



**BERNARDO FABRICO DE COROAS DENTÁRIAS  
MIGUEL DE ALUMINA REFORÇADA COM  
GRAÚDO ZIRCÓNIA POR MANUFATURA  
VIOLAS ADITIVA**

Relatório de Dissertação do Mestrado em  
Engenharia Biomédica

**ORIENTADORES**

Professor Doutor Célio Gabriel Figueiredo Pina

Doutora Ana Catarina Moreno Branco

Dezembro de 2025



**BERNARDO FABRICO DE COROAS DENTÁRIAS  
MIGUEL DE ALUMINA REFORÇADA COM  
GRAÚDO ZIRCÓNIA POR MANUFATURA  
VIOLAS ADITIVA**

**JÚRI**

*Presidente:* Maria Helena de Figueiredo Ramos Caria,  
Escola Superior de Saúde de Setúbal, Instituto  
Politécnico de Setúbal

*Orientador:* Professor Doutor Célio Gabriel Figueiredo  
Pina, Escola Superior de Tecnologia de Setúbal,  
Instituto Politécnico de Setúbal

*Vogal:* Professor Doutor Bruno Miguel Fernandes  
Nunes, Escola Superior de Tecnologia de Setúbal,  
Instituto Politécnico de Setúbal

Dezembro de 2025

# Agradecimentos

Gostaria, antes de mais, expressar o meu mais sincero agradecimento aos meus orientadores, pelo apoio constante, pela orientação dedicada e pelo conhecimento transmitido ao longo de toda a realização desta dissertação. Ao Professor Célio Pina, agradeço profundamente a sua disponibilidade, os conselhos, a sabedoria e o acompanhamento atento em cada etapa, seja na tomada de decisões, na mudança de planos ou na otimização de processos. A sua preparação e orientação foram essenciais.

À Doutora Ana Catarina Branco, deixo igualmente o meu agradecimento pela disponibilidade permanente e pela transferência de conhecimentos em todas as fases do trabalho, desde a impressão até à utilização de cada equipamento necessário. A sua orientação foi absolutamente fulcral para a concretização deste projeto, serei sempre grato.

Agradeço também à Escola Superior de Tecnologia de Setúbal e, de forma mais abrangente, ao Instituto Politécnico de Setúbal, pelas oportunidades proporcionadas, especialmente no âmbito da área da Biomédica. Reconheço igualmente a importância do acesso às plataformas online disponibilizadas, fundamentais quer para a consulta de artigos científicos, quer para a realização deste e de muitos outros trabalhos.

Um especial agradecimento ao Instituto Superior Técnico e ao Instituto Universitário Egas Moniz, pela cedência de equipamento indispensável ao desenvolvimento experimental desta dissertação. Ao Tiago Santos, da HiTec, agradeço a disponibilidade e a autorização de utilização dos equipamentos de *scanning*

Aos meus colegas e amigos de laboratório, Miguel, Joana, Filipa, Marta, Bruno, e todos os outros, deixo um agradecimento especial. O vosso companheirismo, apoio e espírito de entreatajuda transformaram dificuldades em aprendizagem e motivação.

A todos aqueles que me acompanharam neste percurso de forma direta ou indireta Prima Catarina, Primo João, Filipa, Íris, Fábio, João, Rubén e Inês, agradeço o incentivo, a companhia e o afeto. A vossa presença, mesmo nos pequenos gestos, tornou este caminho mais leve e mais feliz.

Aos meus Pais, Irmã Sofia e Avós, deixo o meu mais profundo agradecimento. São o meu pilar, o meu porto seguro e a base de todas as minhas conquistas. O vosso amor incondicional, apoio, compreensão e aconselhamento foram essenciais para a realização desta dissertação.

Por fim, agradeço à restante família, pelo carinho, pelo apoio discreto e pela força que sempre me transmitiram. É no conforto da nossa união que encontro a motivação.

# Resumo

O aumento da esperança média de vida e a crescente preocupação pela saúde oral têm intensificado a procura por materiais restauradores capazes de mimetizar o tecido dentário perdido. As coroas dentárias são amplamente utilizadas, porém apresentam limitações, como desgaste, fratura e desperdício de material associado aos métodos convencionais de fabrico. Neste contexto, o fabrico aditivo surge como uma alternativa promissora.

Esta dissertação teve como objetivo desenvolver um compósito cerâmico de alumina reforçada com zircónia, avaliando o seu potencial para a produção de coroas dentárias por *robocasting*. Inicialmente, foram produzidas amostras por vazamento de suspensões, com 5, 10, 15 e 20% de concentração mássica de zircónia. O compósito 10%ZTA evidenciou o equilíbrio mais adequado entre porosidade, dureza e tenacidade.

Foram posteriormente formuladas pastas com reologia adequada para o *robocasting*, permitindo imprimir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb, ZrO<sub>2</sub>-Rb e ZTA-Rb. Os materiais impressos foram caracterizados mecanicamente e comparados com zircónia comercial. Os resultados demonstraram que o ZTA-Rb apresenta a combinação mais favorável de densidade, dureza e tenacidade, destacando-se como o material mais promissor para coroas dentárias.

**Palavras-Chave:** Restauração dentária; Coroa dentária; Impressão 3D; Alumina; Zircónia, Alumina reforçada com zircónia

# Abstract

The rise in longevity and the growing concern for oral health have intensified the demand for restorative materials capable of mimicking lost dental tissue. Dental crowns are widely used, however, they present limitations such as wear, fracture, and material waste associated with conventional manufacturing methods. In this context, additive manufacturing emerges as a promising alternative.

