certo grau dos ensaios geralmente usados na engenharia, principalmente no que concerne ao modo como as cargas são aplicadas[32]. Um ensaio complementar será também realizado: o ensaio de tração diametral[33-37].

2.2 - Materiais nanoestruturados e nanocompósitos de matriz cerâmica

A essência da nanociência e nanotecnologia é a habilidade de trabalhar ao nível molecular, átomo por átomo, para criar grandes estruturas com organização molecular. O interesse por materiais nanoestruturados vem das mudanças significativas nas propriedades dos produtos obtidos, as quais estão associadas a características, tais como: grande aumento de solubilidade, enormes mudanças nas propriedades de difusão, grande estabilidade microestrutural em relação ao crescimento de grão, aumento da resistência mecânica em materiais frágeis, diminuição no tamanho de falhas, super plasticidade e otimização de propriedades magnéticas. Estas melhorias são encontradas em casos específicos e estão longe de ser uma regra geral. Os materiais nanoestruturados podem ser definidos como sistemas que contenham pelo menos uma característica microestrutural com dimensões nanométricas (dimensões menores que 150nm), que possa ser responsável

por características peculiares em suas propriedades. Dentre esses materiais estão os nanocompósitos de matriz cerâmica[38-44]

Os materiais nanoestruturados são classificados por Gleiter [39], em 12 grupos de acordo com sua composição química e a forma de seus constituintes. De acordo com a sua forma, os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias: cristalitos em camadas planas, cristalitos em cilindros (com espessura de camada ou diâmetro do cilindro da ordem de poucos nanômetros) e materiais nanoestruturados compostos de cristalitos equiaxiais.

Dependendo da composição química dos cristalitos, essas três categorias podem ainda ser agrupadas em quatro famílias, mostradas na figura 2.6 e apresentadas a seguir:

- ↪ na primeira família os cristalitos e as regiões interfaciais têm a mesma composição química;
- ↪ na segunda família os cristalitos apresentam diferentes composições químicas representadas por diferentes hachuras;
- ↪ a terceira família é característica da variação composicional que ocorre primeiramente entre os cristalitos e regiões interfaciais.
- ↪ a quarta família é formada por cristalitos nanométricos dispersos em uma matriz de composição química diferente.

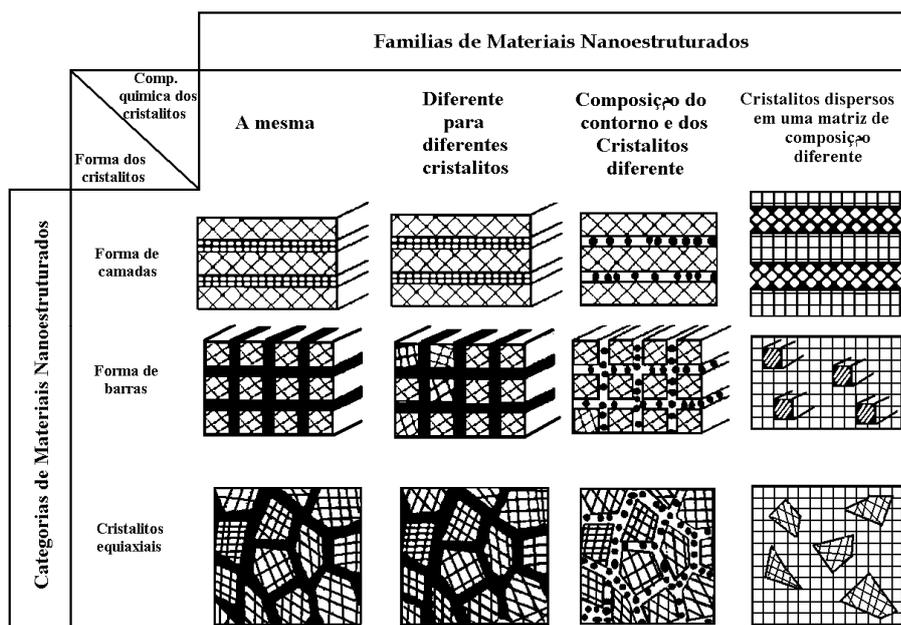


Figura 2.6 - Esquema da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a sua composição química e a forma de seus constituintes [ref.45-46 adaptada das referências 38-39].

Embora nanocompósitos possam ser encontrados na natureza na forma de sistemas biológicos, tais como plantas e ossos, o termo e o conceito “nanocompósito” foi formalmente adotado para materiais cerâmicos há aproximadamente 15 anos[44-50]. No presente trabalho serão considerados os nanocompósitos de cristalitos equiaxiais pertencentes à quarta família. Esses podem ainda ser classificados em quatro tipos: intragranular, intergranular, intra/intergranular e nano/nano compósitos. Essa classificação é descrita na Figura 2.7, onde, no tipo intragranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente dentro dos grãos da matriz; no tipo intergranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente nos contornos dos grãos da matriz; no tipo intra/inter, as partículas estão tanto nos contornos como dentro dos grãos da matriz e no tipo nano/nano tanto a matriz como as inclusões possuem grãos de tamanhos nanométricos [48-50].

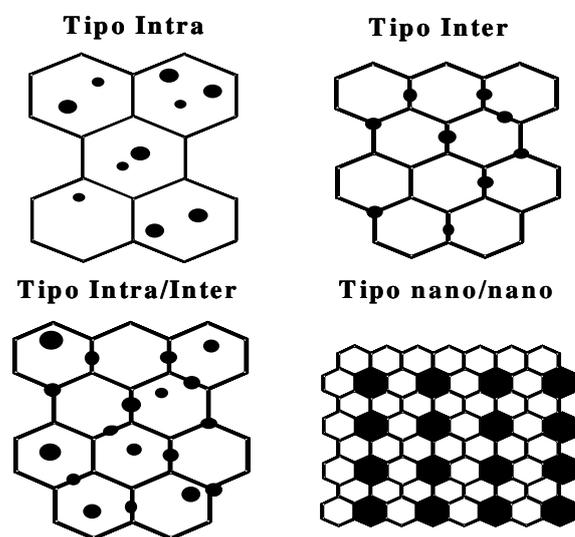


Figura 2.7 - Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões [ref.45-46 adaptada das referências 38-39].

Em sistemas nanocristalinos cerâmicos, o aumento de resistência mecânica e de tenacidade é significativo como, por exemplo, em sistemas de

alumina contendo 5%vol de partículas nanométricas de carbeto de silício [48-54]. Por esse sistema ter apresentado resultados interessantes, despertou um grande interesse existindo assim, muitos trabalhos publicados à respeito. São poucas as explicações a respeito dos mecanismos pelos quais a presença das partículas nanométricas causam uma melhora nas propriedades finais [55-60].

Outro fato importante a ser levado em consideração é a utilização de diferentes tipos de inclusões em compósitos com matriz de alumina, tais como, TiC, ZrO₂, NbC, Si₃N₄, que são encontrados no mercado, muitos dos quais com excelentes características. No entanto, na maioria dos casos, não se trata de inclusões de dimensões nanométricas e muitas vezes apresentam proporções acima de 5%vol[47,61-68].

O sistema de alumina com inclusões nanométricas de zircônia estudado no presente trabalho tem na sua coloração uma grande vantagem sobre os demais sistemas de compósitos existentes. A figura 2.8 (a) e (b) mostra esta diferença de coloração.

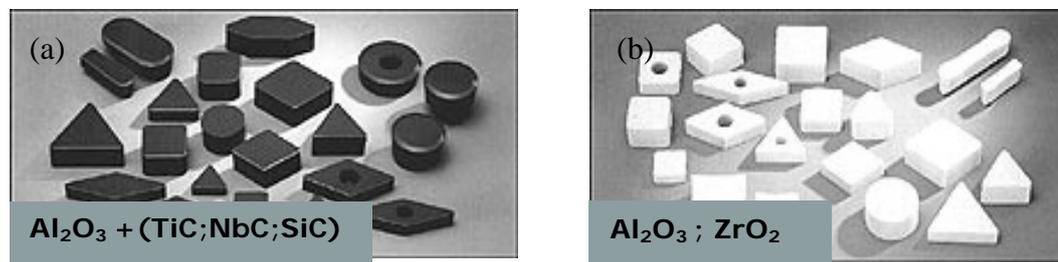


Figura 2.8 (a) e (b). Diferença de cor dos compósitos nanométricos.

2.3 - Métodos de obtenção de pós nanométricos

Embora existam vários métodos de obtenção de pós nanométricos, a maioria das técnicas pode ser englobada em três categorias [38-41]:

☞ **Síntese química:** usa muitas vezes reações simples para produzir um produto na forma de pó ultra-fino, por meio de manipulação da cinética da reação, favorecendo a nucleação de partículas ao invés do crescimento de grão. Um exemplo desta técnica é a produção de TiO₂ por meio da reação gasosa entre TiCl₄ e O₂ e/ou por meio da reação de TiCl₄ e H₂O líquido, utilizada pela indústria de pigmentação[38].

↪ **Síntese termofísica:** usa sólidos grosseiros como fonte, e com a aplicação de energia térmica e/ou mecânica, reduz o sólido a um pó fino, sem mudança química. Esta síntese é dominada pela técnica de condensação de fase gasosa, na qual um sólido é evaporado formando um vapor super saturado, que subseqüentemente condensa e sedimenta na forma de partículas de pequena escala, sendo que esse vapor pode ser obtido de várias maneiras. Um exemplo dessa técnica é a obtenção de alumina a partir da evaporação do alumínio em um ambiente oxidante[38-40].

↪ **Síntese mecânica:** em adição a síntese química e suas variantes a moagem é usada para criar pós cerâmicos ultra-finos por meio de moagem de pós grosseiros. Muitas vezes aglomerados nanocristalinos são produzidos durante a moagem de um ou mais precursores, os quais são repetitivamente fraturados e reunidos para criar uma estrutura fina que pode reagir *in situ* ou com um tratamento térmico posterior, para produzir um pó cerâmico com grãos finos. Um exemplo desse método é a obtenção de MoSi_2 nanocristalino através da moagem de molibdênio e silício [41].

Numerosas variantes desses processos vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos e como já esperado, essas técnicas apresentam vantagens e desvantagens em relação aos custos e benefícios de cada uma.

2.4 - Processamento de pós nanométricos

Seguindo o trabalho inicial realizado por Niihara e colaboradores[48], vários grupos de pesquisadores tentaram utilizar a mesma rota de processamento relatada no estudo, com inclusões de carbetos de silício [55-60]. Entretanto, devido ao limitado detalhamento dessa rota e da necessidade de estabelecer o custo efetivo para o processamento desses materiais, diferentes métodos de processamento foram estudados, tais como, utilização de organometálicos de zircônio, sol-gel, mistura mecânica de pós entre outros. Sendo que na maioria dos casos foi possível obter uma distribuição homogênea das inclusões nanométricas[48,69-71].

Decorrente da grande área superficial e do excesso de energia de superfície dos sistemas de pós ultra-finos, existe uma enorme susceptibilidade

destes para a formação de aglomerados durante o processamento. Deste modo, vários métodos vêm sendo estudados no intuito de minimizar a formação de aglomerados fortes ou mais criticamente de agregados. Além de dificultar a obtenção de uma distribuição homogênea das fases que formam os compósitos, já foi comprovado que a presença de aglomerados ou agregados que, ao não serem destruídos no processo de conformação, levam a uma densidade heterogênea do corpo a verde, o que provoca a formação de poros e defeitos no corpo cerâmico sinterizado. Esses compactos apresentam baixa resistência mecânica[72-73].

Basicamente três tipos de interação podem ocorrer entre as partículas nanométricas durante o processamento. Podem ser formados: os aglomerados fracos, aglomerados fortes e os agregados. Nos aglomerados fracos, as ligações são relativamente fracas e podem ser do tipo Van der Waals, eletrostática, magnética ou por capilaridade em presença de fase líquida[73]. Essas podem ser facilmente rompidas por ação mecânica e pela utilização de defloculantes. Já os aglomerados fortes, possuem alta resistência mecânica e são, como os aglomerados fracos, também unidos por ligações secundárias, porém, em virtude da elevada área superficial estas ligações estão presentes em grande densidade e para que ocorra a separação efetiva de suas partículas constituintes é necessária maior energia, como por exemplo, a ação de um defloculante associada com moagem. Para os agregados, geralmente as ligações entre as partículas são ligações químicas primárias formadas por reação química ou sinterização. Em pós nanométricos, a formação de agregados pode ocorrer em consequência de tratamentos térmicos destes pós, mesmo que a baixas temperaturas. Em suspensões aquosas, pós nanométricos, de alumina podem reagir superficialmente com a água formando hidróxilas que, após secagem resultam em ligações químicas primárias entre as partículas[48-50].

A Figura 2.9 mostra esquematicamente as diferenças dos pós aglomerados e agregados, e a presença de poros intra e inter aglomerados, sendo estes últimos sinificativamente maiores.

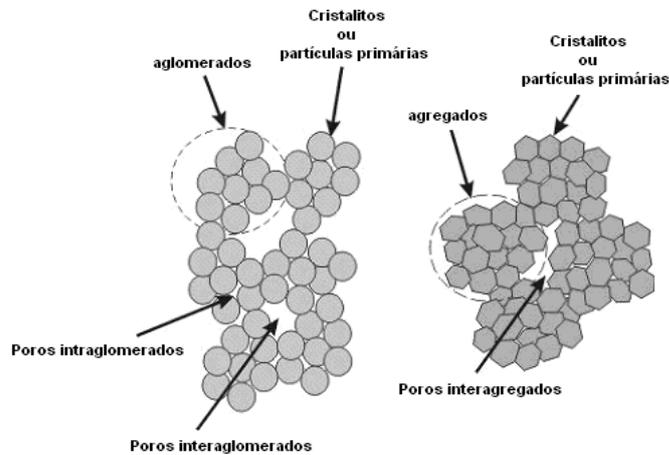


Figura 2.9. Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados[73-75].

Com intuito de evitar a formação de agregados durante o processamento, Sumita e colaboradores estudaram o efeito de vários defloculantes orgânicos na dispersão, empacotamento e sinterização de aluminas de alta pureza em meio aquoso. Foi determinado que o menor tamanho de grão após sinterização e as maiores densidades a verde foram obtidas utilizando o defloculante ácido 4-aminobenzóico (PABA). Estudos posteriores mostraram que a utilização de um meio não-aquoso, com um agente dispersante adequado, como por exemplo, etanol e PABA, leva à redução da formação de agregados, pois foi observado que pós de alumina contendo uma pequena quantidade de alumina de transição, quando processado em meio aquoso ácido, reage formando agregados, os quais não são eliminados nas etapas subseqüentes do processamento[74].

Por outro lado, além das dificuldades acima, na utilização de pós ultra-finos para a obtenção de nanocompósitos são acrescentados outros dois problemas: a dificuldade de dispersão homogênea das inclusões da segunda fase e o efeito deletério destas sobre os processos de densificação durante a sinterização[75,76]. A minimização destes efeitos foi conseguida quando se processou o pó cerâmico nanométrico em suspensão separadamente com o uso de PABA como defloculante em meio alcoólico, sendo esta suspensão misturada ao material da matriz durante o processo de moagem à úmido. Este

procedimento será adotado no presente estudo[77,78-79]. Tal sistemática visa propiciar um método barato, prático, eficaz e que possa realmente ser usado para a finalidade à qual se destina, podendo ser facilmente reproduzida por protéticos mesmo em laboratórios desprovidos de equipamentos rebuscados.

2.4.1- Sinterização

Vários métodos de obtenção de materiais nanoestruturados e de nanocompósitos envolvem a sinterização de corpos obtidos da compactação de pós ultra-finos. O uso de pós ultra-finos traz um conjunto de contribuições positivas para o processo de sinterização, mas também para o surgimento de diversas dificuldades de processamento[75-83].

Uma das vantagens na utilização de pós cerâmicos com partículas em dimensões nanométricas está na maior sinterabilidade apresentada pelos mesmos. Essa propriedade se deve à elevada força motriz para a sinterização, produzida pela alta área superficial específica, bem como à grande fração de átomos nos contornos de grão, que pode causar maior difusividade em comparação a materiais com partículas mais grosseiras (da ordem de microns), levando assim a uma diminuição na temperatura de sinterização desses materiais[74-81].

Estudos de sinterização de materiais com tamanho de partículas nanométricas têm mostrado uma diminuição da temperatura de sinterização. Um exemplo é o trabalho de Hahn e colaboradores que, estudando a sinterização de pós nanométricos de TiO_2 (12nm), Y_2O_3 (4nm) e ZrO_2 (8nm), encontraram temperaturas de sinterização mais baixas do que as temperaturas convencionais[81-84]. A sinterização do TiO_2 ocorreu a 1000°C , enquanto que o TiO_2 convencional necessita de temperaturas acima de 1400°C . Comportamento semelhante de queda na temperatura de sinterização foi observado para a Y_2O_3 e a ZrO_2 [84-85].

Apesar da comprovada diminuição da temperatura de sinterização dos pós nanométricos, a densificação desses pós é freqüentemente acompanhada de grande crescimento de grãos, fazendo com que os produtos obtidos não apresentem características nanocristalinas[43,73].

Uma das estratégias utilizadas para se conseguir pequenos tamanhos de grãos é por meio da adição de solutos ou partículas de uma segunda fase a uma cerâmica monofásica, que reduzam a mobilidade dos contornos de grãos[43,73,81]. Essa estratégia tem sido usada com sucesso, por muitos pesquisadores. Chaim e colaboradores adicionaram 4% em peso de óxidos trivalentes (Y, La, Bi) e óxidos tetravalente (Ce, Th) num pó de zircônia nanocristalina e verificaram que a Y_2O_3 , CeO_2 e ThO_2 inibem o crescimento de grãos durante a sinterização. Hahn e colaboradores adicionaram Y_2O_3 a um pó nanocristalino de TiO_2 para limitar o crescimento de grão. Uma parte do Y_2O_3 se dissolveu nas regiões dos contornos de grãos e outra parte reagiu com o TiO_2 formando uma segunda fase nos contornos de grãos. Esses dois efeitos limitaram o crescimento de grãos tanto que a Y_2O_3 sinterizada sem pressão atingiu 90% da densidade teórica do compósito (90%DT) com tamanho de grão de 50nm e a Y_2O_3 com adição de TiO_2 , sinterizadas nas mesmas condições, apresentaram tamanho de grão de 30nm, com densidade de 99%DT[84-87].