This dissertation aimed to develop a ceramic composite of alumina reinforced with zirconia, evaluating its potential to produce dental crowns through robocasting. Initially, samples were produced by slip casting, with 5, 10, 15, and 20% zirconia mass concentration. The 10%ZTA composite showed the most suitable balance between porosity, hardness, and toughness.

Pastes with suitable rheology for robocasting were subsequently formulated, enabling the printing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rb,  $\text{ZrO}_2$ -Rb, and ZTA-Rb. The printed materials were mechanically characterized and compared with commercial zirconia. The results demonstrated that ZTA-Rb presents the most favorable combination of density, hardness, and toughness, standing out as the most promising material for dental crown applications.

**Keywords:** Dental restoration; Dental crown; 3D printing; Alumina; Zirconia; Zirconia-toughened alumina

# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>i</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>ii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>Índice</b> .....	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>vi</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>vii</b>
<b>Lista de Siglas e Acrónimos</b> .....	<b>viii</b>
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Motivação</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Introdução ao Problema</b> .....	<b>1</b>
<b>1.3. Objetivo</b> .....	<b>2</b>
<b>1.4. Organização da Dissertação</b> .....	<b>2</b>
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>4</b>
<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1. Cavidade Oral</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2. Degradação do tecido dentário</b> .....	<b>6</b>
<b>2.3. Cerâmicos Dentários</b> .....	<b>7</b>
<i>2.3.1. Cerâmicos de Baixa Tenacidade à Fratura</i> .....	<i>8</i>
<i>2.3.2. Cerâmicos de Alta Tenacidade à Fratura</i> .....	<i>8</i>
<b>2.4. Desgaste dos materiais Dentários</b> .....	<b>11</b>
<b>2.5. Fabrico Aditivo de Materiais Cerâmicos</b> .....	<b>14</b>
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>17</b>
<b>Materiais e Métodos</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1. Materiais</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2. Produção de amostras por vazamento de suspensões</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3. Produção das pastas para <i>Robocasting</i></b> .....	<b>20</b>
<b>3.4. Impressão e Parâmetros de <i>Robocasting</i></b> .....	<b>20</b>
<b>3.5. Tratamento Térmico</b> .....	<b>21</b>
<b>3.6. Caracterização Reológica das pastas</b> .....	<b>22</b>

<b>3.7. Caracterização das amostras .....</b>	<b>23</b>
3.7.1. <i>Densidade e Porosidade</i> .....	23
3.7.2. <i>Dureza e Tenacidade</i> .....	24
3.7.3. <i>Microscopia Eletrónica de Varrimento</i> .....	24
3.7.4. <i>Rugosidade da Superfície</i> .....	25
3.7.5. <i>Comportamento Tribológico</i> .....	25
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>28</b>
<b>Resultados .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1. Caracterização das Amostras produzidas por vazamento de suspensões .....</b>	<b>28</b>
<b>4.2. Reologia das Pastas para impressão .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3. Caracterização das Amostras produzidas por <i>Robocasting</i>.....</b>	<b>32</b>
<b>4.4. Comportamento tribológico .....</b>	<b>36</b>
<b>Capítulo 5 .....</b>	<b>38</b>
<b>Discussão de resultados .....</b>	<b>38</b>
<b>Capítulo 6 .....</b>	<b>44</b>
<b>Conclusão .....</b>	<b>44</b>
<b>6.1. Perspetivas Futuras .....</b>	<b>45</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>46</b>

# Lista de Figuras

<b>Figura 2.1-</b> Constituição do dente humano, adaptado de [6] .....	5
<b>Figura 2.2-</b> Diferentes aplicações dos cerâmicos dentários, adaptado de [2] .....	7
<b>Figura 2.3</b> -(A) Configuração “ <i>pin-on-plate</i> ”; (B) <i>Set-up</i> do simulador de Mastigação, adaptado de [2]. .....	12
<b>Figura 2.4-</b> Esquema dos processos de fabrico aditivo de cerâmicos, (A)- <i>Vat photopolimerization</i> , (B)- <i>Robocasting</i> , (C)- <i>Material Jetting</i> , (D)- <i>Binder Jetting</i> ,adapatado de [33]. .....	16
<b>Figura 3.1-</b> Fluxograma do Procedimento Experimental.....	17
<b>Figura 3.2-</b> Perfil desenvolvido no Prusa Slicer .....	20
<b>Figura 3-3-</b> Ciclo Térmico .....	22
<b>Figura 3.4-</b> Comprimento da fissura mais longa da marca de indentação .....	24
<b>Figura 3.5-</b> A) Montagem da cúspide; B) Montagem da placa de material protésico. ....	25
<b>Figura 3.6-</b> Simulador de mastigação (CS-4.2 SD Mechatronik).....	26
<b>Figura 3.7-</b> Scan da cúspide A) antes ensaio e B) após ensaio de mastigação .....	27
<b>Figura 4.1-</b> Densidade experimental e teórica das amostras produzidas por vazamento de suspensões .....	29
<b>Figura 4.2-</b> Porosidade das amostras obtidas por slip casting .....	30
<b>Figura 4.3-</b> Dureza e Tenacidade à fratura das amostras produzidas por vazamento de suspensões .....	31
<b>Figura 4.4-</b> Ensaio reológico das pastas utilizadas para a impressão .....	32
<b>Figura 4.5-</b> Densidade teórica e experimental das amostras obtidas por métodos de fabrico subtrativo e aditivo .....	33
<b>Figura 4.6-</b> Porosidade das amostras impressas .....	33
<b>Figura 4.7-</b> Dureza e tenacidade à fratura das amostras obtidas por métodos de fabrico subtrativo e aditivo .....	34
<b>Figura 4.8-</b> Rugosidade da superfície das amostras obtidas por métodos de fabrico subtrativo e aditivo .....	35
<b>Figura 4.9-</b> Imagens MEV de elétrons secundários da superfície dos materiais protésicos utilizados, A- $ZrO_2$ -MS, B- $ZrO_2$ -Rb, C- $Al_2O_3$ -Rb e D- ZTA-Rb, (→) representam exemplos de poros e (■) aglomerados de zircónia.....	36
<b>Figura 4.10-</b> Imagens MEV de elétrons secundários da superfície das cúspides após ensaio de mastigação, A- $ZrO_2$ -MS, B- $ZrO_2$ -Rb, C- $Al_2O_3$ -Rb e D- ZTA-Rb .....	37
<b>Figura 4.11-</b> Coeficiente de desgaste das cúspides. ....	37

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> -Propriedades Mecânicas do Esmalte e Dentina [7], [9], [10] .....	5
<b>Tabela 2.2</b> -Densidade e Propriedades Mecânicas do Cerâmicos mais utilizados [15], [17], [26] .....	10
<b>Tabela 3.1</b> - Concentração mássica dos diferentes componentes utilizados para a produção das suspensões para vazamento de suspensões.....	19
<b>Tabela 4.1</b> -Propriedades das amostras produzidas por vazamento de suspensões .....	28
<b>Tabela 4.2</b> - Propriedades das amostras produzidas por <i>robocasting</i> .....	32

# Lista de Siglas e Acrónimos

<b>3D</b>	Tridimensional
<b>c</b>	Fase cubica
<b>CAD</b>	Desenho assistido por computador
<b>FFF</b>	Fabrico por Filamento Fundido
<b>K</b>	Coeficiente de desgaste
<b>K<sub>ic</sub></b>	Tenacidade à fratura por indentação
<b>m</b>	Fase monoclinica
<b>m<sub>água</sub></b>	Massa em água
<b>m<sub>ar</sub></b>	Massa ao ar
<b>MEV</b>	Microscópio eletrónico de varrimento
<b>PVA</b>	Ácido polivinílico
<b>rpm</b>	Rotações por minuto
<b>t</b>	Fase tetragonal
<b>TZP</b>	Zircónia tetragonal parcialmente estabilizada
<b>ZTA</b>	Alumina reforçada com zircónia

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1. Motivação

Devido ao aumento da esperança média de vida, e à crescente preocupação com a saúde oral e com a estética, verifica-se uma elevada procura por materiais de restauração dentária. Os danos ou perdas de tecido dentário têm implicações significativas nos processos de fonética, estética e mastigação. A reparação ou substituição destes tecidos é realizada através da utilização de materiais artificiais (cerâmicos, metais, resinas e compósitos), que devem ser capazes de resistir às severas exigências mecânicas, químicas e térmicas da cavidade oral.

### 1.2. Introdução ao Problema

As coroas dentárias cerâmicas são amplamente utilizadas na reabilitação oral devido à sua biocompatibilidade, estabilidade química e capacidade de mimetizar a cor e a translucidez dos dentes naturais. No entanto, a sua longevidade clínica continua a ser condicionada por fenómenos de desgaste, fratura e falhas de ligação com a estrutura dentária subjacente.

Tradicionalmente, as coroas cerâmicas são produzidas por técnicas de fabrico subtrativo, como a fresagem de blocos pré-sinterizados ou totalmente sinterizados. Embora estas abordagens estejam bem estabelecidas na prática clínica, apresentam limitações importantes como elevado desperdício de material, restrições geométricas associadas às ferramentas de corte, desgaste das fresas, tempos de processamento relativamente longos e custo acrescido por unidade produzida. Além disso, a microestrutura final do material depende fortemente do histórico de processamento, o que pode comprometer propriedades como a tenacidade à fratura e a resistência à fadiga.

O fabrico aditivo de materiais cerâmicos surge como uma alternativa promissora para a produção de restaurações dentárias personalizadas. Em particular, o *robocasting* (*material extrusion* de pastas cerâmicas) permite fabricar geometrias complexas de forma, camada a camada, com menor desperdício de material e maior liberdade de desenho. Contudo, continua a ser necessário otimizar a formulação das pastas cerâmicas e os ciclos de sinterização, de modo a obter microestruturas densas, com baixa porosidade e propriedades mecânicas adequadas para aplicações em coroas dentárias.

A alumina reforçada com zircónia (*ZTA – Zirconia-Toughened Alumina*) constitui uma classe de materiais com elevado potencial para estas aplicações, combinando estabilidade química da alumina com os mecanismos de reforço por transformação da zircónia parcialmente estabilizada. Assim, torna-se relevante estudar o comportamento deste compósito processado por métodos de vazamento de suspensões e por *robocasting*, avaliando a viabilidade da sua aplicação em coroas dentárias.

### **1.3. Objetivo**

O objetivo desta dissertação foi produzir e estudar um material cerâmico de alumina reforçada com zircónia, com o propósito de avaliar o seu potencial para a fabricação de coroas dentárias por *robocasting*. A combinação destes materiais visa otimizar as propriedades mecânicas, como resistência e tenacidade, essenciais para as coroas dentárias. A utilização do *robocasting* é um método de fabrico aditivo promissor para a produção personalizada de coroas dentárias, contribuindo para o avanço do fabrico aditivo na medicina dentária.