Outra possibilidade de controlar o crescimento de grãos durante a sinterização e também melhorar as propriedades mecânicas do material que se deseja sinterizar, é a adição de fases inertes (no sentido de não serem solúveis nem reagirem com o composto da fase principal). Neste caso encontram-se as inclusões de SiC e ZrO_2 em matriz de alumina[48-61].

Os mecanismos pelos quais a presença de inclusões leva à diminuição na taxa de densificação dos corpos cerâmicos não são muito bem conhecidos. Stearns e colaboradores propuseram duas razões possíveis para o caso do SiC em matriz de alumina[55]:

(a) a presença de partículas finas de SiC nos contornos de grão da alumina pode limitar a difusão dos átomos para os poros;

(b) a possível dificuldade em remover material da interface Al_2O_3/SiC , se a partícula inclusa estiver sobre o contorno de grão da matriz, poderá inibir o processo de densificação.

No caso de compósitos contendo inclusões micrométricas densas, a retração da matriz durante a sinterização, produz tensões ao redor das inclusões. Devido à distribuição aleatória das inclusões, existirão regiões entre

as inclusões mais próximas, em que ocorre interação entre as tensões associadas a diferentes inclusões. Essas regiões ficam sob compressão e, conseqüentemente terão um processo de densificação mais rápido, atingindo altas densidades, passando a restringir a densificação das outras regiões da microestrutura do material, as quais permanecem porosas. Uma maneira de minimizar ou mesmo eliminar esse problema é a utilização da sinterização sob pressão, que coloca todo o material sob condição de compressão, com tensões significativamente superiores àquelas produzidas pelas tensões entre inclusões. Assim, todo o material sinterizará mais rápido e uniforme[88,45].

Devido ao efeito prejudicial das inclusões sobre o processo de densificação, nanocompósitos de matriz de alumina vem sendo fabricado pela mistura de pós-ultrafinos com inclusões nanométricas, as quais são sinterizadas utilizando-se prensagem a quente, prensagem isostática a quente ou sinterização sem pressão em temperaturas elevadas seguida de prensagem isostática a quente (HIP)[43,47,48-54]. Ainda assim, a utilização da sinterização convencional é preferida com relação a todos os que utilizam a aplicação de pressão devido ao seu menor custo e praticidade[89-94].

A utilização de pequena quantidade (da ordem de algumas ppm) de MgO na alumina, é um dos exemplos mais conhecidos, no qual a densidade final é aumentada significativamente e ao mesmo tempo o crescimento de grão é controlado [85,78]. O importante papel do MgO vem do fato deste diminuir a mobilidade dos contornos de grão, aumentar a difusividade superficial e portanto, aumentar a mobilidade dos poros, a taxa de densificação pela promoção da difusão na rede cristalina e no contorno de grão e, por fim, diminuir a anisotropia dos contornos de grão e da energia superficial dos mesmos [78-79,85].

A adição de uma pequena quantidade de MgO tem se mostrado eficiente na sinterização de compósitos com matriz de alumina com inclusões nanométricas sinterizados sem a utilização de pressão. Exemplos desse efeito foram observados em compósitos de alumina-zircônia, e alumina-carbeto de silício, os quais apresentaram melhor densificação, menor tamanho de grão final e conseqüentemente, melhores valores nas propriedades mecânicas [86].

2.5 - Propriedades mecânicas dos nanocompósitos

A aplicação em larga escala de materiais cerâmicos estruturais tem sido limitada devido à baixa tenacidade* e grande sensibilidade a defeitos, introduzidos durante o processamento ou durante o uso. Na busca por soluções para esses problemas, diversas alternativas têm sido adotadas, sendo que uma delas é a adição de partículas nanométricas de uma segunda fase a uma matriz cerâmica, conforme proposto por Niihara[48], formando sistemas cerâmicos como Si₃N₄/SiC, mulita/SiC, Al₂O₃/SiC, MgO/SiC e outros. Esses materiais apresentam melhorias em suas propriedades mecânicas quando comparados aos mesmos sem reforço, devido a uma série de mecanismos associados à presença das partículas nanométricas. Dos diversos sistemas propostos, destaca-se o nanocompósito Al₂O₃/SiC, devido ao maior ganho nas propriedades mecânicas, como, por exemplo, um aumento de resistência à flexão de 350MPa para 1520MPa, e de 3,5MPa.m^{1/2} para 4.8 MPa.m^{1/2} na tenacidade, quando da adição de 5% em volume de partículas de SiC com tamanho de aproximadamente 200nm [49]. Os resultados apresentados acima geraram muita discussão entre os pesquisadores devido a sua baixa reprodutibilidade. Atualmente admite-se uma melhora nas propriedades da alumina quando acrescida destas inclusões, porém em níveis inferiores aos inicialmente propostos [55-59].

Explicações para esses resultados baseiam-se principalmente na presença de tensões residuais no material causadas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica da Al₂O₃ (8.810-6K⁻¹) e SiC (4.710-6K⁻¹)[60]. Essas tensões formadas durante o resfriamento do mesmo levam a mudança do modo de fratura do material de intergranular para transgranular e, conseqüentemente, a um aumento na tenacidade à fratura, já que a energia necessária para a propagação de uma trinca através dos grãos é maior do que através dos contornos do mesmo[58-60].

O aumento da resistência à flexão pode ser devido a diminuição do

*O termo consagrado em ciências biomédicas e muitas vezes utilizado para definir a baixa tenacidade das cerâmicas é “friável”, sendo o equivalente em engenharia o termo frágil.

tamanho de defeito crítico do material. Inclusões de nanopartículas de SiC reduzem o crescimento de grãos e impedem o crescimento exagerado dos grãos da matriz; além disso, defeitos de superfície neste material são facilmente eliminados por retífica e/ou polimento, visto que o mesmo não sofre arrancamento de grãos como no caso da alumina monolítica[47,55].

Investigações subseqüentes às de Niihara e colaboradores[55-59] não conseguiram, no entanto, reproduzir o mesmo nível de ganho nas propriedades mecânicas, embora exista um consenso positivo do efeito da adição de partículas de SiC na alumina. Além disso, outras explicações para os aumentos de propriedades mecânicas têm sido apresentadas. Zhao[56], mostra que o efeito da presença de tensões residuais de superfícies, formadas por operações de polimento como o principal mecanismo de reforço do material.

No caso de Alumina contendo inclusões nanométricas de Zircônia, vários trabalhos tem mostrado um ganho efetivo tanto em resistência mecânica à flexão como em tenacidade. Estudos recentes mostram que a adição de 5% em volume de ZrO_2 em Al_2O_3 foi capaz de elevar em cerca de 150MPa a resistência mecânica à flexão deste material, atingindo entre 450MPa e 1GPa de resistência mecânica quando submetidos à flexão em 3 pontos sob a ótica dos ensaios de engenharia[61,77,45].

A falta de um maior consenso relacionado ao fortalecimento e mecanismo de reforço atuantes nos nanocompósitos tem mobilizado diversos grupos de pesquisa focando o estudo desses materiais, o que propiciou melhorias em outras propriedades como mostrado recentemente no que concerne a resistência ao desgaste[94,95].

2.5.1-Mecanismos de reforço nos nanocompósitos

Devido às interessantes propriedades apresentadas pelos nanocompósitos, uma série de mecanismos de reforço e tenacificação vêm sendo propostos, para explicar o efeito da adição das partículas nanométricas de SiC na matriz de alumina. Esses mecanismos baseiam-se principalmente na presença de tensões residuais no material causadas pela diferença entre os

coeficientes de expansão térmica da Al_2O_3 e do SiC [52-60]. Entretanto, nenhum desses mecanismos tem total aceitação.

Os mecanismos de tenacificação dos nanocompósitos podem ser dividido em três grupos: mecanismo-c, mecanismo-K e mecanismo de contorno de grão, os quais serão apresentados a seguir [107-110]:

Mecanismo-c é aquele no qual tamanho crítico dos defeitos é reduzido. A adição de partículas nanométricas leva ao refinamento do tamanho de grãos da matriz acarretando redução do tamanho crítico dos defeito melhorando a resistência mecânica do material. Este achado está em acordo com o efeito *Hall-Petch*.

Os trabalhos de Hall & Petch, citados na referência 96, relacionam o ganho de resistência mecânica e de dureza com a diminuição do tamanho dos grãos do material[96].

Na expressão de Hall-Petch, a resistência à fratura, σ_f , depende fortemente, entre outros fatores, do tamanho de grãos, d , dada por:

$$\sigma_f(d) = \sigma_o + k_1 \times d^{-1/2} \quad (2.1)$$

onde σ_o é a tensão necessária à fratura de corpos com grãos extremamente grandes desconsiderando a contribuição de discordâncias [96-97] e k_1 é uma constante relacionada com a textura dos cristais e a concentração de solutos.

Vários modelos foram elaborados para interpretar a equação (2.1), todos baseados na teoria de discordâncias [99]. Estes modelos podem ser divididos em três categorias:

- ↪ Empilhamento de discordâncias, onde a deformação de um cristal inicia-se após um valor de tensão crítico na ponta da pilha de discordância [99].
- ↪ Encruamento, onde é considerada uma relação linear entre a tensão de escoamento e a raiz quadrada da densidade de discordâncias [99].
- ↪ Teorias baseadas em propriedades intrínsecas da interface dos contornos de grão, onde estes funcionam como pontos de eliminação de discordâncias [99].

Segundo Zhao e Jiang a equação (2.1) é válida para o intervalo de tamanho de grãos variando de 10 μm a 100 nm, acima deste intervalo o expoente (-1/2) pode ser desprezado e abaixo dele são necessárias correções que considerem a influência do tamanho de grãos, de alguns nanômetros, na ordem da estrutura cristalina e conseqüentemente na temperatura de fusão. Entretanto, o intervalo proposto deve ser considerado como um guia, pois para cada sistema estudado o intervalo é diferente[100].

É possível estimar o tamanho crítico para o qual a equação (2.1) é válida, no entanto, abaixo do tamanho crítico o empilhamento de discordâncias passa a fragilizar o material [101]. Embora o mecanismo de fluxo viscoso não tenha sido totalmente detalhado, a transição do mecanismo de empilhamento para o de fluxo está associado ao aumento do número de junções triplas ao longo do volume [101]. A perda de resistência à fratura e de dureza com a diminuição do tamanho de grão é conhecida como Efeito Hall-Petch Invertido, além do empilhamento de discordâncias, fluxo viscoso e do número de junções triplas, é notado que a porção cristalina dos grãos ao invés de se deformar escorrega sobre os contornos de grão [102-103].

O mecanismo-K está relacionado ao comportamento da curva R, deflexão de trincas e desvios (encurvamento) de trincas (crack bowing) durante a propagação de trincas. Ohji e colaboradores [104] propuseram que o mecanismo de ponte ("bridging") ocorre para inclusões de SiC resultando no reforço do material. A Figura. 2.1 (a) apresenta um esquema das tensões internas ao redor das partículas de SiC, causadas pelo seu menor coeficiente de expansão térmica com relação ao da matriz, durante o resfriamento, e da propagação da trinca. As partículas intergranulares ligam fortemente as interfaces matriz/matriz suprimindo a propagação da trinca no contorno dos grãos, e as tensões tangenciais ao redor das partículas intragranulares, a qual é maior do que aquela ao redor das partículas intergranular, induz a propagação da trinca no interior dos grãos, o que leva a uma tenacificação pelo mecanismo de ponte. Deflexão de trinca e "crack bowing" estão relacionadas com as interações da ponta da trinca com as partículas de segunda fase e dependem das diferenças nas propriedades termoelásticas da matriz e das

inclusões. A Figura. 2.10 (b) mostra a interação da trinca com as partículas de SiC.

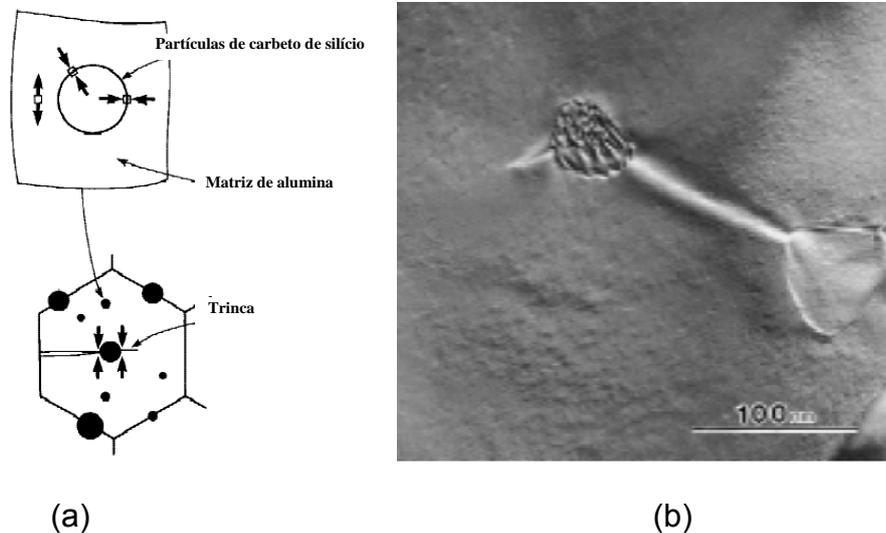


Figura. 2.10 (a) Esquema das tensões internas ao redor das partículas de SiC e da propagação da trinca (b) Interação da trinca com a partícula de carbeto de silício [46, adaptado da referência 104].

Outro mecanismo denominado por Choi e Awaji [105], como modelo de discordâncias, está associado ao baixo coeficiente de expansão térmica do SiC. Esse mecanismo vem reforçar a teoria apresentada por Niihara [49-51] da formação de sub-grãos no interior dos grãos da matriz de alumina. Após estudar as tensões geradas pela presença das partículas de carbeto de silício na matriz de alumina, Choi [105] propôs que durante o resfriamento a tensão gerada pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre a matriz de alumina e as inclusões de carbeto de silício são responsáveis por produzir uma estrutura de discordância, a qual após tratamento térmico se torna ordenada, conforme a figura 2.11(a) e (b), formando um conjunto de sub-grãos entre as partículas de SiC, como apresentado na figura 2.11 (c).

Estes sub-grãos causam um refino efetivo na microestrutura, pois podem também atuar como nucleadores de microtrincas, ou seja, de falhas de Griffith [106-107], menores que aquelas que seriam nucleadas nos contornos dos grãos, resultando em aumento da resistência mecânica e maior tenacidade, devido ao consumo de energia de fratura causado pelo microtrincamento [99].

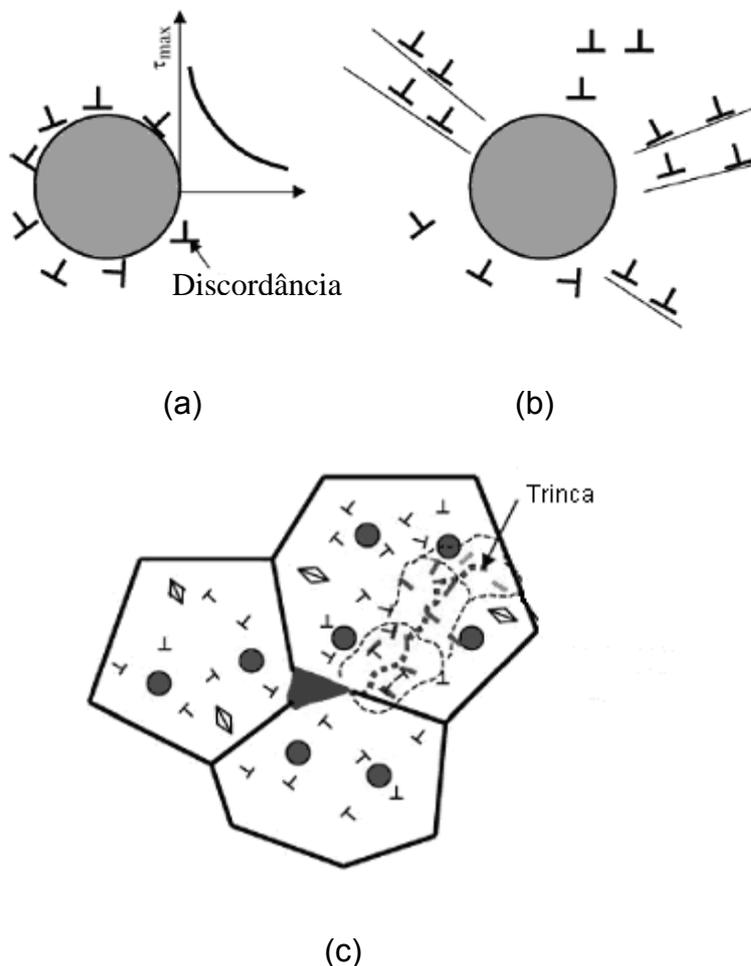


Figura. 2.11. Representação esquemática das (a) Discordâncias após sinterização, (b) após tratamento térmico e (c) formação de um conjunto de sub-grãos entre as partículas de SiC [57, adaptada com permissão da referência 46].

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Matérias primas

Para realizar do estudo foram utilizados as seguintes matérias primas:

→ Zircônia (ZrO_2) monoclinica nanométrica - Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (MA-USA).

→ Alumina comercial (AKP-53 - Sumitomo Chemical, Japão)

- Cloreto de Magnésio Hexahidratado na forma de solução, ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Synth MA-USA)
- Ácido 4-aminobenzóico, PABA (Synth MA-USA)
- Ácido Oléico (Synth MA-USA)
- Ácido Acético (Synth MA-USA)

3.2- Procedimento Experimental

O objetivo do projeto é a caracterização das propriedades dos nanocompósitos de matriz de alumina com inclusões nanométricas de zircônia para sua utilização como infra-estrutura de próteses odontológicas *metal free*. Para tanto, foram utilizados métodos de produção dos nanocompósitos já definidos em estudos anteriores que, enquanto métodos, não apresentam restrições para tal aplicação[45,77-79].

Foi utilizada uma alumina alfa comercial, ultra-fina, com tamanho médio de partículas em torno de 0,25 micrômetros, área superficial específica de 13,6 m^2/g e pureza de 99,995% (dados fornecidos pelo fabricante: AKP-53, Sumitomo Chemical Co, Japão). A zircônia usada será também comercial com 99,5% de pureza (Nanoarmor inc-MA-USA).

Para a determinação das características do pó de ZrO_2 foram utilizadas diversas técnicas de caracterização: difração de raios-X, seguida da utilização da relação de SCHERRER e programas computacionais (MS-EXCEL) para a análise do tamanho de cristalitos, determinação da área superficial específica pelo método BET de adsorção de gás e microscopia eletrônica de varredura.

O processamento dos pós precursores envolve uma etapa de desaglomeração com o objetivo de obter partículas nanométricas dispersas. Essa etapa é essencial devido à tendência natural que estes pós tem de se aglomerarem. O método de desaglomeração utiliza moinho de bolas com os pós em suspensão de álcool etílico, 0,2% 0,5% de PABA como defloculante para a alumina e para a zircônia respectivamente. Numa primeira etapa os pós de alumina e zircônia foram processados separadamente por 12h e, em seguida a suspensão de ZrO_2 foi adicionada gota à gota com a suspensão de

alumina em meio alcoólico sob constante agitação até que se obtesse 5% em volume de inclusões conforme cálculos pré determinados. Após 10h em moinho de bolas, foi adicionada à suspensão resultante 0,5% de ácido oléico como lubrificante e misturado por mais 2h. As figuras 3.1 e 3.2 mostram os frascos de moagem em separado para a alumina (frasco maior) e para a zircônia (frasco menor) além da seringa graduada usada no gotejamento da suspensão de zircônia.

A secagem da suspensão alcoolica obtida foi feita por meio de jato de ar perpendicular à entrada do frasco para que se evitasse contaminações provenientes do ar comprimido (partículas metálicas, óleo dos compressores e orgânicos diversos). As figuras 3.3 e 3.4 mostram o equipamento de secagem montado de forma que o jato de ar permaneça perpendicular à entrada dos frascos.

A etapa de conformação por prensagem seguiu um procedimento padrão de prensagem uniaxial de aproximadamente 50 MPa, seguida de prensagem isostática à 200 MPa.

A sinterização das amostras foi feita ao ar seguindo rotas pré-determinadas em estudos anteriores conduzidos pelo grupo[45-46,78-79].

As amostras para ensaios mecânicos foram conformadas na forma de barrinhas e pastilhas com dimensões pré-estabelecidas e as sinterizações sem pressão foram realizadas ao ar, sendo que o forno utilizado foi do fabricante LINN modelo HT 1800.

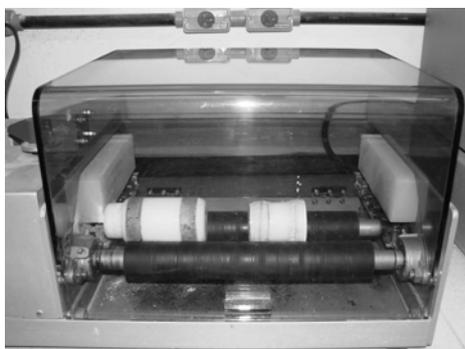


Figura 3.1: Detalhe dos dois frascos de moagem. O maior contendo Al_2O_3 e o menor contendo ZrO_2 .



Figura 3.2: Frascos com as suspensões no momento da mistura por gotejamento com auxílio de uma seringa graduada.



Figura 3.3- Detalhe da secagem do material



Figura 3.4: Detalhe da secagem mostrando o fluxo de ar perpendicular à entrada do frasco de secagem.

A caracterização física e microestrutural foi realizada tanto nas etapas de preparação das suspensões e de processamento e também após a obtenção final dos nanocompósitos. As técnicas listadas abaixo foram usadas:

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): que permitiu o acompanhamento da evolução microestrutural associada aos processos utilizados, com limitação de resolução para detalhes com dimensões de algumas dezenas de nanômetros, dependendo da composição e das possibilidades de preparação das amostras;
- Medidas de densidade aparente: das amostras sinterizadas, por meio do método de Arquimedes;
- Para os corpos-de-prova adequados foram realizados ensaios de resistência à flexão em 3 pontos, estabilidade química, biocompatibilidade, e tração diametral, tudo em concordância estreita com a norma ISO 6872-97[31].

3.2.1- Medida do tamanho de cristalito

Os ensaios de difração de raios X foram realizados em um difratômetro Siemens modelo 5100 com radiação $K\alpha_{(Cu)}$, operando com tensão de 40KV e corrente de 40mA. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 0,33 graus/minuto, variando 2θ de 20° a 50° .

A medida do tamanho de cristalitos foi feita pelo método do alargamento dos picos de difração, utilizando a fórmula de Scherrer (3.1). Um padrão de silício foi utilizado para corrigir o alargamento do pico devido à fatores relacionados ao equipamento.

A fórmula de Scherrer é dada por:

$$t = K \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.1)$$

onde:

t: é a espessura do cristal;

θ_B : é o ângulo de Bragg;

B: é o alargamento do pico medido a uma intensidade igual à metade da máxima intensidade.

λ : comprimento de onda

K: é uma constante que pode variar de 0,5 a 2,0 dependendo do ajuste da largura integral utilizada e do tamanho dos cristalitos, que depende da distribuição, forma e simetria do cristalito. Scherrer considera K sendo igual a 0,9.

A fórmula de Scherrer é utilizada para estimar o tamanho de cristalitos muito pequenos a partir da medida da largura dos picos de difração (sendo válida para tamanho de partículas inferiores a 100nm). O tamanho de cristalito é definido como o tamanho dos microdomínios que difratam em fase. A difração é sensível a essas unidades e não ao tamanho de partícula. Uma partícula, mesmo parecendo um cristal perfeito, pode ser composta por vários cristalitos. O alargamento B refere-se ao alargamento extra ou alargamento devido ao tamanho de cristalitos somente. Em outras palavras, B é essencialmente zero quando o tamanho de cristalitos excede 1000Å [108].

3.2.2- Medida da área específica superficial

As medidas de área específica superficial foram realizadas por meio do método de adsorção física de gás, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Para a realização desses ensaios foram utilizados um medidor de área específica superficial BET, GEMINI - 2370, marca Micromeritics[109].

A partir dos resultados de área superficial específica foram calculados os valores de tamanho médio de partícula utilizando a fórmula abaixo:

$$P = \frac{6}{A\rho} \quad (3.2)$$

onde:

P: tamanho médio de partícula;

A: área específica superficial;

ρ : densidade do pó.

3.2.3- Determinação da distribuição de tamanho de aglomerados

Estas medidas foram feitas para verificar a evolução da diminuição do tamanho de partículas e a formação de aglomerados. As medidas de distribuição de tamanho de aglomerados foram realizadas utilizando um equipamento HORIBA modelo Capa-700, por apresentar boa precisão na faixa de 0,1 μ m. Esse equipamento utiliza o método de sedimentação de partículas em uma fase líquida associado a um processo de medida ótica através de transmissão de luz. Nesse método, a equação de Stokes é combinada com a relação proporcional entre a absorção da luz e concentração de partículas[46,73,77].

3.3- Preparação dos corpos-de-prova

3.3.1-Preparação das misturas de pós

Visando a obtenção de pós livres de aglomerados o pó de alumina pura e o pó nanométrico de ZrO₂ foram submetidos a uma etapa de desaglomeração em moinho de bolas convencional na técnica acima descrita que utiliza o processo dinâmico e mistura das suspensões. Com base na literatura e em trabalhos realizados no mesmo laboratório e em condições similares, a desaglomeração da alumina foi feita em meio alcoólico num frasco de polipropileno (Nalgene), com bolas de zircônia (5 mm), a relação bolas/material foi de 2:1, por 14 horas[45,77,79]. Foi utilizado como dispersante 0,2% em peso de PABA (ácido 4-aminobenzóico), como lubrificante 0,5% em peso de ácido oléico. Com o intuito de melhorar a sinterabilidade e minimizar o crescimento de grãos foi adicionado 100ppm de óxido de magnésio na forma de cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O) da marca Synth à alumina sem adição de inclusões[46].

Para garantir a boa dispersão das partículas de zircônia na matriz de alumina, foi necessária a desaglomeração prévia do pó, a qual foi feita em meio alcoólico, utilizando moinho de bolas convencional, com relação bolas/material de 5:1 em frasco de polipropileno (Nalgene) e bolas de zircônia (5 mm) durante

12 horas. Foi usado como dispersante 0,5% em peso de PABA (ácido 4-aminobenzóico). Após desaglomeração o pó de zircônia foi mantido sob agitação em suspensão com concentração conhecida. A mistura subsequente da suspensão contendo inclusões nanométricas com a alumina foi realizada por gotejamento contínuo da suspensão de ZrO_2 e mistura em moinho de bolas convencional. A relação bolas/material foi de 2:1 em frasco de polipropileno (Nalgene) e bolas de zircônia (5 mm de diâmetro), por mais 10 horas. Ao final do processo foi adicionado como lubrificante 0,5% em peso de ácido oléico misturado por mais 2h. Do início ao final do processo foram decorridas 24h[45,77-79].

As condições de carregamento do moinho utilizadas foram: 55% do volume preenchido com bolas de moagem, o material a ser moído e o álcool etílico. A velocidade crítica do moinho foi calculada segundo a relação:

$$V_c = \frac{423}{(D - d)^{1/2}} \quad (3.3)$$

onde V_c é a velocidade de rotação do moinho, dada em rpm, D é o diâmetro interno do frasco e d é o diâmetro do meio de moagem. Foi utilizada uma velocidade de rotação de aproximadamente 60% de V_c .

Para evitar a segregação dos pós e das inclusões, em todos os casos, a quantidade adicionada de álcool foi tal que ao final do processo de desaglomeração e mistura, o material resultante apresentava característica de pasta. A secagem dos pós foi realizada ainda no interior do moinho de bolas sob agitação, em temperatura próxima da ambiente, com auxílio de fluxo de ar perpendicular à abertura do frasco de moagem, para evitar contaminações provenientes do sistema de ar comprimido e a segregação dos pós e das inclusões.

Após a secagem, os pós foram peneirados em peneira de nylon malha 80, para homogeneização dos tamanhos dos aglomerados fracos de pós formados na secagem[45-46,78-79,72].

3.3.2-Conformação dos corpos de prova para ensaios mecânicos

Com a mistura obtida conforme descrita acima, foram preparados corpos de prova em formatos prismáticos de aproximadamente 25mm de comprimento, 5mm de largura e 2mm de espessura e também de pastilhas em forma de disco, com 6mm de diâmetro e 3mm de espessura (norma ISO 6872/97). O primeiro foi utilizado no ensaio de resistência à flexão e o segundo no ensaio de tração diametral. Nos dois casos foi aplicada prensagem uniaxial, com pressão de 50 MPa, seguida de prensagem isostática, com 200 MPa[31].

3.3.3-Produção das amostras para ensaio de biocompatibilidade

A produção de amostras para ensaio de biocompatibilidade seguiu um procedimento ligeiramente diferente daquele utilizado para os corpos de prova para ensaios mecânicos. Tal metodologia, também desenvolvida pelo grupo, foi adotada principalmente em virtude da necessidade de amostras com pequenas dimensões e formatos individualizados e diferenciados entre aquelas destinadas ao tecido ósseo e ao tecido subconjuntivo de cada um dos animais[110,111].

Na preparação das amostras a serem utilizados nos ensaios de biocompatibilidade as matérias primas foram moídas por 24hs em moinho de bolas juntamente com 1% w/w do defloculante poliacrilato de amônia e do ligante poli-vinil-alcool em meio aquoso. Paralelamente, foi preparada uma placa de gesso com dimensões de 0,1x0,1x0,05m. Após secagem em estufa, foi depositada na mesma, a suspensão previamente preparada. Por efeito de capilaridade, a água contida na solução foi sugada pela placa de gesso, resultando em uma placa úmida e malheável do material de interesse. Com o auxílio de uma lâmina de bisturi, a película foi cortada de acordo com os formatos e dimensões desejados. Estas amostras foram secas e armazenadas em estufa aguardando a fase subsequente de eliminação dos orgânicos[110,111].

3.3.4-Eliminação dos Orgânicos

Após a conformação, a etapa que precede a sinterização é a de eliminação dos componentes orgânicos que foram adicionados durante o preparo dos pós e conformação das amostras. Nesta fase os corpos de prova conformados são submetidos a um tratamento térmico em mufla numa temperatura de 500°C com taxa de aquecimento de 20°C/min ao ar por 2h. A temperatura de 500°C é suficiente para a eliminação dos aditivos orgânicos presentes[77-79,45-46].

3.3.5- Caracterização dos corpos-de-prova a verde

Os corpos de prova conformados em pastilhas e as amostras destinadas ao ensaio de biocompatibilidade no tecido subconjuntivo foram caracterizados por meio de medidas de densidade a verde realizadas geometricamente, utilizando-se a equação abaixo:

$$\delta = \frac{m}{V} \quad (3.4)$$

onde:

m: é a massa do corpo-de-prova em gramas

V: é o volume do corpo-de-prova em cm³ obtido a partir da medida das dimensões deste.

A densidade a verde assim determinada, é dada em g/cm³. No entanto, devido às grandes diferenças de densidade real, da parte sólida, entre as amostras de diferentes composições, é mais conveniente, para efeito de comparação, que as densidades sejam expressas em termos de porcentagem da densidade teórica (%DT):

$$\%DT = \frac{\delta}{\delta_t} . 100 \quad (3.5)$$

onde:

%DT: porcentagem da densidade teórica;

δ : densidade a verde;

$$\delta t: \text{densidade teórica } \left(\frac{1}{\delta t} = \frac{X_A}{\rho_A} + \frac{X_B}{\rho_B} \right), \quad (3.6)$$

X_A e X_B , são as porcentagens do material sólido A e B, respectivamente.

3.3.6-Sinterização dos corpos de prova

No trabalho atual foi adotado uma metodologia para sinterização já utilizada pelo grupo em estudos anteriores de sinterização de pós de alumina ultra-fina, uma vez que a matriz de alumina é a mesma e a porcentagem de inclusões é baixa. Nos estudos precedentes, notou-se que um patamar isotérmico na temperatura de 1050°C e a adição de 100ppm de MgO (na forma de solução de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) propiciava uma melhor densificação da alumina, um refino de grão mais efetivo e principalmente uma homogeneidade no tamanho final de grão[86,78-79,93].

De acordo com os trabalhos anteriores citados, a temperatura de sinterização foi determinada através de estudos de sinterização. De acordo com estes ensaios, descritos nos próximos itens, a sinterização destes corpos de prova foi efetuada ao ar em temperatura de 1500°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min. e patamar isotérmico a 1050°C por 1 h, num forno da marca LINN modelo HT 1800, com elemento resistivo de dissiliceto de molibidênio (Super-Kanthal), com controle de temperatura feito através de um termopar Pt/Pt-Rh (tipo B).

3.4-Ensaio de Caracterização dos corpos de prova sinterizados

Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados pela determinação da densidade aparente (pelo método baseado no princípio de Arquimedes) e pela caracterização microestrutural por meio de microscopia eletrônica de varredura, tanto de superfície de fratura como de superfícies polidas.

Concomitantemente, efetuou-se também ensaios que permitissem caracterizar o compósito em estudo para aplicação específica na produção de infra-estruturas de próteses odontológicas de cerâmica pura. Para tal, o material foi submetido ao ensaio de biocompatibilidade, resistência à flexão, estabilidade química preconizados na norma ISO 6876/97 e ao ensaio de

tração diametral descrito em inúmeros estudos para este tipo de material[112-113,31,33-35,114].

3.4.1-Densidade Aparente

Medidas de densidade aparente (DA) dos corpos-de-prova sinterizados, foram obtidas por metodologia baseada na relação de Archimedes[41] utilizando a seguinte relação:

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_l \quad (3.7)$$

onde:

Ms: é o peso seco da amostra;

Mu: é o peso da amostra após ela ter permanecido imersa em água durante 24 horas;

Mi: é o peso da amostra imersa em água;

ρ_l : é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida.

As medidas dos pesos seco, imerso e úmido foram feitas numa balança analítica com precisão de $\pm 0,0001g$. Os resultados de densidade aparente, da mesma forma que a descrita na seção anterior, foram calculados em termos de porcentagem da densidade teórica (%DT).

3.4.2-Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural foi realizada em superfícies polidas e de fratura. Para as superfícies polidas os corpos-de-prova foram cortados diametralmente com disco diamantado, embutidos em resina epóxi e desbastadas com lixas de carbeto de silício, em granulometrias decrescentes de 240 a 600 mesh. O polimento foi feito com pasta de diamante com diâmetro médio de partículas decrescentes de 9, 6, 3 e 1 μm , em uma politriz automática da marca Buheler modelo Minimet. Posteriormente estas amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 1500°C para evidenciar os contornos de grãos.

Para a observação no MEV, as amostras polidas, foram recobertas com uma fina camada de ouro, depositada por meio de uma evaporadora marca Balzers, modelo SCD-004 e observadas em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, marca PHILIPS, modelo XL30-FEG.

Micrografias de secção de fratura também foram observadas para se tentar determinar o modo de propagação da trinca. Para a obtenção das superfícies de fratura, foi feito um pequeno corte com disco diamantado nas amostras, a partir do qual foi introduzida uma ponta metálica e realizada a fratura[77,78-79,45-46].