### **1.4. Organização da Dissertação**

A presente dissertação está organizada em seis capítulos. No Capítulo 1 – Introdução, são apresentadas a motivação do trabalho, o enquadramento do problema e os principais objetivos da investigação. O Capítulo 2 – Revisão bibliográfica aborda a anatomia e as propriedades mecânicas dos tecidos dentários, os principais materiais cerâmicos utilizados em odontologia, os mecanismos de desgaste associados às restaurações dentárias e as principais técnicas de fabrico aditivo aplicadas a cerâmicos.

O Capítulo 3 – Materiais e métodos descreve detalhadamente os materiais utilizados, os métodos de processamento por vazamento de suspensões e *robocasting*, os tratamentos térmicos aplicados e as técnicas de caracterização microestrutural, mecânica e tribológica. O Capítulo 4 – Resultados apresenta os resultados experimentais obtidos para as diferentes composições e métodos de fabrico.

No Capítulo 5 – Discussão, é feita uma análise crítica dos resultados, relacionando-os com o estado da arte e com os requisitos necessários à aplicação dos materiais em coroas dentárias. Por fim, o Capítulo 6 – Conclusões e perspectivas futuras reúne as principais conclusões do trabalho e apresenta propostas para futuras linhas de investigação nesta área.

# Capítulo 2

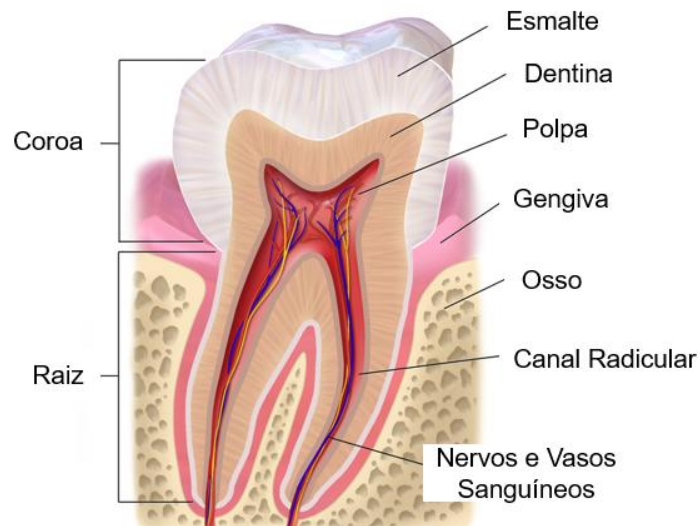
## Revisão Bibliográfica

### 2.1. Cavidade Oral

A cavidade oral inclui um conjunto de estruturas como o palato mole, o palato duro, as gengivas, a língua, os lábios e as bochechas. Os dentes desempenham um papel preponderante no suporte dos ossos e dos tecidos adjacentes. Devido à sua estrutura e composição, possuem propriedades mecânicas fundamentais para a fonética, estética e a mastigação, permitindo cortar, rasgar e triturar alimentos [1], [2].

A dentição permanente de um ser humano é constituída por 32 dentes, divididos pelos dois maxilares [2], [3].

O dente humano é dividido em duas partes, a coroa visível na boca, e a raiz, que está fixa no osso alveolar, conforme ilustrado na Figura 2.1. A camada exterior da coroa é o esmalte - o tecido com dureza mais elevada do corpo humano - constituído por cerca de 96 % de hidroxiapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), 2-3 % de água e 1-2 % de material orgânico (sobretudo proteínas como a amelogenina e a enamelinina) [4]. O esmalte tem uma estrutura organizada em camadas de cristais de hidroxiapatite agrupados de forma paralela e unidos por uma fina camada rica em proteínas. Estes cristais têm aproximadamente 200 nm de comprimento e 80 nm de largura, estando dispostos num padrão altamente ordenado, conferindo ao esmalte a sua elevada dureza (Tabela 2.1) [4], [5].



**Figura 2.1**-Constituição do dente humano, adaptado de [6]

A dentina está localizada entre o esmalte e a polpa, sendo considerada um tecido biológico hidratado, rico em proteínas e minerais. A sua estrutura é composta por cristais de apatite fosfórica [5], [7]. Ao contrário do esmalte a dentina é uma estrutura porosa que contém cerca de 70% de material inorgânico, 18 % de material orgânico e 12 % de água [7]. Comparativamente com o esmalte possui propriedades mecânicas inferiores (Tabela 2.1).

Entre o esmalte e a dentina existe a junção dentina-esmalte, uma interface natural que contribui para dissipar as tensões aplicadas sobre o dente e evitar a propagação de fissuras provenientes do esmalte. Em conjunto com a dentina, esta junção contribui para manter o esmalte intacto durante a mastigação [7].

No interior do dente encontra-se a polpa dentária, um tecido mole ricamente irrigado por vasos sanguíneos e nervos. Divide-se em polpa coronária (na coroa) e polpa radicular (entre o colo e o ápice da raiz). É responsável pela formação da dentina e pelo fornecimento de nutrientes necessários ao dente [8].

**Tabela 2.1** -Propriedades Mecânicas do Esmalte e Dentina [7], [9], [10]

	<b>Esmalte</b>	<b>Dentina</b>
<b>Dureza (HV)</b>	250–500	70–80
<b>Tenacidade à fratura (Kc) [MPa·m<sup>1/2</sup>]</b>	2–3,5	1–2
<b>Módulo de Young (GPa)</b>	60–80	10–20
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,8–3,1	1,8-2,2

## 2.2. Degradação do tecido dentário

O refluxo gastroesofágico, os traumatismos, a mastigação, as cáries dentárias, o bruxismo, a xerostomia, a periodontite e o envelhecimento são alguns fatores relacionados com o desgaste dos dentes.