3.4.3-Ensaio de Biocompatibilidade *in vivo*

No ensaio de biocompatibilidade *in vivo* é avaliada a reação que um organismo vivo tem quando seus tecidos são colocados em contato direto com determinado material. Para que os biomateriais possam entrar em contato com o corpo humano ou animal, a curto ou longo prazo é necessário que apresentem certas características, de modo a não serem prejudiciais ao organismo em questão [117,110,115,116].

As amostras produzidas para este ensaio foram implantadas em 30 ratos machos (*Rattus norvegicus, albinus, Holtzman*) provenientes do Biotério Central da FOAr-UNESP, com peso corporal em torno de 120g, os quais alimentados com ração granulada e água *ad-libitum* foram mantidos em gaiolas individuais. Estes foram divididos em 5 grupos que receberam implantes do compósito no tecido subconjuntivo da região dorsal e em tecido ósseo na face lateral da tíbia direita. Assim, os grupos numerados respectivamente de 1 a 5 permaneceram com os implantes nos períodos de 7, 14, 21, 35 e 60 dias, respectivamente.

No procedimento de implante, os animais foram anestesiados com injeção intramuscular de Francotar (Quetamina base) e Virbaxyl 2% (Cloridrato de Xilazina) – Vibac do Brasil, na dosagem de 0,08ml e 0,04ml por 100g de peso corporal, respectivamente. Todos os corpos-de-prova foram previamente esterilizados em estufa à 180° C por 2 horas.

Procedimentos Cirúrgicos para os implantes dos corpos-de-prova.

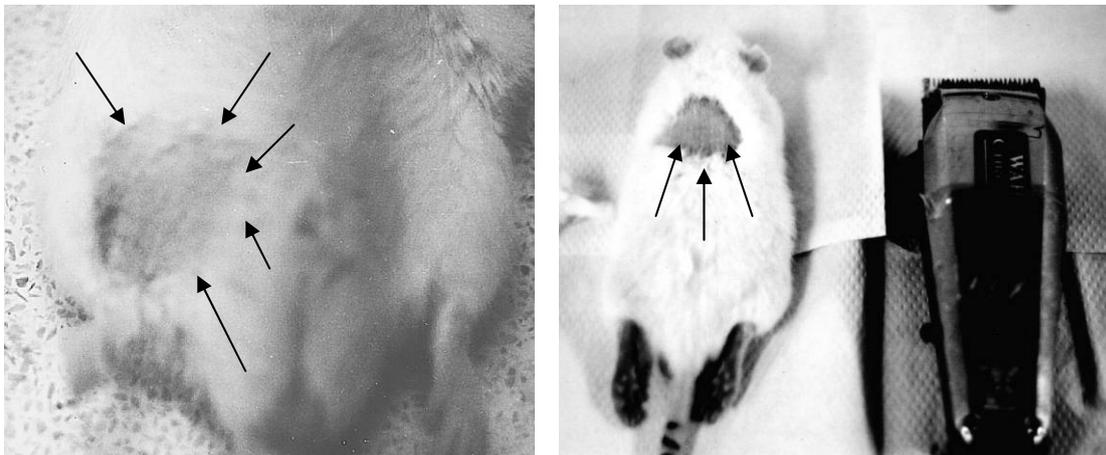
➤ No tecido conjuntivo

Na região dorsal do animal, foi realizada a tricotomia e em seguida, anti-sepsia com álcool 70%. O local pode ser identificado na figura 3.5(a). Com um

bisturi contendo uma lâmina nº 11 estéril, foi feita uma incisão longitudinal em torno de 1,5cm de comprimento, as bordas da ferida foram afastadas para a introdução do implante, depois unidas e suturadas com fio de sutura reabsorvível Vicryl (Poligalactina 910, Johnson & Johnson).

➤ No osso da tíbia

Na região superior lateral da tíbia, local do implante, foi efetuadas a tricotomia e a anti-sepsia com álcool 70%. O local pode ser identificado na figura 3.5(b). Com um bisturi contendo uma lâmina nº 11 esterilizada, foi realizada uma incisão em torno de 1,0cm de comprimento, e com a divulsão dos tecidos à superfície óssea ficou exposta.



Figuras 3.5 (a) e (b): Tricotomia nos locais de implante(setas). Em (a) na tíbia e em (b) na região dorsal dos animais, no detalhe o equipamento usado.

Com o auxílio de uma broca esférica de uso odontológico restrito nº 1/2 em rotação máxima de 30.000 rpm, previamente esterilizada e irrigada com soro fisiológico para evitar aquecimento. Foi feita uma cavidade com diâmetro e profundidades semelhantes ao corpo de prova, posteriormente implantado neste local. Em seguida, os tecidos foram rebatidos e suturados com fio de sutura Vicryl (Poligalactina 910, Johnson & Johnson).

Conforme o tempo de implante de cada grupo foi sendo alcançado, e seguindo todos os protocolos de bioética nacionais e internacionais*, o animal foi sacrificado por sobredosagem anestésica e as regiões dos implantes foram removidas e fixadas em solução de Bouin para depois serem processadas laboratorialmente, inclusão em parafina, coloração pelos corantes de

hematoxilina e eosina e pelo tricrômico de Masson, com a finalidade de se verificar as alterações teciduais locais[117-120, 111,116].

No presente estudo foi feita uma análise qualitativa observando-se a presença de exudato (pús), células inflamatórias e clásticas, neoformação de fibras colágenas, além de formação de tecido ósseo na tíbia.

Os procedimentos acima descritos tem como base trabalhos anteriores conduzidos pelo grupo e também outros encontrados na literatura[91-94].

3.4.4-Determinação da resistência à flexão (3 pontos)

Existem vários tipos de ensaios para avaliar a resistência mecânica em materiais cerâmicos como: flexão a três pontos, flexão a quatro pontos, compressão uniaxial, tração uniaxial, tração diametral entre outros. Um fato importante e constantemente negligenciado em uma série de estudos na área odontológica é que as medidas dos valores de resistência mecânica são dependentes do tipo do teste empregado, da distribuição de defeitos no volume do material, de defeitos superficiais críticos e da distribuição de tensão no corpo de prova. Normalmente os ensaios de flexão a três pontos e o de compressão uniaxial são os mais utilizados, entretanto, em função da aplicação específica, os demais podem ser recomendados.

O ensaio de flexão é o mais empregado na caracterização de materiais cerâmicos. Frequentemente os corpos de prova são barras retangulares com os cantos arredondados ou chanfrados. Pode-se usar ensaio de flexão a três

**Conselho Nacional de Saúde-Resolução CNS 196/96 Bioética, 4:15-25, 1999.*

quatro pontos, sobre duas linhas equidistantes da barra, estabelecendo entre eles uma região em que a carga é máxima. Para a caracterização mecânica dos corpos de prova deste trabalho, foi utilizado o ensaio de flexão a três pontos. Nos ensaios de flexão a maior dificuldade é quanto à obtenção e preparação dos corpos de prova, pois qualquer defeito superficial de fabricação pode comprometer a confiabilidade do ensaio. Em ensaios de engenharia, a norma ASTM C 1161–94 estabelece condições dimensionais, de velocidade de ensaio e de acabamento para os corpos de prova. De acordo com esta norma,

as amostras podem ser desbastadas com lixas de diamante, em granulometrias decrescentes de 45, 9 e 6, 3 e 1 μ m gerando superfícies muito polidas com tamanhos de defeito mínimos. A velocidade de acionamento da máquina é de 0,2mm/min, com célula de carga de 500Kgf, utilizando-se de corpos de prova com dimensões de 25mm de comprimento, 5mm de largura e 2mm de espessura [31-32,46].

Já a norma odontológica preconiza para a realização dos ensaios de resistência a flexão em três pontos, que os corpos-de-prova sejam usinados industrialmente e posteriormente polidos com lixas de diamante, em granulometrias decrescentes de 45 e 15 μ m. Esta usinagem e polimento foram feitos em todas os corpos de prova prismáticos. Nenhum tipo de chanfrado ou arredondamento de cantos é citado na norma em questão (ISO 6872/97), e também em trabalhos similares, e por esse motivo não foram efetuados, bem como polimentos em granulometria menores que as especificadas[31,34,114].

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados em um equipamento de ensaios universal MTS 810 (Material Test System – EUA), gerenciado por programa Test Star II (IBM – EUA) pertencente ao departamento de materiais odontológicos e prótese da FOAr-UNESP, especialmente programado, ajustado e calibrado para este tipo de ensaio. A Figura 3.6 representa esquematicamente o sistema utilizado para o ensaio de flexão a três pontos.

A tensão de ruptura pode ser calculada por meio da equação (3.8), sendo que a velocidade de ensaio foi de 0,5mm/min e a distância entre os apoios fixada em 20mm[31,34,117].

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.8)$$

onde:

σ : é a resistência a flexão do material em MPa;

P: é a carga aplicada em Kgf,

L é a distância entre os pontos de apoio (mm);

b: é a espessura individualizada de cada corpo de prova (mm):

h: altura dos corpos-de-prova retangulares (mm).

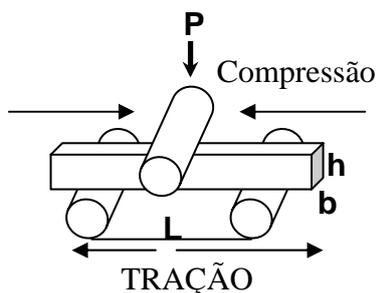


Figura. 3.6. Sistema utilizado para os ensaios de flexão a três pontos.

3.4.5-Ensaio de Resistência à corrosão

Este ensaio tem como finalidade simular a ação do meio bucal (com PH ácido na faixa entre 2 e 3,5) no material ensaiado.

Segundo o procedimento descrito na literatura[31], foram utilizados 10 corpos de prova com as dimensões e polimentos já descritos e área superficial calculada individualmente para cada uma. Estas barras foram secas em estufa à 150°C durante 4h e pesadas numa balança com precisão de 0,1mg. Então, estas foram submetidas à ação de uma solução aquosa de ácido acético à 4% (v/v) durante 16h sob constante agitação numa temperatura próxima mas não superior a 80°C, conforme mostra a figura 3.7 (a) e (b).



Figura 3.7 (a)e(b):Ensaio de resistência à corrosão.

Após este período, as barras foram lavadas, secas e pesadas novamente em balança de precisão. A perda de massa foi calculada em microgramas por milímetro quadrado de área superficial (mg/mm^2).

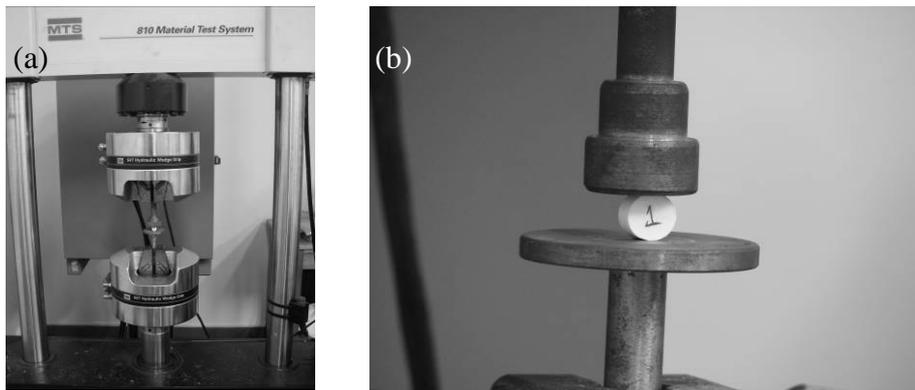
Após este cálculo as barras foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão em 3 pontos já descrito anteriormente e os resultados comparados com

os valores obtidos para os corpos de prova não submetidos à ação do ácido acético[31].

3.4.6-Ensaio de Tração Diametral

O teste indireto para medida da resistência mecânica por compressão diametral foi desenvolvido pelo brasileiro Lobo Carneiro [96,98]. Para o ensaio de tração diametral, foram utilizados dois dispositivos compostos por uma base metálica plana (mesa) e ponta ativa também plana (pistão) entre os quais se posiciona a amostra conforme mostrado na figura 3.8 (a). A aplicação de uma força compressiva vertical ao longo do diâmetro do corpo-de-prova é aplicada pela máquina de ensaio universal conforme mostrada na figura 3.8(b) [102,33-35].

Neste ensaio foi utilizada uma célula de carga de 100kN e a velocidade foi mantida.



Figuras 3.8(a) e (b): Dispositivos usados no ensaio de tração diametral.

A tensão de ruptura à tração diametral pode ser calculada de acordo com a relação:

$$TD = \frac{2P}{\pi * D * T} \quad (3.9)$$

onde:

TD: é a Resistência à tração diametral do material em MPa;

P: é a carga de ruptura em N;

D: é o diâmetro individualizado de cada corpo de prova (mm);

T: é a espessura do corpo de prova (mm).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Caracterização do pó de ZrO₂ utilizado no trabalho.

4.1.1- Tamanho de Cristalito, D₅₀ e ASE da ZrO₂ utilizada.

Abaixo estão relacionados os resultados da caracterização do pó de ZrO₂ comercial utilizado nesse trabalho.

A Tabela 4.1 contém os valores de tamanho médio de partículas obtidos para massa acumulada de 50% (D₅₀) por meio do método de sedimentação após a adição de 0,5% de PABA. O tamanho médio de partículas foi calculado levando-se em consideração os resultados de ASE do pó de zircônia. O tamanho de cristalitos foi calculado a partir de ensaios de difração de raios x conforme descrito na seção anterior utilizando-se da relação de Scherer [77-79 45-46].

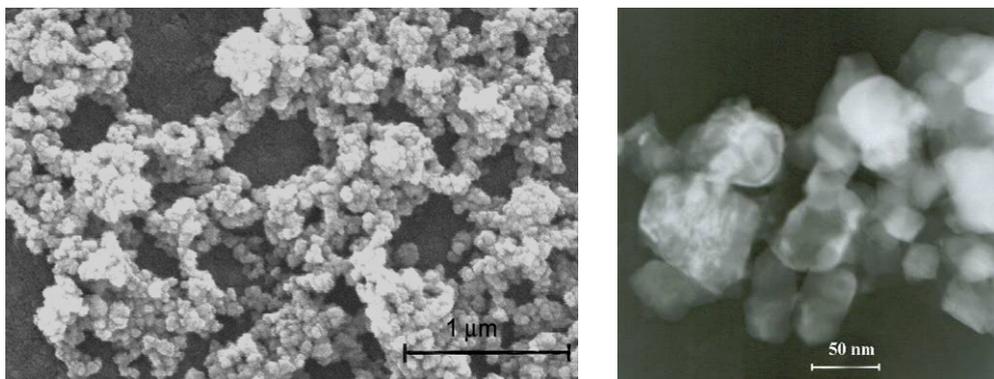
Tabela 4.1. Valores de tamanho médio de partículas (D₅₀), da área superficial específica (ASE) e do tamanho médio de partículas do pó de zircônia.

Amostra	D ₅₀ (µm)	A.S.E. (m ² /g)	Tamanho médio de partículas (nm)	Tamanho de cristalito (nm)
ZrO ₂ comercial	0,8	19,99	65	27

Tanto o tamanho de cristalitos (27nm) como a ASE e o diâmetro esférico equivalente relativo à ASE (65 nm) são razoavelmente próximos do tamanho de partículas primárias que se observa na Figuras 4.3 (a) e (b). Por outro lado, o valor de D₅₀, pode ser interpretado como uma indicação de que as partículas primárias não se encontram completamente dispersas na suspensão do ensaio, motivo que sugeriu a necessidade de uma moagem em separado do material já descrita em outros estudos[77,46]. Ainda na Figura 4.3 (a), observa-se que o pó de zircônia, como recebido, encontra-se na forma aglomerada. São esses aglomerados que precisam ser cominuídos no processo de moagem, desaglomeração e posterior mistura com a alumina.

4.1.3 - Microscopia eletrônica do pó de ZrO_2 (MEV E MET).

O pó de zircônia utilizado (figura 4.3) foi previamente misturado ao álcool etílico contendo 0,5% de PABA depositado e seco sobre a superfície plana de um porta amostra para MEV.



Figuras 4.3 (a) e (b): MEV E MET da ZrO_2 respectivamente.

Conforme descrito na seção 4.1.1, a MET (fig 4.4) mostra que tanto o tamanho de cristalitos como o tamanho médio equivalente estão próximos do tamanho das partículas primárias (aproximadamente 50nm). No entanto, a MEV, figura 4.3 (b), apresenta uma possível explicação para a observação de um D50 tão mais elevado em relação aos dois valores obtidos anteriormente. Observa-se claramente que o pó submetido à ação do ultra-som com 5% de PABA, apresenta aglomerados. Estes aglomerados possivelmente já estavam presentes na matéria prima original, considerando-se que apresentam dimensões próximas ao D50 (em suspensão). Não fica, no entanto, eliminada a hipótese de que os aglomerados pela MEV possam ter se formado na secagem sobre a superfície do porta amostra, [45-46,77,78-79].

A idéia inicial era de que se existiam aglomerados no pó percussor (ou formados na secagem da mistura alcoolica em ultra-som com 0,5% de PABA), este pó deveria ser mais extensivamente desaglomerado e somente poderia ser seco no momento em que existissem entre elas as partículas que iriam formar a matriz de Alumina. Em outras palavras, após a extensa moagem por 12h para desaglomeração, as partículas de ZrO_2 deveriam permanecer em suspensão, e portanto razoavelmente dispersas, até a mistura com a suspensão de Al_2O_3 e mais outras 12h de moagem e mistura. Somente neste

momento uma secagem desta mistura deveria ser efetuada, pois agora, o procedimento de secagem não poderia provocar nova aglomeração das partículas de ZrO_2 uma vez que estariam posicionadas entre as partículas de Al_2O_3 , evitando que isto acontecesse. Em realidade esta hipótese só foi comprovada quando da realização da MEV da superfície polida dos corpos de prova sinterizados em seção posterior.

4.2- Caracterização dos Corpos de prova à verde

4.2.1-Medidas de densidade à verde(DV)

Os corpos depois de conformados por prensagem uniaxial, prensagem isostática, eliminação de orgânicos e conformados em pastilhas para a futura sinterização e ensaio de tração diametral foram caracterizados nos ensaios de medida da densidade à verde, pré sinterização. Os resultados representam o valor médio e desvio padrão (DP) da densidade à verde relativo à 15 amostras obtidos por relação geométrica. Apresenta-se também os valores calculados de densidade a verde dada em percentual da densidade teórica (relativa a um corpo denso de alumina com 5% de zircônia) (DTv%) obtidos para estes corpos[45-46,77,79].

Tabela 4.2: Valores de Densidade à verde e percentual de densidade teórica obtidos no ensaio.

Amostra	DV (g/cm ³)	DP (DV)	DTv%	DP (DTv%)
Pastilhas	2,54	±0,3	60,63%	±0,71

A obtenção de elevados valores de densidade à verde é um achado interessante pois está intimamente relacionada com a resistência mecânica à verde e com uma sinterização mais efetiva. É também, um indicativo importante de que a fase de retirada de orgânicos e de umidade foi bem conduzida o que poderia prejudicar etapas sucessivas de sinterização. Resultados na faixa acima de 50% para materiais convencionais podem ser considerados satisfatórios[33].

Os valores de densidade à verde apresentados estão próximos daqueles obtidos em outros trabalhos com material de mesma natureza e em geral são melhores que os observados para a alumina pura em literatura. Este fato podem ser atribuído a um melhor empacotamento das partículas tendo as inclusões de ZrO_2 ocupando espaços “intersticiais” entre as partículas maiores de Al_2O_3 . Pequenas diferenças apresentadas podem ser atribuídas à variações locais que interferem pouco na precisão do método e são de difícil controle como por exemplo a umidade relativa do ar e a temperatura ambiente[33,77,79].

4.2.2- Densidade aparente das amostras sinterizadas

A tabela abaixo apresenta os resultados para a densidade aparente para as pastilhas sinterizadas a $1500^\circ C$ por 2h com patamar de $1050^\circ C$ por 1 hora:

Tabela 4.3: Valores de densidade e percentual de densidade teórica para as pastilhas sinterizadas.

DA (%DT)	DA (g/cm ³)	%DT	DP
ZrO ₂	4,154	98,5	0,06

Os valores apresentados para o percentual de densidade teórica são ligeiramente maiores do que outros valores apresentados na literatura. No entanto não apresentam relevante diferença. Este resultado pode ser considerado satisfatório uma vez que alguns estudos mostraram o efeito da presença de partículas de ZrO_2 prejudicam a sinterização impedindo que se obtenha percentuais de densidade teórica próximos de 100% quando sinterizados ao ar e sem pressão [61,77,111-113].

4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Abaixo estão apresentadas microscopias eletrônicas de Varredura dos corpos sinterizados, das superfícies polidas.

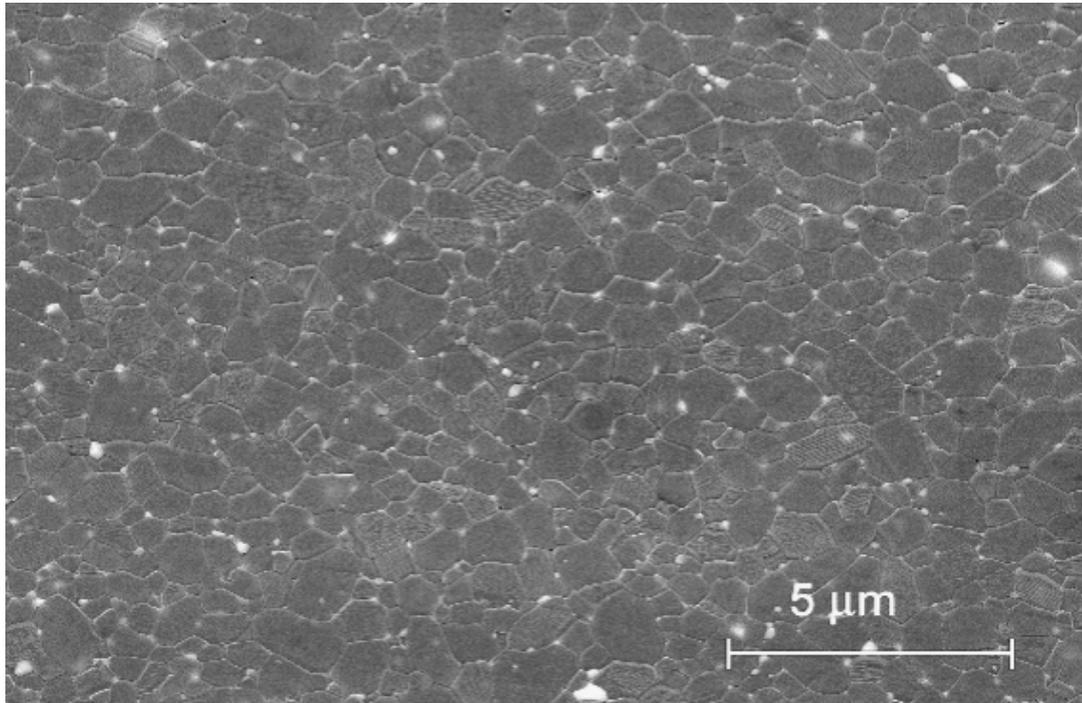


Figura 4.4 (a): Micrografia do compósito contendo 5% das inclusões de ZrO₂.

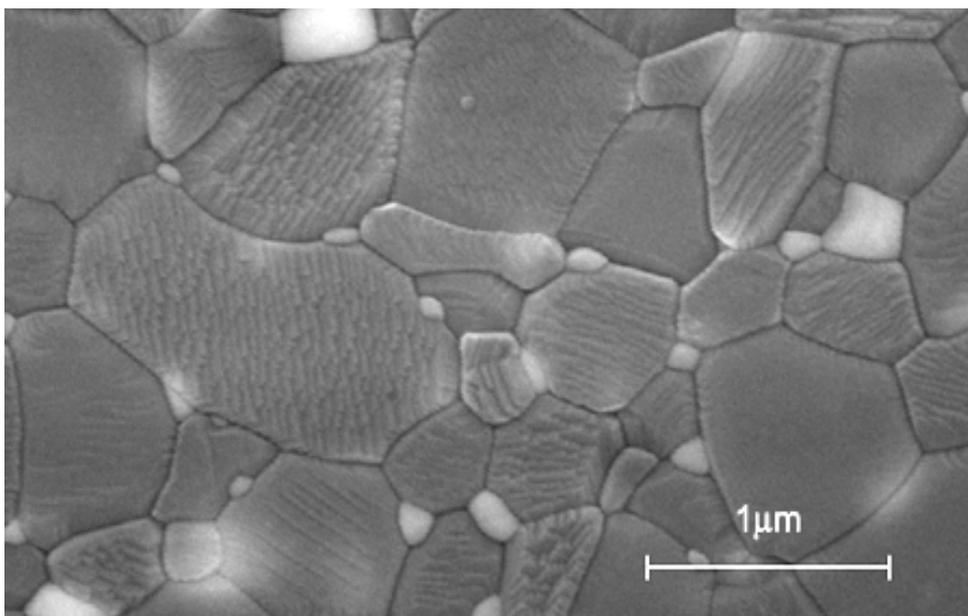


Figura 4.4 (b): Maior aumento da mesma microestrutura.

Na micrografia com menor aumento, fica evidente que o método empregado atingiu o objetivo esperado promovendo uma dispersão eficiente das partículas de ZrO_2 na matriz de Al_2O_3 . Também é possível observar que o tamanho de grãos na matriz se apresenta essencialmente abaixo de $1\mu m$ com a maioria das inclusões na faixa de $100nm$ [77,78,79,45-46].

Alguns trabalhos relatam um efeito benéfico adicional que é o refino da microestrutura devido à presença de um efeito conhecido na literatura como “pinning” e que pode ser adequadamente traduzido como efeito de ancoramento dos contornos de grão da matriz de Alumina. Aparentemente, durante a sinterização, os contornos dos grãos maiores da matriz tendem crescer, incorporando os grãos menores. Na presença das partículas de ZrO_2 esse processo é prejudicado pois esta partícula literalmente ancora este contorno dificultando o englobamento e mantendo os grãos mais refinados. Pode-se observar nestas micrografias que as inclusões de ZrO_2 apresentam-se nos contornos de grão, indicando que elas dificultaram a movimentação dos mesmos. A ocorrência de ancoramento propiciado pelas partículas de ZrO_2 é sugerida também pela verificação de que os tamanhos de grãos de Al_2O_3 podem ser, em diferentes regiões da microestrutura, associados à distância entre as inclusões de zircônia.

Melhores comparações foram estabelecidas em outros trabalhos confirmando os resultados aqui apresentados quando compara-se as microestruturas dos nano-compósitos com a microestrutura de alumina pura, que está fora do escopo do presente estudo[77,78,79,45-46].

As figuras 4.5 (a) e 4.5(b) são as micrografias de superfície de fratura e foram obtidas dos corpos fraturados à partir do ensaio de tração diametral.

Embora a alumina sem inclusões usualmente apresente fratura intergranular, quando adiciona-se pequenas quantidades de uma segunda fase esse tipo de fratura pode ser alterada para fratura tipo transgranular [49-55]. Vários estudos realizados com o nanocompósito de Al_2O_3/SiC mostraram que a adição de 5% em volume de inclusões leva a mudança do tipo de fratura da

matriz de alumina de intergranular para intragranular efeito esse que pode contribuir para um aumento na tenacidade do material [49-51, 77-79,45-46]. Nestas micrografias observa-se a boa dispersão das partículas de ZrO_2 e também nota-se que a fratura predominante foi transgranular, o que em teoria pode propiciar melhora nas propriedades do material principalmente em termos de tenacidade do mesmo modo que observado por outros autores[49-51, 77-79,45-46].

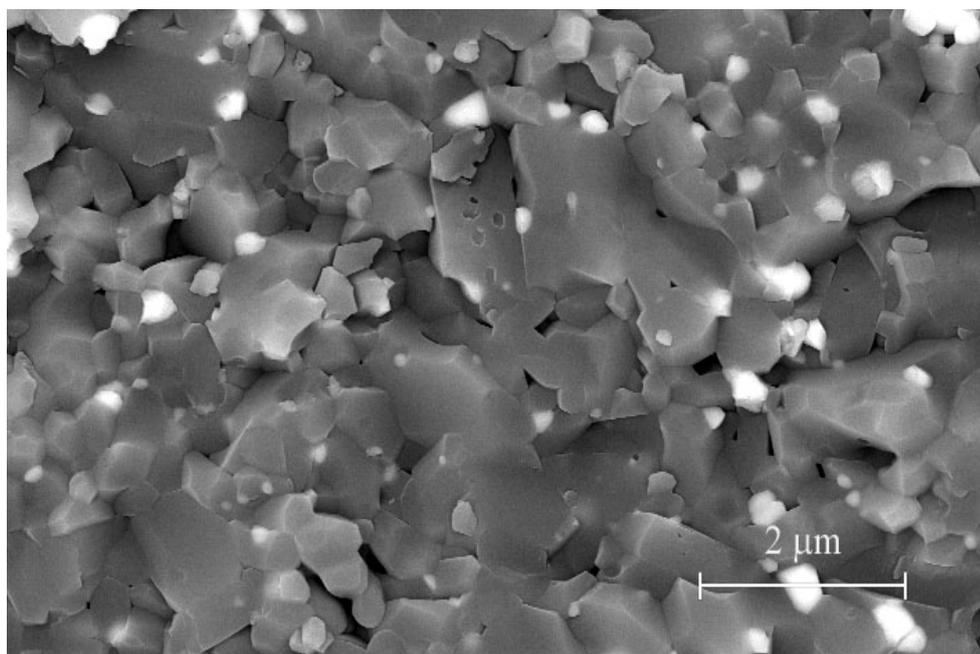


Figura 4.5 (a). Superfície de fratura do composto

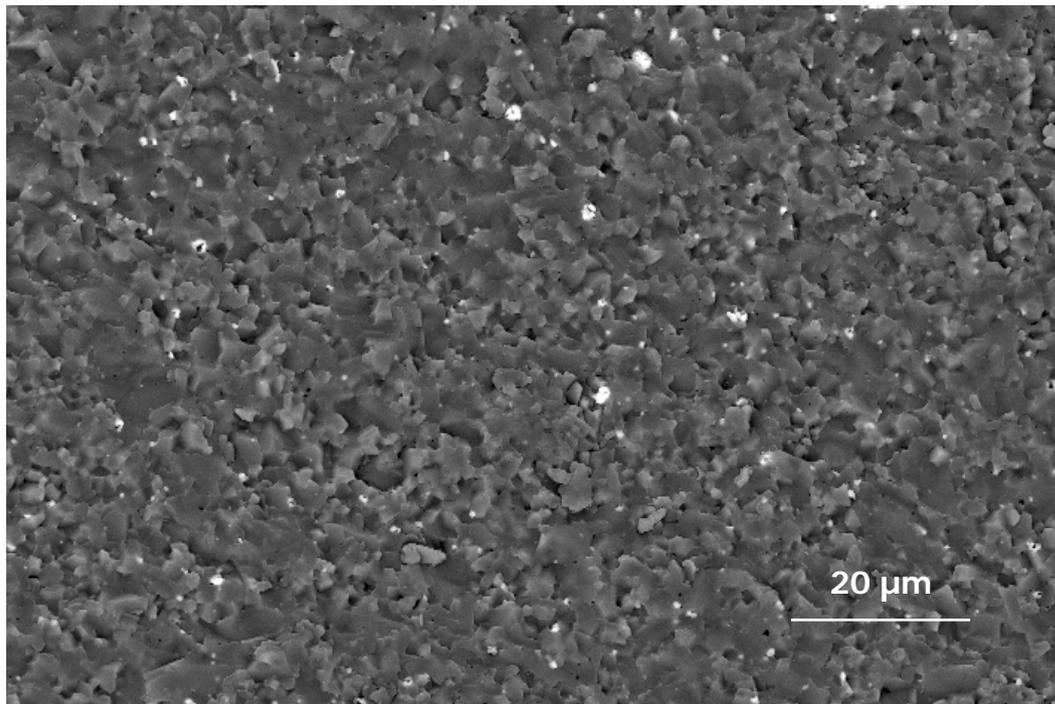


Figura 4.5 (b). Superfície de fratura do compósito

4.3- Resultados dos Ensaio Mecânicos.

4.3.1- Ensaio de resistência à flexão em 3 pontos e resistência à corrosão.

Na tabela abaixo estão apresentados os resultados do ensaio de resistência mecânica à flexão em 3 pontos (RM3p) juntamente com os respectivos desvios padrão (DP) e o percentual de variação (%DP) para 2 grupos de amostras: O grupo 1 para amostras que foram polidas e o grupo 2 para amostras que após o polimento sofreram um ataque ácido com ácido acético à 4% (v/V) por 18 horas em temperatura próxima à 80°C sob constante refluxo e agitação [31, 113, 114].

Tabela 4.4: Resultados para o ensaio de resistência à flexão.

GRUPO	RM-3p (MPa)	DP	%DP
1	602	67,95	12,5%
2	619	51,96	9%

Os valores de resistência mecânica apresentados na tabela 4.3 são claramente mais elevados do que outros encontrados em pelo menos 3 trabalhos que compararam materiais para infra-estrutura seguindo a norma utilizada. Também mostram maior resistência mecânica das amostras submetidas ao ataque ácido em relação às amostras sem ataque. Outros trabalhos apresentaram valores na mesma faixa daqueles aqui apresentados mas foram usadas condições de carregamento e preparo das amostras das mais variadas. Uma vez que os valores de resistência mecânica não são intrínsecos do material e dependem das condições de preparo da amostra e do modo de carregamento fica muito difícil comparar os valores aqui apresentados com os disponíveis na literatura. [115-118].

Dentre os trabalhos que utilizaram a norma ISO 6872, alguns merecem destaque pois utilizaram a mesma metodologia do presente estudo. No entanto, tais estudos não apresentam resultados para o ensaio de resistência à corrosão [34,144,119].

Um trabalho mais antigo apresentou resultados que variavam entre 55MPa (!) e 139MPa. Recentemente pesquisadores da FOAr-UNESP mediram a resistência mecânica de amostras de 2 produtos comerciais mais usados atualmente encontrando valores respectivamente de 439,88MPa e 226,13MPa [34, 114].

Outro material comercial para infra-estrutura, o In-Ceram Zirconia foi estudado por Seghi & Sorensen[122] que encontraram resistência à flexão em três pontos de 604MPa. Apholt et al.[119] obtiveram 624MPa e no ano seguinte, Chong et al.[116] mostraram 421MPa. Esta diferença de resultados encontrada na literatura é evidente e pode ser explicada pois o sistema In-Ceram possui uma técnica de processamento bastante minuciosa e sensível a variações na quantidade de defeitos internos no material. A comprovação deste fato pode ser vista pelo alto coeficiente de variação apresentado por este material neste trabalho. Por outro lado, a adição de óxido de zircônio no sistema permitiu melhora na resistência à flexão em relação aos sistemas Hi-Ceram (155MPa), In-Ceram Spinel (280MPa) e In-Ceram Alumina (400MPa)[125-132]. Semelhanças na resistência à flexão do In-Ceram Zirconia foram

encontradas na literatura em relação à cerâmica de infra-estrutura de óxido de alumínio do sistema Procera (600MPa)[117-118].

Valores de referência foram encontrados para o material de infra-estrutura IPS-Empress 2 seguindo-se a norma ISO 6872/97 nos estudos anteriores de SCHALCH[34] (205MPa) e Valverde[110] (172MPa). A resistência à flexão da cerâmica IPS-Empress 2, reforçada com dissilicato de lítio, também foi melhorada em relação a do IPS-Empress e Optimal, reforçadas com leucita (ambas com 120MPa) [114,125-128]. Entretanto, apresenta resistência semelhante em relação à cerâmica reforçada com fluormica tetrasilica e injetada por centrifugação Dicor (239MPa)[124].