O Refluxo gastroesofágico provoca um ambiente ácido na cavidade oral devido ao refluxo de ácido gástrico, potenciando a degradação do esmalte e o desgaste gradual. Os traumatismos, geralmente estão associados a acidentes, que podem originar a perda do dente imediatamente ou a médio prazo comprometendo a função mastigatória e causando dor ou hipersensibilidade [11].

A mastigação é a etapa inicial da digestão e tem como função triturar e misturar os alimentos, formando o bolo alimentar. Durante a mastigação, o deslizamento normal dos dentes é de cerca de 0,9 a 1,2 mm e as forças variam entre 3 e 36 N [2]. O desgaste dentário associado a esta ação depende das propriedades físicas e mecânicas dos alimentos (reologia, dureza, fragilidade, forma e dimensão) e é agravado por variações de temperatura (0–55 °C) e de pH (1–10), que induzem tensões térmicas e desmineralização dos tecidos [11].

A cárie dentária é uma patologia que resulta, principalmente, de uma má higiene oral. Desenvolve-se a partir da formação de biofilmes bacterianos que, ao metabolizarem hidratos de carbono fermentáveis, produzem ácidos responsáveis pela dissolução localizada dos tecidos dentários. Este processo pode conduzir à perda total ou parcial do dente [12].

Patologias como o bruxismo — caracterizado por ranger ou apertar os dentes, sobretudo durante o sono — geram forças mastigatórias muito superiores às habituais, com forças médias entre 105 e 420 N e forças máximas que podem atingir 900 N, provocando desgaste excessivo[2]. A xerostomia reduz a produção de saliva e compromete funções essenciais, aumentando a fricção e o risco de desgaste [13].

A periodontite é uma inflamação crónica das gengivas causada por biofilmes bacterianos, que destrói de forma irreversível os tecidos de suporte do dente (ligamento periodontal e osso alveolar), conduzindo à sua perda se não for tratada [14].

Por fim, o envelhecimento contribui para o desgaste natural do esmalte e para alterações nas estruturas de suporte, como recessão gengival e perda óssea, aumentando a mobilidade e vulnerabilidade dos dentes. O aumento da esperança de vida intensifica a importância da preservação da dentição natural ao longo do tempo [11].

## 2.3. Cerâmicos Dentários

Para a substituição ou reparação dos tecidos dentários afetados, são utilizados materiais artificiais. Os materiais protésicos utilizados necessitam de suportar as diferentes condições químicas, mecânicas e térmicas da cavidade oral.

Atualmente existem inúmeros materiais e tecnologias que possibilitam a restauração funcional dos tecidos dentários. O dente humano apresenta propriedades como elevada resistência à compressão, a baixa condutividade térmica e elétrica e estabilidade de cor [2], [15].

Os cerâmicos são o grupo de materiais mais utilizado na restauração ou substituição dos dentes, pois apresentam propriedades semelhantes à do dente humano [15]. Contudo apresentam algumas limitações, como o aparecimento de fendas, que reduzem a sua capacidade de suportar as elevadas cargas geradas durante a mastigação e a mordida, bem como o desgaste provocado nas superfícies dentárias antagonistas [2].

De forma geral, os cerâmicos odontológicos podem ser classificados em dois grandes grupos: os cerâmicos com alta tenacidade à fratura e os cerâmicos com baixa tenacidade à fratura [3], [16].

Os cerâmicos de baixa tenacidade à fratura incluem os vitrocerâmicos, como o dissilicato de lítio e a leucite, com aplicação predominante em facetas e restaurações dentárias (*inlays/onlays*), representados na Figura 2.2 A e B. Apesar de reproduzirem de forma eficiente a translucidez do dente natural [17], a sua elevada fragilidade compromete o desempenho clínico. Estes materiais estão sujeitos a desgaste e a fraturas, sobretudo em regiões posteriores [16].

Os cerâmicos de elevada tenacidade à fratura, como a alumina e a zircónia, são amplamente utilizadas na produção de coroas, pontes e implantes dentários (Figura 2.2 C e D). Nestes casos, o desgaste do material é praticamente irrelevante e o impacto sobre os dentes antagonistas é bastante inferior ao observado nos vitrocerâmicos. O principal mecanismo de deterioração dos dentes antagonistas deve-se à penetração de irregularidades (asperezas) da superfície cerâmica, mais dura, no esmalte e na dentina, provocando cortes e sulcos nestes tecidos menos resistentes [15].

A resistência ao desgaste da alumina e zircónia é superior à dos vitrocerâmicos, o que possibilita a aplicação destes materiais tanto em dentes anteriores como posteriores, sendo capazes de suportar as forças distintas envolvidas no processo de mastigação [15].



Figura 2.2- Diferentes aplicações dos cerâmicos dentários, adaptado de [2]

### 2.3.1. Cerâmicos de Baixa Tenacidade à Fratura

O **Dissilicato de Lítio** ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), é um vitrocerâmico que integra o sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  com uma ampla aplicação na odontologia devido às suas propriedades estéticas e biocompatibilidade. Possui uma microestrutura característica, formada por cristais aciculares de dissilicato de lítio entrecruzados, inseridos numa matriz vítrea [16]. Em comparação com outros vitrocerâmicos, este material apresenta uma resistência mecânica superior e maior tenacidade à fratura, conforme a Tabela 2.2, consequência do elevado teor cristalino e da elevada densidade de cristais entrelaçados. É utilizado em restaurações dentárias, em particular anteriores, devido às suas propriedades óticas e desempenho mecânico[15], [18] .