Um outro fator de grande importância é a comparação da resistência mecânica entre os materiais para infra-estrutura cerâmica com os materiais para infra-estrutura metálica ou sistemas metalocerâmicos. Diversos autores na literatura pesquisada mostraram superioridade dos sistemas metalocerâmicos Rexillum (liga de Co-Cr, coberta com a porcelana VMK 68-Vita), Olympia (liga de Au-Pd, coberta com a porcelana VMK 68-Vita), Jelenko (liga de Au, coberta com a porcelana Ceramco-Dentsply) em relação aos sistemas totalmente cerâmicos mais antigos (Cerestore e Dicor), quando comparada a resistência à fratura ou a resistência à flexão[125-130]. Em geral os sistemas metalocerâmicos apresentam resistência mecânica à flexão bem maiores do que aqueles com infra estrutura cerâmica alvo do presente estudo.

De qualquer maneira, o material aqui analisado se enquadra com folga nas exigências da norma em questão que preconiza pelo menos 200MPa de resistência mecânica à flexão em 3 pontos pelo procedimento proposto permanecendo na mesma faixa dos sistemas mais resistentes encontrados na literatura[31,127-128].

Outro fator importante que deve ser observado foi o elevado desvio padrão apresentado pelas amostras. Tal magnitude de valores parece estar presente em quase todos os estudos citados acima onde os percentuais de variação foram da ordem de 10% a 20%, sendo que para trabalhos que seguiram a norma de engenharia[32] ficaram na faixa de 5% a 10%

provavelmente em função dos maiores cuidados no preparo e polimento que esta norma exige em comparação com a norma de odontologia, conforme descrito na seção 3.4.4[77,45-46,117].

Na literatura são bastante escassos estudos da ação de substâncias que simulem as condições bucais de acidez e umidade. Sabe-se que os materiais cerâmicos podem ser bastante suscetíveis à tais condições. Recentemente um estudo retrospectivo indicou o envelhecimento sob tensão subcrítica causado pela agressividade do meio (do inglês “annealing”) como responsável pelo maior número de falhas observadas em próteses de zircônia pura, pois este material sofre corrosão superficial com certa facilidade provocando transformações de fase que nucleiam trincas superficiais. Nestes mesmos estudos fica claro que os compósitos, motivo do presente estudo, de Zircônia (nanométrica ou micrométrica) Tenacificando Alumina representam uma alternativa bastante interessante pois apresentam maior resistência ao efeito descrito pois no caso das inclusões nanométricas o mecanismo de tenacificação não envolve microtrincamento por transformação de fase sendo que as características finais da superfície são determinadas pelo polimento[101-103,128-130].

Apenas 2 estudos foram encontrados na literatura que seguiram exatamente a mesma metodologia do ensaio de resistência à corrosão do presente trabalho para outros materiais. Ambos os estudos encontraram entre si valores muito próximos para a resistência mecânica de corpos de prova com e sem o ataque químico. Os autores consideraram resultados estatisticamente similares e atribuíram a sutil melhora nos valores de resistência das amostras submetidas ao meio ácido à um efeito de arredondamento de defeitos superficiais oriundos do polimento menos refinado utilizado nesta metodologia[124,130]. Exatamente o mesmo efeito foi observado no presente estudo e pode ser visualizado na figura 4.6.

Resistência Mecânica à Flexão em 3 pontos antes e depois do ataque ácido

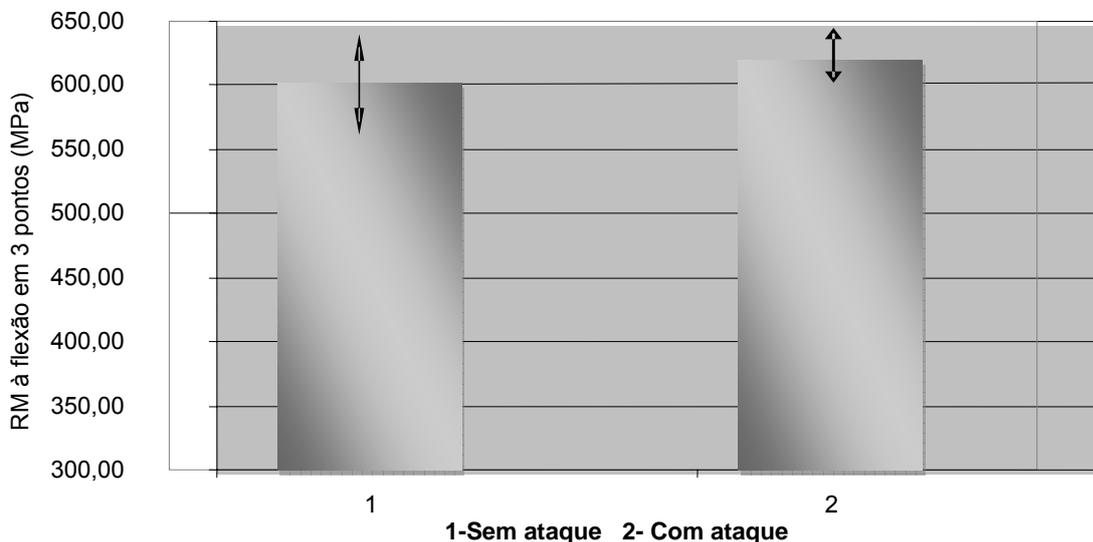


Figura 4.6: Comparativo entre a resistência mecânica à flexão em 3 pontos.

A proximidade de valores nos resultados médios de resistência à flexão obtidos com e sem o ataque ácido que também poderiam ser considerados similares e em consonância com os trabalhos acima mencionados[124,146]. A redução significativa no desvio padrão também pode ser uma indicação do efeito do ataque ácido sobre os riscos de polimento.

Adicionalmente foi calculada a perda de massa por unidade de área dos corpos de prova submetidos ao ataque ácido (em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Não foram encontradas variações significativas entre as amostras antes e após a imersão na solução utilizada cujo PH situava-se na faixa entre 1,7 e 2,5. Nenhum dos estudos citados apresentou variação apreciável nestes valores para materiais cerâmicos demonstrando sua notável estabilidade química. Estes dados novamente comprovam a boa performance do material testado frente às possíveis agressividades observadas no meio bucal, atestando novamente o material em consonância com a norma utilizada [31,46,124].

4.3.2- Ensaio de tração diametral

Os resultados para o ensaio de tração diametral (TD) estão apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.5: Resultados para o ensaio de tração diametral para as pastilhas.

Material	TD (MPa)	DP	%DP
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	276	36	15,7%

Conforme descrito anteriormente, os ensaios de tração diametral são muito interessantes pois possibilitam uma medida indireta da resistência à tração de materiais cerâmicos. Tal ensaio, entretanto, só tem validade para relações de diâmetro/altura das amostras na faixa larga de 0,5 até 2. No presente estudo foram usadas amostras com valores próximos a 2 [33-37].

Os valores de tração diametral são resultantes de forças que incidem num movimento compressivo sobre a amostra. No entanto, em outros estudos apresentados os resultados foram sensivelmente menores do que aqueles apresentados para flexão em 3 pontos. Assim sendo, a grande diferença de resultados observou-se fruto da diferença de geometria das amostras e também das condições de carregamento. Adicionalmente, durante o ensaio de tração diametral, grande parte da carga aplicada converte-se em esforço de tração, sendo esta condição a mais severa a qual um material cerâmico pode ser submetido (pois é frágil) o que pode explicar os menores valores obtidos em comparação ao ensaio de flexão em 3 pontos.

Na literatura, também são escassos estudos com este tipo de ensaio em cerâmicas odontológicas em virtude de não serem preconizados em nenhuma norma. No entanto os estudos disponíveis apresentam valores entre 150MPa e 200MPa para materiais comerciais, valores menores que os encontrados para o material do presente estudo [33-37].

No âmbito odontológico o ensaio realizado recebe a denominação de “ensaio de tração diametral”. Para as aplicações de engenharia o ensaio é denominado de “ensaio de compressão diametral”. Na primeira, leva-se em consideração o efeito que a aplicação de carga gera no corpo de prova

(tração). Na segunda, leva-se em consideração a solicitação direta que o corpo recebe no ensaio (compressão). Uma denominação mais precisa parece ser a usada para estudos de reforço em concretos onde o ensaio recebe o nome de “determinação da resistência à tração por compressão diametral”. Nestes trabalhos também foram encontrados valores cerca de 3 vezes menores para os resultados de tração diametral quando comparados com os valores obtidos para flexão em 3 pontos [36-37].

Indiferente à denominação, uma vantagem deste ensaio é que os resultados não dependem das condições de acabamento superficial e permitem uma avaliação das propriedades de tração do material cerâmico [33-37].

4.4 - Ensaio de biocompatibilidade

A figura 4.8 apresenta uma micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura do compósito conformado pelo método descrito para a produção dos implantes nos animais.

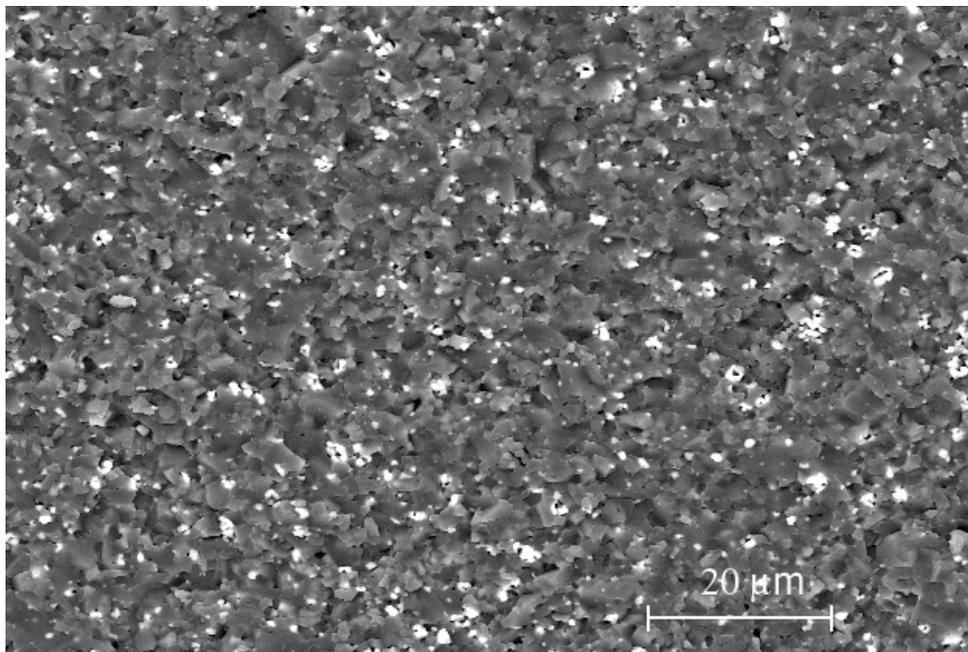


Figura 4.7 Micrografia do compósito obtido para ensaio de biocompatibilidade.

Pela micrografia nota-se uma dispersão menos homogênea das partículas e discreto aumento do número de aglomerados da zircônia, com relação às amostras preparadas para os ensaios mecânicos. Este efeito pode ser correlacionado com o método de conformação e principalmente com o meio aquoso na qual a suspensão foi elaborada. No entanto, de acordo com trabalhos anteriores, a densidade do compósito não foi comprometida bem como a presença de poros é baixa e estes se mostram pequenos e bem distribuídos não acarretando prejuízos ao ensaio em questão [33,45-46,121-122].

O ensaio de biocompatibilidade adotado no presente estudo foi um ensaio qualitativo onde procurou-se observar se o material em desenvolvimento apresentaria alguma reação indesejada nos tecidos vivos.

As análises tiveram caráter macroscópico e microscópico. No aspecto macroscópico investigou-se a ocorrência de necrose e pustulações nas regiões próximas dos implantes. Fotos do aspecto macroscópico das tíbias são apresentadas nas figuras 4.8 (a) e 4.8 (b) e do dorso do animal na figura 4.9.



Figura 4.8 (a): Implante do compósito na tíbia do animal após 35 dias. Corpo de prova do compósito em posição.



Figura 4.8(b): Implante do compósito (setas) quase recoberto por osso após 60 dias.

Nas figuras acima observa-se tecidos presentes nas diferentes fases de recuperação dos animais. No caso das tíbias, os períodos observados são de 35 e o final de 60 dias. No primeiro período (figura 4.8 (a)) nota-se que não há presença de pús ou sinais de inflamação e o corpo de prova do material permanece em posição logo abaixo de uma fina camada de tecido formado sob o mesmo. No período de 60 dias (figura 4.8(b)) visualmente torna-se difícil notar o material implantado devido ao crescimento ósseo sobre o compósito.

Na região do dorso do animal, onde foi implantado um corpo de prova com dimensões maiores do material. Após 15 dias a cicatrização prosseguia normalmente com alguns pontos cirúrgicos ainda presentes em fase de liberação. Não se notou em nenhum dos animais qualquer tipo de fístula ou pustulação indicativa de rejeição, necrose tecidual ou infecção conforme pode ser evidenciado na figura 4.9.



Figura 4.9: Região do dorso do animal. Em destaque os fios de sutura remanescentes e a perfeita cicatrização após 14 dias.

Do ponto de vista microscópico, uma análise histológica por meio de microscopia ótica de transmissão foi feita pela análise de lâminas em microscópio sob diversos aumentos nos períodos considerados. A figura 4.10 é uma micrografia que mostra a loja óssea após 7 dias, criada na tíbia do animal que posteriormente recebeu a amostra do material.

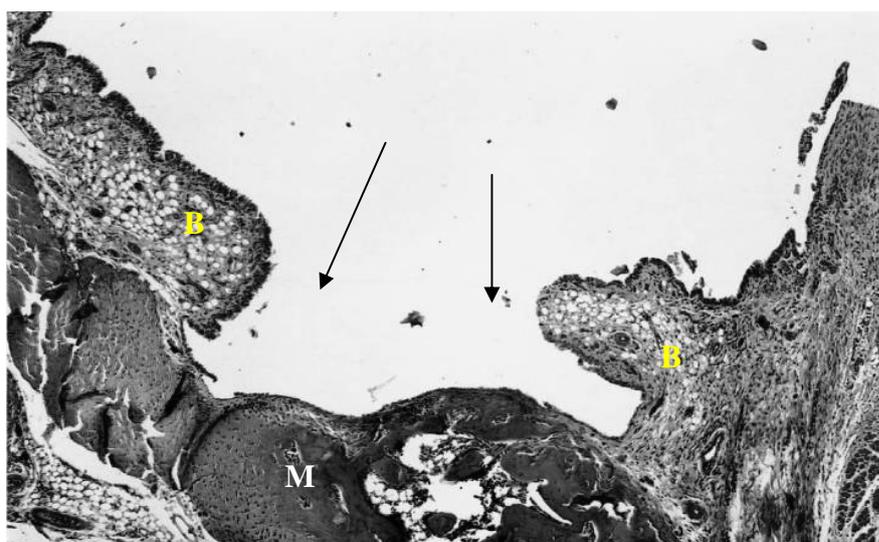


Figura 4.10: As setas indicam a loja cirúrgica(setas) aberta na região óssea(B) próxima à medula óssea (M). Aumento de 64X. Coloração H.E.

A figura 4.11 mostra o local onde o implante permaneceu em contato com o tecido ósseo por 14 dias. Nota-se uma reorganização local, com formação de novas fibras e vasos sanguíneos.

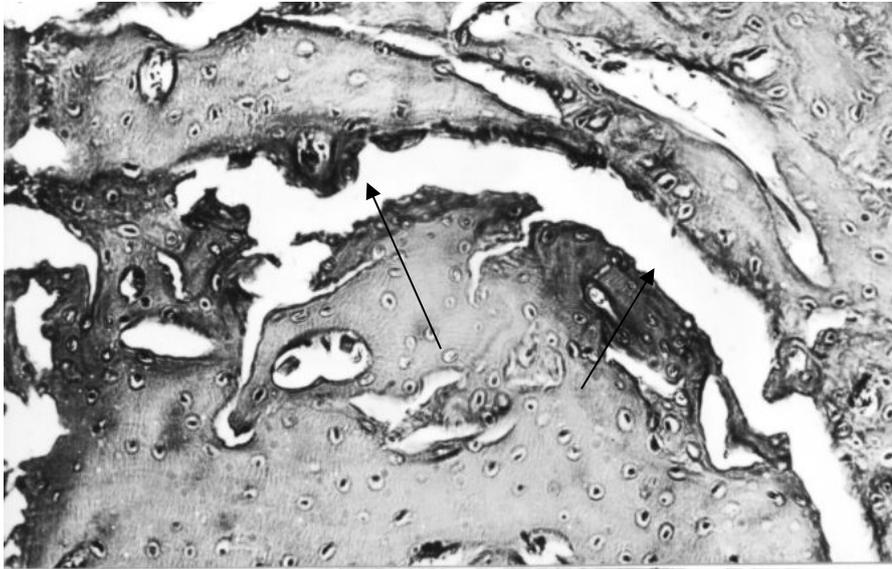


Figura 4.11: As setas indicam o local do implante no tecido ósseo após 14 dias. Aumento de 125X. Coloração H.E

A figura 4.12 mostra a posição do implante no osso após 21 dias de permanência. É possível observar a proliferação do tecido ósseo em toda a extensão aprisionando a amostra na loja cirúrgica criada previamente.