A **Leucite** ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) é um aluminossilicato de potássio. À temperatura ambiente apresenta uma estrutura tetragonal, enquanto a sua forma estável a altas temperaturas é cúbica. Durante o arrefecimento, a leucite cúbica transforma-se em fase tetragonal na faixa dos 600–650 °C [15].

As propriedades mecânicas dos cerâmicos à base de leucite situam-se entre as mais baixas dos principais materiais cerâmicos dentários, conforme a Tabela 2.2, sendo a sua aplicação principal em restaurações metalocerâmicas e no recobrimento estético de restaurações [19].

Para aumentar a resistência mecânica dos vitrocerâmicos, é fundamental controlar o tamanho e a morfologia dos cristais dispersos na matriz vítrea, uma vez que estes fatores retardam ou impedem a propagação de fendas, através da absorção de energia de fratura, aumentando assim a tenacidade e a resistência do material [19] . O reforço do vitrocerâmico com zircónia ou alumina, constitui também uma estratégia alternativa para melhorar as propriedades mecânicas [15].

### 2.3.2. Cerâmicos de Alta Tenacidade à Fratura

A **Zircónia** ( $\text{ZrO}_2$ ) é um material polimorfo, ou seja, pode existir em diferentes fases ou estruturas cristalinas. As fases cristalinas da zircónia são: monoclinica (m), cúbica (c) e tetragonal (t) [20]. À temperatura e pressão ambiente, a zircónia encontra-se na fase monoclinica (m). Durante a sinterização, a temperaturas superiores a  $\approx 1170$  °C, forma-se a fase tetragonal (t) [20], [21]. Esta transformação é reversível durante o arrefecimento: a transição da fase tetragonal para a monoclinica está associada a um aumento de volume, dando origem a fissuras, o que torna a zircónia pura inadequada para aplicações estruturais devido à fratura espontânea logo após o arrefecimento [15].

De forma a melhorar a resistência mecânica da zircónia é necessário controlar a transformação de fases através da adição de óxidos estabilizadores como o Óxido de Ítrio ( $Y_2O_3$ ), conferindo uma maior tenacidade à fratura [15]. Quando se adicionam 3 mol % de  $Y_2O_3$  obtém-se zircónia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada (3Y-TZP), que se mantém predominantemente na fase tetragonal à temperatura ambiente [22]. Quando existe uma fratura na zircónia o campo de tensão associado à propagação da fenda provoca a transformação local da fase tetragonal em monoclinica. Esta transformação está associada a um aumento de volume de 4,5 %, induzindo um estado de compressão na vizinhança da fenda e retardando a sua propagação [22].

A 3Y-TZP apresenta uma elevada tenacidade à fratura (Tabela 2.2), alta resistência à flexão, estabilidade térmica e química, boa biocompatibilidade e resistência à corrosão, quando comparada com outros materiais utilizados em odontologia. Este conjunto de propriedades torna a zircónia um dos materiais mais utilizados na produção de coroas, pontes e implantes dentários[15].

Restaurações em 3Y-TZP são habitualmente recobertas com uma camada de *glaze* (vidrado), de modo a alcançar propriedades óticas semelhantes às dos dentes adjacentes, como a cor e a translucidez. Esta camada vítrea funciona como proteção da infraestrutura de zircónia, protegendo-a de manchas e alterações de cor [15], [23].

A Alumina, ou óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), é a forma estável do óxido de alumínio no estado sólido. [24]. As gerações mais recentes de componentes cerâmicos de alumina exibem alta densidade, elevada pureza, dureza elevada, Tabela 2.2, bem como resistência à corrosão e à ação de agentes químicos, baixa condutividade térmica e resistência à flexão relativamente elevada [15]. Na medicina dentária, a alumina é utilizada em implantes, *brackets* ortodônticos, pilares, coroas e pontes [15].

O desempenho mecânico da alumina pode ser otimizado através do controlo da composição química, da porosidade, da densidade e do tamanho de grão. A redução do tamanho dos grãos aumenta a absorção de energia durante a propagação intergranular de fendas aumentando assim a tenacidade [24]. A diminuição da dimensão dos poros reduz o campo de tensões local, minimizando a probabilidade de fratura. Uma elevada pureza é essencial para evitar fenómenos de dissolução superficial e conseqüentemente locais de concentração de tensões [15], [24].

A adição de óxido de magnésio como inibidor do crescimento de grão permite sinterizar a alumina a temperaturas inferiores a 1600 °C com uma microestrutura uniforme, enquanto, sem este inibidor, são necessárias temperaturas mais elevadas (próximas de 1700 °C), resultando num crescimento de grão descontrolado e heterogéneo [25], [26].

**Tabela 2.2-**Densidade e Propriedades Mecânicas do Cerâmicos mais utilizados [15], [17], [27]

	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Dureza [HV]	Tenacidade à fratura [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	Modulo de Elasticidade [GPa]	Resistência à Compressão [Mpa]
<b>Dissilicato de Lítio</b>	2,6-2,7	600-800	2,5-3,5	90-100	400-500
<b>Leucite</b>	2,5-2,6	500-600	1-2	50-80	150-300
<b>Zircónia</b>	5,5-6,2	1200-1400	6-10	200-240	2000-2500
<b>Alumina</b>	3,9-4,1	1300-2000	3-5	300-400	2000-4000

No contexto dentário, a baixa tenacidade à fratura da alumina (3–5 MPa·m<sup>1/2</sup>) e elevada dureza (1300-2000 HV) levou à sua substituição gradual pela zircónia parcialmente estabilizada por Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3Y-TZP), com tenacidade à fratura entre 6 e 10 MPa·m<sup>1/2</sup> [27].

Com o aumento do interesse da utilização da alumina na medicina dentária, desenvolveu-se uma nova classe de materiais que consiste na adição de zircónia numa matriz de alumina, aumentando a tenacidade à fratura – alumina reforçada com zircónia (*Zirconia-Toughened Alumina*) – **ZTA** [27], [28].

A matriz de alumina exerce uma restrição sobre as partículas de zircónia quando estas se encontram na fase tetragonal. O aumento da tenacidade do material decorre, pelo facto do campo de tensão formado devido á propagação da fenda induzir a transformação de fase t→m nas partículas de zircónia [28].

## 2.4. Desgaste dos materiais Dentários

Os mecanismos de desgaste dos materiais dentários resultam da interação de quatro elementos, o dente (natural ou artificial), o corpo oposto (dente antagonista ou tecido mole como a língua), uma interface sólida (partículas com maior dureza presentes no bolo alimentar) e o meio envolvente (ar ou fluido) [2], [29] .

Na tribologia, os mecanismos de desgaste mais relevantes incluem a abrasão (a dois ou três corpos), a adesão, a fadiga e o desgaste triboquímico (dissolução química associada ao processo de desgaste) [29].

O desgaste abrasivo ocorre quando uma superfície com dureza mais elevada desliza sobre uma superfície mais macia, potenciando deformação plástica ou fratura do material (abrasão a dois corpos). Este tipo de desgaste também pode ser provocado por partículas libertadas durante o movimento, sempre que estas sejam mais duras e capazes de riscar a superfície (abrasão a três corpos) [29].

A abrasão a dois corpos, ocorre quando existe contacto direto entre duas superfícies e um deslizamento repetitivo de uma contra a outra. Quando superfícies com diferentes graus de dureza interagem, a mais dura pode produzir pequenas impressões ou sulcos na superfície com menor dureza – microlavragem – porque as saliências microscópicas da superfície mais dura conseguem penetrar na superfície antagonista[30], [31].

Na abrasão a três corpos, partículas ficam interpostas entre duas superfícies em movimento. Neste caso, as partículas funcionam como um terceiro corpo, promovendo desgaste em ambas as superfícies. A diversidade do processo depende da dureza, morfologia e dimensão das partículas e das características das superfícies em contacto, bem como da intensidade e duração da interação [30], [31]

Existem quatro micro mecanismo de desgaste abrasivo, microcorte, microfadiga, microlavragem e microfratura. Estes mecanismos provocam deformação plástica seguida de remoção de material e criação de fendas. Isto ocorre porque as protuberâncias da superfície mais dura conseguem penetrar na superfície mais macia, originando microlavragem. O microcorte pode ocorrer quando estas protuberâncias deslizam sobre o material de menor dureza, produzindo pequenas lascas ou fragmentos [30]. A microfadiga está relacionada com a formação de pequenas fendas no interior do material devido a carregamentos cíclicos. Na microfadiga, os carregamentos repetidos geram concentrações de tensão em determinados pontos do material, o que pode eventualmente conduzir ao aparecimento de microfraturas [29], [30].

O desgaste adesivo ocorre quando duas superfícies em movimento formam e rompem pequenas ligações nos pontos de contacto, provocando deposição de material e deformação. Com o movimento de deslizamento contínuo, parte do material pode soltar-se, originando partículas de desgaste. Estas partículas podem voltar a aderir às superfícies ou atuar como terceiro corpo, induzindo a abrasão. O movimento repetido leva à fratura destas partículas, aumentando o número de partículas de desgaste e formando pistas de desgaste na superfície de menor dureza [31].

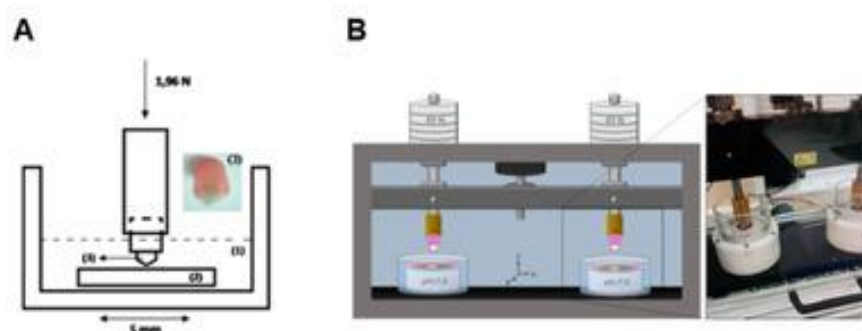
O desgaste por fadiga ocorre quando um material é submetido a forças mecânicas cíclicas, superiores à sua resistência à fadiga, provocando a formação de microfissuras na sua superfície que podem propagar-se para regiões mais profundas do material [31]. Neste mecanismo de desgaste, ocorre a delaminação do material, as partículas produzidas por este processo podem ficar entre as duas superfícies, partículas de terceiro corpo, alterando o mecanismo de desgaste para abrasão de três corpos [31]. De uma forma geral, a delaminação superficial é potenciada por interações resultantes dos mecanismos de adesão, abrasão e fadiga[31].

O desgaste triboquímico ocorre quando existe uma reação química na interface entre as duas superfícies. O produto desta reação química entre as duas superfícies em contacto, resulta na formação de novos compostos químicos e danos na superfície. No ambiente oral, os agentes podem ser extrínsecos como ácidos presentes nos alimentos, bebidas e fármacos ou intrínsecos como os ácidos gástricos. Este mecanismo de desgaste consiste na formação de partículas de desgaste coadjuvada pela ação química.[31].