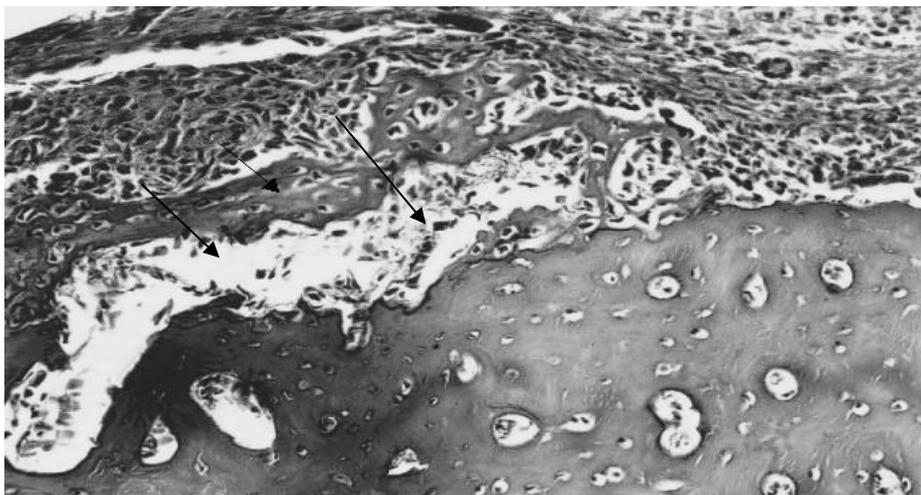


Figura 4.12: As setas mostram o local do implante no tecido ósseo após 21 dias. Aumento de 250X. Coloração H.E.

Na figura 4.13 pode-se observar que o tecido ósseo com 35 dias de formação já invade pequenas imperfeições superficiais da amostra contornando-as e mantendo-se em íntimo contato com o material (setas) sinal incontestável de biocompatibilidade!

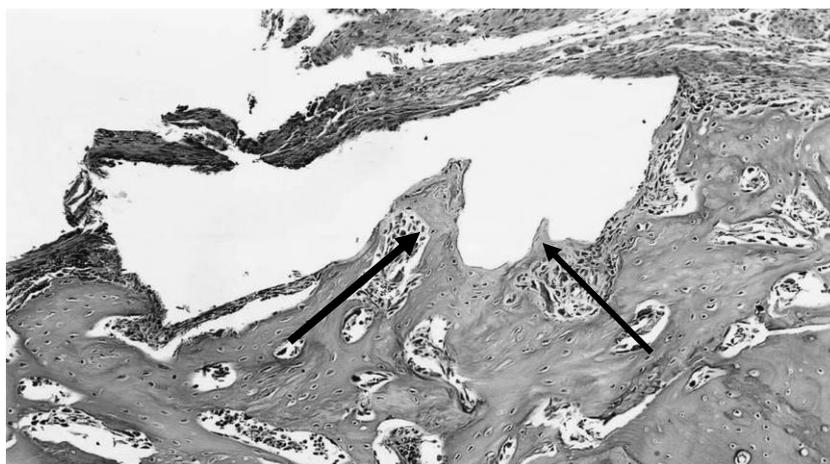


Figura 4.13: Local do implante no tecido ósseo após 35 dias. Irregularidades do implante preenchidas com neo-formação óssea (setas). Aumento de 125X.

A figura 4.14 mostra uma micrografia de um corte histológico da tíbia que recebeu o material cujo período de permanência foi de 60 dias. Observa-se a completa regeneração óssea em contato com o material e a formação de osso na região de perfuração da tíbia, atestando a total recuperação do tecido.

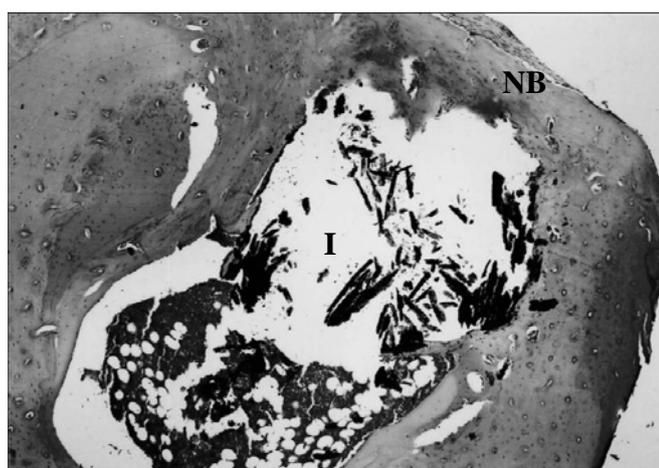
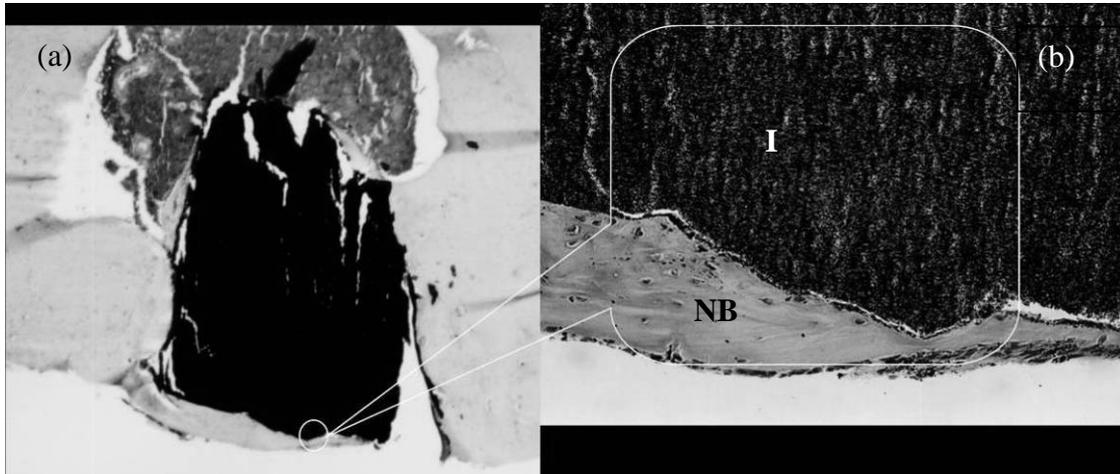


Figura 4.14: Micrografia do implante (I) no tecido ósseo após 60 dias. No detalhe o osso neo-formado (NB) na região de perfuração da tíbia. Aumento de 64X.

Nas figuras 4.15 (a) e 4.16 (b) pode-se observar detalhes da íntima relação entre o implante e a tábua óssea recém formada de osso imaturo.



Figuras 4.15 (a) e (b) : Micrografia do local do implante (I) após 60 dias. No detalhe o contorno de osso neo-formado (NB) em íntimo contato com a superfície do implante. Aumentos de 64X e 128X respectivamente

A figura 4.16 é o resultado do exame histológico após a permanência do implante por 7 dias no tecido subcutâneo. Observa-se poucas células inflamatórias e tecido conjuntivo em organização formando uma delgada cápsula ao redor do material implantado. Estas células inflamatórias são fruto do trauma tecidual ocorrido durante a cirurgia e podem ser consideradas absolutamente dentro do aspecto de normalidade[117-120].

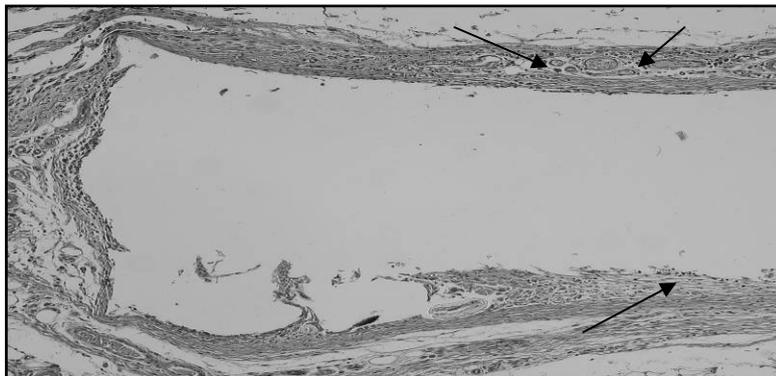


Figura 4.16: Local do implante após uma semana de permanência do material. Observa-se a poucas células inflamatórias remanescentes do trauma cirúrgico. Coloração H.E. Aumento de 125X.

A figura 4.17 mostra o local de implante no tecido subconjuntivo após a permanência do implante por um período de 35 dias. É possível observar a presença de um tecido conjuntivo formando uma cápsula fibrosa em contato com a amostra. Não se observa nenhum aspecto de anormalidade nem tão pouco as células inflamatória presentes inicialmente (figura 4.16) em função do trauma cirúrgico.

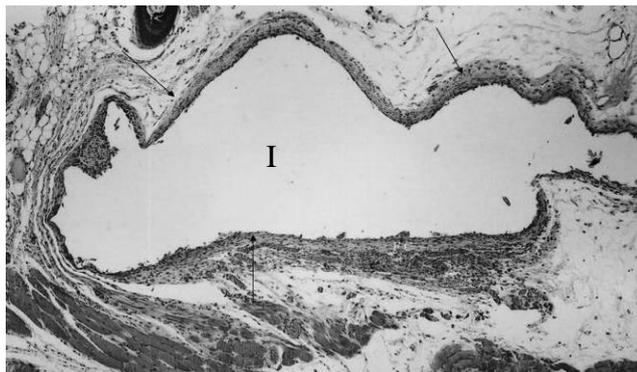


Figura 4.17: Micrografia do local do implante no tecido conjuntivo após 35 dias. Observa-se uma cápsula fibrosa (setas) ao redor do material (I). Aumento de 64X.

A figura 4.18 mostra parte da cavidade preenchida pela amostra contornada por tecido conjuntivo recém formado após 60 dias da cirurgia de colocação das amostras. É possível observar a existencia de tecido muscular em contato com a cápsula. Não existe nenhum traço de infiltrado inflamatório ou qualquer outro sinal de rejeição.

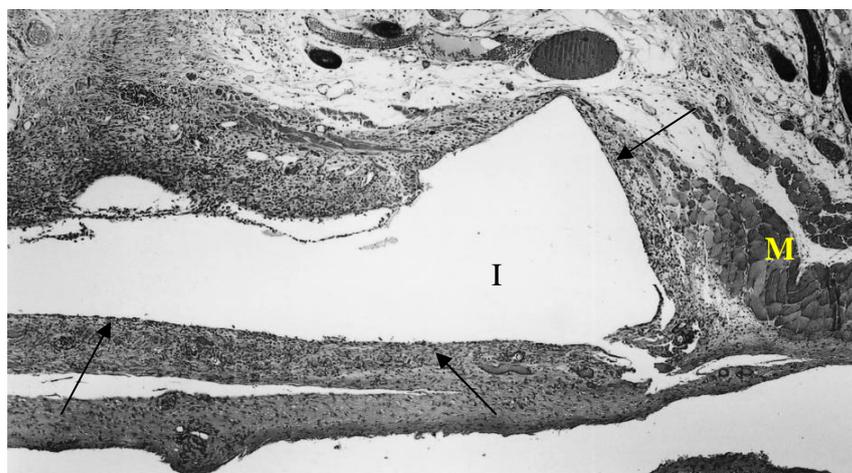


Figura 4.18: Detalhe da cavidade do implante (I) após 60 dias. Tecido muscular (M) e cápsula fibrosa (setas). Aumento de 250X. Coloração H.E.

Os resultados aqui apresentados mostram-se em concordância com os obtidos em antigos estudos de biocompatibilidade isoladas para alumina e zircônia. Não foi observado nenhum indício que possa ser entendido como sinal de rejeição, pelo contrário, todos os resultados apontam para uma assimilação do material pelo organismo e para uma osseointegração em larga escala [117-120].

Os biomateriais podem ser classificados em inertes -quando não são alterados pelo organismo- e reabsorvíveis - quando sofrem interações com o organismo que acabam por desintegrá-los nos tecidos. Pelos resultados apresentados o material em questão pode ser considerado como uma biocerâmica inerte, isto é, que permanece inalterada no organismo do ser vivo. Recentemente pesquisadores mostraram ser possível recobrir o compósito em questão com hidroxiapatita pelo método biomimético com resultados de biocompatibilidade semelhantes aos observados no presente estudo [110,120].

Existe uma classe de estudos quantitativos chamados de análise histomorfométrica que pode elucidar melhor os mecanismos pelo qual a osseointegração deste material ocorre, no entanto são ensaios demorados e dispendiosos que não estavam dentre os objetivos do presente estudo mas que devem ser elaborados futuramente para se compreender melhor a biocompatibilidade e principalmetne a evolução das reações teciduais ao material[131-132].

De acordo com a norma em questão, do ponto de vista biológico, o material está apto a ser usado como infra-estrutura pois não causou nenhuma injúria tecidual, inflamação ou reação indesejada tanto localmente como sistemicamente que pudesse comprometer os seres vivos.

5 - CONCLUSÕES

-Do ponto de vista microestrutural o processamento estudado para o compósito cerâmico em questão mostrou ser simples e de fácil execução atendendo aos objetivos do trabalho e da aplicação à qual se destina.

-Do ponto de vista de resistência mecânica o compósito em questão apresentou conformidade com a norma ISO 6872/97 vigente atualmente em odontologia atendendo com folga as exigências observadas.

-Do ponto de vista de resistência e estabilidade química o compósito também apresentou-se adequado e em conformidade com a norma vigente.

-Do ponto de vista biológico o compósito é biocompatível e atóxico aos tecidos sendo considerado uma biocerâmica inerte ósseointegrável.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Ensaio de fadiga, dureza e tenacidade do compósito para utilização em odontologia.

-Análise estatística de Weibull para o compósito em estudo.

-Análise histomorfométrica “in vivo” para o material.

-Estudos de sobrevivência clínica de próteses com infra-estruturas do compósito.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BODEREAU JUNIOR, E.F.; BODEREAU, E.F. **Prótese fixa e implantes**: prática clínica. São Paulo: Santos, 1997. 235p.
2. NIEDERAUER, G.G.; MC GEE, T.D. Evaluation of a bioactive ceramic composite as a dental implant. **American Ceramic Society Bulletin**, v.70, n.6, p1010-1015, 1991.
3. CHAIN, M.C. et al. Restaurações cerâmicas estéticas e próteses livres de metal. **RGO**, Porto Alegre, v.48, n.2, p.67-70, abr./maio/jun. 2000.
4. MIRANDA, C.C. et al. Sistema In-Ceram Alumina. **Revista Brasileira de Prótese Clínica & Laboratorial**, Curitiba, n.2, p.163-172, 1998.
5. ANUSAVICE, K.J. **Materiais dentários**. 10. ed. Gainesville: Guanabara Koogan, 1998. 548p.
6. VAN NOORT, R. **Dental Materials**. London: Mosby, 1994. 330p.
7. McLEAN, J.W. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v.85, n.1, p.61-66, Jan. 2001.
8. OILO, G. Flexural strength and internal defects of some dental porcelains. **Acta Odontol. Scand.**, Oslo, v.46, n.5, p.313-322, Oct. 1988.
9. MAGNE, P.; BELSER, U. Esthetic improvements and in vitro testing of In-Ceram alumina and spinell ceramic. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.10, n.5, p.459-466, Sept./Oct. 1997.
10. SCHERRER, S.S. et al. Fracture resistance of human enamel and three all-ceramic crown systems on extracted teeth. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.9, n.6, p.580-585, Nov./Dec. 1996.
11. APHOLT, W. et al. Flexural strength of Cerec 2 machined and jointed In-Ceram-Alumina and In-Ceram-Zirconia bars. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v.17, n.3, p.260-267, May 2001.

12. GIORDANO, R.A. et al. Flexural strength of an infused ceramic, glass-ceramic and feldspathic porcelain. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v.73, n.5, p.411-418, May 1995.
13. TINSCHERT, J. et al. Structural reliability of alumina, feldspar, leucite, mica and zirconia-based ceramics. **J. Dent.**, Guildford, v.28, n.7, p.529-535, Sept. 2000.
14. WEN, M.Y. et al. Comparative mechanical property characterization of three all-ceramic core materials. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.12, n.6, p.534-541, June 1999.
15. UCTALASI, S. et al. The strength of a heat-pressed all-ceramic restorative material. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v.23, n.4, p.257-261, Apr. 1996.
16. WAGNER, W.C.; CHU, T.M. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v.76, n.2, p.140-44, Aug. 1996.
17. ZENG, K. et al. Flexure tests on dental ceramics. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.9, n.5, p.434-439, Sept./Oct. 1996.
18. ZENG, K. et al. Evaluation of mechanical properties of dental ceramic core materials in combination with porcelains. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.11, n.2, p.183-189, Mar./Apr. 1998.
19. BLATZ, M.B. Long-term clinical success of all-ceramic posterior restorations. *Quintessence. Dent. Technol.*, Chicago, v.24, p.41-55, Feb. 2001.
20. ROSEMBLUM, M.A.; SCHULMAN, A. A review of all-ceramic restorations. **J.A.D.A.**, Chicago, v.128, p.298-307, Mar. 1997.
21. SEGHI, R.R., et al. Relative flexural strength of dental restorative ceramics. **Dent. Mater.**, Copenhagen v.6, n.3, p.181-184, July 1990.
22. ISO 6872-1997. **DENTAL CERAMIC**. p.1-9, 1997.
23. ASTM C1161-90. **Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramic at Ambient Temperature**. p. 327-333, 1991.

24. PANDOLFELLI, V.C. **Aspectos da caracterização e processamento de óxido de alumínio antes da sinterização**. 89p. *Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1984.
25. SCHALCH, M.V. **Resistência à flexão, resistência à tração diametral e dureza de sistemas cerâmicos para infra-estrutura**. 76p. *Dissertação de Mestrado em Odontologia*, FOAr-UNESP, Araraquara, 2002.
26. CONRAD, H. J. et al. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v.98, n.5, p. 389-404, Nov. 2007.
27. LOBO, B.; CARNEIRO, F.L.; BARCELLOS, A. **Resistance a la traction des betons**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 1949. 43p.
28. GONÇALVES, J.P.; MOURA, W.A.; MOLIN, D.C.C. Avaliação da influência da utilização do resíduo de corte de granito (RCG), como adição, em propriedades mecânicas do concreto; **Revista Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 2, n. 1, p. 53-68, jan./mar. 2002.
29. ANJOS, M.A.S.; GHAVAMI, K.; BARBOSA, N., Compósitos à base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu. Parte I: Determinação do teor de reforço ótimo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, n.2, p.339-345, 2003.
30. GREER, A. L. Nanostructured materials – From fundamental to application, **Mat. Sci. Forum**, v. 2, p. 3-10, 1998.
31. GLEITER, H. Nanostructured materials: State of art and perspectives. In: **2ND INT. CONF. ON NANOSTRUCTURED MATERIALS**, 3-7 Out. 1994, Stuttgart, Germany.
32. SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline materials. **Int. Mat. Rev.**, v.40 n.2, p.41-64, 1995.
33. MAYO, M. J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles. **Int. Mat. Rev.**, v. 41, n.3, p.85-115, 1996.

34. HAHN, H.; PADMANABHAN, K. A. Mechanical response of nanostructured materials. **Nanostructured Materials**, v.6, p.191-200, 1995.
35. PADMANABHAN, K. A. Mechanical properties of Nanostructured materials. **Materials Science & Engineering**, v.4, n.6, p 200-205, 2001.
36. BROOK, R. J.; MACKENZIE, R. A. D. Nanocomposite materials. **Composite Materials**, p.27-30, 1993.
37. TROMBINI, V. **Obtenção de Nanocompósitos densos de matriz de Al_2O_3 com inclusões nanométricas de TiC, TiB_2 E NbC**. 89f. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
38. TROMBINI. **Sinterização de nano compósitos cerâmicos**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2007.
39. STERNITZKE, M. Review: Structural ceramic nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p.1061-1082, 1997.
40. NIIHARA, K.; NAKAHIRA, A.; SASAKI, G. & HIRABAYASHI, M. Development of Al_2O_3/SiC composites. in: **Materials Research Society Symposium Proceedings on International Meeting on Advanced Materials**. *Materials Research Society*, Japan, v. 4, p. 129-34, 1989.
41. NIIHARA, K.; NAKAHIRA, A. Particulate strengthened oxide nanocomposites. In: VICENZINI, P. (Ed.). **Advanced structural inorganic composites**. London: Elsevier Science, 1990. p.637-640.
42. NIIHARA, K. New design of structural ceramics – Ceramic nanocomposites. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 99, n.10, p. 974-982, 1991.
43. NAKAHIRA, A.; NIIHARA, K. Sintering behavior and consolidation process for Al_2O_3/SiC nanocomposites. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 100, n.4, p. 448-453, 1992.
44. JEONG, Y. K.; NAKAHIRA, A.; MORGAN, P. E. D.; NIIHARA, K. Effect of milling conditions on the strength of Alumina- Silicon Carbide Nanocomposites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n.5, p. 1307-1309, 1997.

45. JEONG, Y. K.; CHOA, Y. H. AND NIIHARA, K. Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n.6, p. 11453-1460, 1998.
46. JEONG, Y. K.; NIIHARA, K. Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al₂O₃/SiC nanocomposites. **Nanostructured Materials**, v.9, p.193-196, 1997.
47. STEARNS, L. C.; ZHAO, J.; HARMER, M. P. Processing and microstructure development in Al₂O₃-SiC nanocomposites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 10, p. 473-477, 1992.
48. ZHAO, J. et al. Mechanical behavior of alumina-silicon carbide nanocomposites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n.2, p. 503-510, 1993.
49. RIGUEIRO, J. P. et al. J. S. Revising the mechanical behavior of alumina/silicon carbide nanocomposites. **Acta Mater.**, v. 46, n.15, p. 5399-5411, 1998.
50. WANG, H. Z.; GAO, L.; GUO J. H. The effect of nanoscale SiC particles on the microstructure of Al₂O₃ ceramics. **Ceram Intl**, v.26, p. 391-396, 2000.
51. ANYA, C.C. A. More consistent explanation of the strength of Al₂O₃ / SiC nanocomposite after grinding and annealing. **Ceram Int**, v. 26, p. 427-434, 2000.
52. FERRONI, L. P.; PEZZOTTI, G. Evidence for bulk residual stress strengthening in Al₂O₃/SiC nanocomposite. **J. Am. Ceram. Soc**, v. 85, n.8, p.2033-2038, 2002.
53. LIU, G. J. et al. Processing and mechanical behavior of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposite. **Mat Res Bulletin**. v.33, n.2, p.281-288, 1998.
54. SMUKI, B.; SZUTKOWSKA, M.; WALTER, J. Alumina ceramics with partially stabilized zirconia for cutting tools. **J. Mat. Proc. Thec.**, v. 133, p. 195-198, 2003.
55. ACCHAR, W. et al. Sintering Behaviour of alumina –niobium carbide composites. **J. Eur. Cerm. Soc.**, v. 20, p.1765-1769, 2000.

56. ACCHAR, W. et al. Effect of Y_2O_3 addition on the densification and mechanical properties of alumina – niobium carbide composites. **Cer Int**, v. 27, p. 225-230, 2001.
57. WAHI, R. P.; ILSCHNER, B. Fracture behaviour of composite based on Al_2O_3 -TiC. **J. Mat. Sci.**, v. 15, p. 875-885, 1980.
58. ISHIGAKI, T.; SATO K. MORIYOSHI, Y. Pressureless sintering of TiC- Al_2O_3 composite. **J. Mat. Sci. Let**, v. 8, p. 678-680, 1989.
59. GONG, J. et al. Effect of TiC particle size on the toughness characteristics of Al_2O_3 – TiC composites. **Materials Letters**, v. 49, p. 235-238, 2001.
60. BARRY, J.; BYRNE, G. Cutting tool wear in the machining of hardened steels Part I: alumina/TiC cutting tool wear; **Wear**, v. 247, p.139-151, 2001.
61. BORSA, C. E.; TODD, R. I.; BROOK, R. J. Processing and properties of Al_2O_3 /SiC nanocomposites. **Journal of Microscopy**, v. 177, p. 305-312, 1995.
62. BORSA, C. E. et al. Influence of processing on the development and flexure strength of Al_2O_3 /SiC nanocomposites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 17, p.865-872, 1997.
63. XU, Y.; NAKAHIRA, A.; NIIHARA, K. Characteristics of Al_2O_3 -SiC nanocomposites prepared by sol-gel processing. **J. Ceram. Soc. Jpn.**, v. 102, n.3, p.312-315, 1994.
64. LANGE, F. F. Sinterability of agglomerated powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 67, n.2, p.83-89, 1984.
65. REED, J. S. Principles of Ceramics Processing 2 ed. New York: ed. John Wiley & Sons, 1995. 296p.
66. SUMITA, S.; RHINE, W. E.; BOWEN, K. Effects of organic dispersants on the dispersion, packing, and sintering of alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n.9, p. 2189-2196, 1991.
67. KITYAMA, M.; PASK, J. A. Formation and control of agglomerates in alumina powder. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.79, n.8, p. 2003-2011, 1996.

68. SATO, E.; GARRY, C. Effect of powder granulometry and Pre-treatment on Sintering Behavior of Submicron-graned α -Alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 15, p. 9-16, 1995.
69. PIERRI, J.J. et al. Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 em Al_2O_3 visando a produção de nanocompósitos cerâmicos. **Rev. Cerâmica**, v.51, p. 8-12, 2005.
70. CHINELATTO, A. S. A.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI R. Electron microscopy Analysis of the Initial Stage Sintering of Alumina. **Acta Microscopica**, Supplement A, p. 405-406, 2001.
71. CHINELATTO, A. S. A. **Evolução Microestrutural Durante a Sinterização de Pós Finos e de Alta Pureza de Alumina**. 126f. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais na Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
72. FERKEL, H.; HELLMIG, R. J. Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour. **Nanostructured Materials**, v. 11, n.5, p.617-622, 1999.
73. GROZA, J. R. Nanosintering. **Nanostructured Materials**, v. 12, p. 987-992, 1999.
74. MISHRA, R. S.; MUKHERJEE, A. K. Processing of hard-high toughness alumina matrix nanocomposites. **Mat. Sci. Eng.**, v.A301, p. 97-101, 2001.
75. PORAT, R.; BERGER, S.; ROSEN, A. Dilatometric study of the sintering mechanism of nanocrystalline cemented carbides. **Nano Mater.**, v. 7, n. 4, p. 429-436, 1996.
76. HAHN, H.; LOGAS, J.; AVERBACK, R. S. Sintering characteristics of nanocrystalline TiO_2 . **J. Mater. Res.**, v. 5, n. 3, p. 609-614, 1990.
77. CHAIM, R.; BASAT, G.; KATS-DEMYANETS, Effect of oxide additives on grain growth during sintering of nanocrystalline zirconia alloys. **Mater. Let.**, v. 35, p.245-250, 1998.
78. WANG, J. et al. Dramatic effect of small amount of MgO on the sintering of $Al_2O_3 - 5vol\% SiC$ Nanocomposite. **Materials Letters**, v. 33, p. 273-277, 1998.

79. KANTERS, J.; EISELE, U.; RÖDEL, J. Effect of initial grain size on sintering trajectories. **Acta Mater.**, v. 48, p. 1239-1246, 2000.
80. GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**; Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1996. 357p.
81. GAO, L. et al. Mechanical properties and microstructure of nano SiC Al₂O₃ composites densified by spark plasma sintering. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.19, p. 609-613, 1999.
82. OH, S. T.; TAJIMA, K.; ANDO, M. Strengthening of porous alumina by pulse electric current sintering and nanocomposite processing. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, n.5, p. 1314-1316, 2000.
83. GAO, L. et al. Bending and microstructure of Al₂O₃ ceramics by spark plasma sintering. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p. 2149-2152, 2000.
84. HEN, Z.; JOHNSON, M.; ZHAO, Z. AND NYGREN, M. Spark plasma sintering of alumina. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n.8, p. 1921-1927, 2002.
85. JAYASEELAN, D. D. et al. Differential sintering by improper selection of sintering parameters during pulse electric current sintering. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 87, n.1, p. 159-161, 2004.
86. ERRICO, G. E. et al. Wear of Advanced Ceramics for Tool Materials. **Wear**, v. 229, p.267-272, 1999.
87. CHEN, H. J.; RAINFORTH, W. M.; LEE, W. E. The wear behaviour of Al₂O₃-SiC ceramic nanocomposite. **Scripta Mater.**, v. 42, p. 555-560, 2000.
88. ZHAO M., LI J. C., JIANG Q.; Hall-Petch Relationship in Nanometer Size Range. **Journal of Alloys and Compounds**. v.361, p. 160 – 164, 2003.
89. HANSEN N. Hall-Petch Relation and Boundary Strengthening. **Scripta Mater.**, v.51, p. 801 – 806, 2004.
90. MERIÇ C.; ATIK E.; ENGEZ T. Experimental Microhardness for AA 1030, Cu, CuSn7, CuZn30 and 6114 Alloys and a Correlation with the Hall-Petch Relation, **Mat Res Bul**, v. 34, n.12, p. 2043 -2052, 1999.
91. LASALMONIE A., STRUDEL J. L.; Influence of Grain Size on the Mechanical Behavior of high Strength Materials. **Journal of Materials Science**. v.21 p. 1837-1852, 1986.

92. GERTSMAN V. Y. et al. The Study of Grain size Dependence of Yield Stress of Copper for a Wide Grain Size Range, **Acta Metall. Mater.** V.42, p. 3539-3544, 1994.
93. HAHN H., MONDAL P., PADMANABHAN K. A.; Plastic Deformation of Nanocrystalline Materials. **Nanostructured Materials.** v.9 p. 603-606, 1996.
94. VEPREK S. et al. Recent Progress in the Superhard Nanocrystalline Composites: Towards their Industrialization and Understanding of the Origin of Superhardness, **Surface and Coating Technology.** v.108, p. 138-147, 1998.
95. OHJI, T. et al. Strengthening and toughening mechanisms of ceramic nanocomposites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n.6, p. 11453-1460, 1998.
96. CHOI, S. M.; AVAJI, H.; Nanocomposites – a new material design concept. **Sci. Tech. of Advanced Mat.**, v.6, p.2-10, 2005.
97. MECHOLSKY, J.J. Fracture mechanics principles. **Dent Mat**, v.11, p.111-112, 1995.
98. MECHOLSKY, J.J. Fractography: Determining the sites of fracture initiation. **Dent Mat.** V.11, p.113-116, 1995.
99. CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffractions.** 2.ed. Nova York: J W & Sons, 1978. 234p.
100. ROUQUEROL, J. et. al. Recommendation for the characterization of porous solids. **Pure & Appl Chem.** v.66, n. 8, p. 1738-1758, 1994.
101. PIERRI, J. et al. Alumina/Zirconia composite coated by biomimetic method. **Jor. Of Non-Crystalline Solids**, V.352, p.5279-5283, 2006.
102. PIERRI, J.J. et al. Biomimetic Apatite Coating on Al₂O₃/ZrO₂ composites. In: **21st Congress of the Brazilian Society for microscopy and microanalysis**, Lindóia, 2006.
103. PRÖBSTER, L. Compressive strength of two modern all-ceramic crowns. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.5, n.5, p.409-414, Sept./Oct, 1992.
104. PRÖBSTER, L. et al. In vitro evaluation of a glass-ceramic restorative material. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v.24, n.9, p.636-645, Sept, 1997.

105. VALVERDE, G.B. **Estudo comparativo da resistência à flexão dos sistemas Targis-Vectris, IPS-Empress, liga de Níquel-Cromo e Resina Composta**. 2000. 128f. Dissertação (Mestrado em Reabilitação Oral) - Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
106. KOKUBO, T. ; ABE, Y.; YAMAMURO, T.; Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. **J.Mat.Science**. v.1, p. 233-38, 1990.
107. HENCH, L.L.; SPLINTER, R.J.; ALLEN, W.C.; Bonding Mechanisms at the interface of Ceramics Prosthetic Materials. In **J. Biomed. Mater. Res. Symposium**, v.1, n.2; 1971.
108. RIEGER, W. **Medical Applications of Ceramics**. Ed. Rutgers Press, California, p. 127-29, 1976. 278p.
109. PEREIRA, M.M. et al., Preparation and Biocompatibility of PMMA reinforced with bioactive particles. **Rev. Mat. Res**, v.6, n.3, p.311-315. Set. 2003.
110. GOLDENBERG, S. - Estudo comparativo das reações teciduais à implantação de silicone e politetrafluoroetileno expandido no dorso de ratos. **Acta Cir. Bras.**, v.12, n.3, p.182-188, 1997.
111. AZA, A.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; Slow-Crack-Growth Behavior of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processed by Different Methods. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.86, n.1, p.115–120, 2003.
112. Chevalier, J.; Deville S., and Fantozzi, G.; Nanostructured Ceramic Oxides with a Slow Crack Growth Resistance Close to Covalent Materials. **Nano Lett**. v.5, n.7, 2005.
113. STRUB, J.R.; BESCHNIDT, S.M. Fracture strength of 5 different all-ceramic crown system. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.11, n.6, p.602-609, Nov./Dec. 1998.
114. SCHERRER, S.S.; DENRY, I.L., BELSER, U.C.; Effect of wather exposure on the fracture toughness and flexure strength of a dental glass. **Dent Mat**. V.17, p.367-371. 2001

115. JALLOT, E.; Correlation Between Hydroxiapatite Osseointegration and Young's Modulus.; **J. Medical Eng. and Phy.**; v.20, p.697-701, 1998.
116. CHONG, K.H. et al. Flexural strength of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia core materials. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.15, n.2, p.183-188, Mar./Apr. 2002.
117. WHITE, S.N. et al. Modulus of rupture of the Procera All-Ceramic System. **J. Esthet. Dent.**, Ontario, v.8, n.3, p.120-126, 1996.
118. SEGHI, R.R. et al. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **J. Prosthet. Dent.**, ST. LOUIS, V.74, N.2, P.145-150, 1995.
119. EVANS, D.B.; O BRIEN, W.J. Fracture strength of glass infiltrated-magnesia core porcelain. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.12, n.1, p.38-44, Jan./Feb. 1999.
120. CATTELL, M.J. et al. The biaxial flexural strength of two pressable ceramic systems. **J. Dent.**, Guildford, v.27, n.3, p.183-196, Mar. 1999.
121. CATTELL, M. J. et al. Flexural strength optimisation of a leucite reinforced glass ceramic. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v.17, n.1, p.21-33, Jan. 2001.
122. DENRY, I.L. ET AL. Effect of cubic leucite stabilization on the flexural strength of feldspathic dental porcelain. **J. Dent. Res.**, washington, v.75, n.12, p.1928-1935, 1996.
123. HÖLAND, W. et al. A comparison of the microstructure and properties of the IPS-Empress 2 and the IPS-Empress glass-ceramics. **J. Biomed. Mater. Res.**, New York, v.53, n.4, p.297-303, Mar. 2000.
124. CAMPBELL, S.D. A comparative strength study of metal ceramic and all-ceramic esthetic materials: Modulus of rupture. **J. Prosthet. Dent.**, St.Louis, v.62, n.4, p.476-479, Oct. 1989.

125. JOSEPHSON, B.A et al. A compressive strength study of an all-ceramic crown. **J. PROSTHET. DENT.**, ST. LOUIS, v.53, n.3, p.301-303, MAR. 1985.
126. JOSEPHSON, B.A et al.; A compressive strength study of complete ceramic crowns: part ii. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, V.65, N.3, P.388-391, MAR. 1991.
127. YOSHIMURA, H.N., MOLISANI, A.L., NARITA, N.E.; Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y₂O₃-CaO. **Ceram.** 53, p.116-132, 2007.
128. MITOV, G.; LOHBAUER, U.; RABBO, M.A. Investigations of subcritical crack propagation of the Empress 2 all-ceramic system. **Dent. Mat.** Article in press, 2008. .
129. GRIGGS, G.; KISHEN, A.; LE, K.N.; Mechanism of strength increase for a hydrothermal porcelain. **Dent Mat.** v.19, p625-631. 2003.
130. CATTELL, M.J. et al. The transverse strength, reliability and microstructural features of four dental ceramics – Part I. **J. Dent.**, Guildford, v.25, n.5, p. 399-407, Sept. 1997.
131. DRUMMOND, J.L. et al. Mechanical property evaluation of pressable restorative ceramics. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v.16, n.3, p.226-233, May 2000.
132. EISENBARTH, B. et al. Influence of the surface structure of titanium materials on the adhesion of fibroblasts; **Biomaterials.** V.17, p.1399-1403, 1999.