A compreensão dos mecanismos de desgaste que ocorrem nas superfícies dentárias, naturais ou artificiais, é essencial para o desenvolvimento de novas estratégias que permitam reduzir a perda de material e, assim, garantir a longevidade clínica, a estética e a integração adequada na arcada dentária [2].

Este aspeto assume uma importância crescente, uma vez que a esperança média de vida continua a aumentar e, conseqüentemente, os dentes necessitam de manter a sua função durante períodos cada vez mais prolongados [2].

Os estudos sobre o desgaste de materiais dentários são geralmente realizados através de ensaios com configuração simples, como os testes *pin-on-plate* e *pin-on-disc*, Figura 2.3 (A), que permitem uma avaliação rápida das propriedades dos materiais e a compreensão dos seus mecanismos de desgaste[2].



**Figura 2.3** -(A) Configuração “*pin-on-plate*”; (B) *Set-up* do simulador de Mastigação, adaptado de [2].

De forma a reproduzir as condições da cavidade oral são utilizados simuladores de mastigação, Figura 2.3 (B), que permitem obter valores representativos da resistência ao desgaste dos materiais protésicos. Neste tipo de ensaios é utilizado água ou saliva artificial como meio lubrificante, tratando-se de ensaios de desgaste a dois corpos [2]. No entanto, poucos trabalhos abordam o comportamento dos materiais na presença de partículas de terceiro corpo, que simulam o papel dos alimentos em ensaios de desgaste de três corpos [2]. Assim, o desenvolvimento de materiais utilizado em restaurações dentárias deve considerar o dente natural bem como do material protésico, de forma a minimizar a perda de material e garantir a durabilidade e funcionalidade do conjunto [2].

## 2.5. Fabrico Aditivo de Materiais Cerâmicos

Na medicina dentaria, os cerâmicos utilizados são normalmente produzidos através de técnicas de fabrico subtrativo, como a fresagem, desbaste com discos de diamante, entre outras. Todas estas técnicas envolvem uma remoção de material a partir de blocos cerâmicos. Este processo de fabrico possui desvantagens como o elevado desperdício de material e limitações na precisão e detalhe das peças [32].

O fabrico aditivo é um processo de fabrico, a partir de modelos 3D, em que a peça é construída por deposição de material camada sobre camada. Nos últimos anos, as tecnologias de fabrico aditivo evoluíram significativamente, permitindo fabricar peças com estruturas complexas, em escalas que vão da macro à micro e nanoescala. A gama de materiais utilizados continua a expandir-se, incluindo diversos tipos de metais, cerâmicos, resinas e compósitos [32], [33].

A tecnologia de fabrico aditivo de cerâmicos tem vindo a consolidar-se como solução promissora para a produção de restaurações dentárias, oferecendo vantagens face às técnicas tradicionais, como a fresagem. Embora o fabrico aditivo de resinas e metais já se tenha tornado método estabelecido em odontologia, o fabrico aditivo de cerâmicos ainda se encontra em fase de desenvolvimento, com novas tecnologias e equipamentos a surgirem constantemente. Estes avanços têm melhorado a precisão da impressão e o desempenho mecânico dos componentes fabricados [33].

Para o fabrico aditivo de peças cerâmicas podem-se utilizar vários métodos, métodos indiretos: a Fotopolimerização (*Vat Photopolymerization*), *Robocasting*, *Material Jetting*, *Binder Jetting* e métodos diretos *Selective Laser Melting* e *Selective Laser Sintering*. Nos métodos indiretos a peça fabricada por manufatura aditiva tem de ser submetida a um ciclo térmico que visa a sua densificação e aumento da resistência mecânica.

No processo de fotopolimerização, um polímero fotocurável é reticulado através de um laser ou de uma fonte de luz, transformando a fase do material de líquida em sólida (Figura 2.4(A)). Os pós cerâmicos são combinados com fotopolímeros líquidos para formar uma suspensão, e à medida que os componentes fotossensíveis são polimerizados após interação com a radiação, as partículas cerâmicas ficam retidas numa matriz sólida. Este processo apresenta vantagens como elevada precisão, boa resolução das peças produzidas, eficiência, qualidade de impressão e bom acabamento [33].

O método de *robocasting* (Figura 2.4(B)), consiste na extrusão de uma pasta, isto é uma suspensão com uma elevada concentração de partículas cerâmicas. Estas pastas são extrudidas através de um bocal, que deposita o material na forma de filamento camada a camada. Existem três mecanismos de extrusão das pastas neste processo de fabrico aditivo, pneumático, mecânico e de rosca. No mecanismo pneumático, a extrusão é totalmente controlada por ar comprimido, que força a saída da pasta de forma controlada. No mecanismo mecânico, um pistão com movimento linear controla o volume de pasta que é extrudida e por fim, o mecanismo de rosca, a extrusão da pasta é feita pela rotação de um fuso para controlar a pasta extrudida [33], [34].

Neste processo, é essencial assegurar a estabilidade da pasta durante a impressão, garantido o mínimo de imperfeições na peça. Como tal a pasta tem de ter um comportamento pseudoplástico onde apresenta uma elevada viscosidade quando está em repouso e reduzida viscosidade quando é submetida a uma determinada pressão ou agitação, para possibilitar uma extrusão suave e assegurar que a mesma, mantém a sua forma após a deposição, esta deve ser capaz de suportar todas as camadas que serão impressas mantendo a sua forma[34].

Os materiais utilizados neste método desempenham um papel importante, pois as pastas utilizadas têm na sua constituição uma elevada concentração de cerâmicos, por isso, é necessário adicionar à sua formulação componentes como dispersantes e plastificantes[35].

O dispersante é um componente utilizado para desagregar partículas que se encontram aglomeradas numa suspensão, promovendo uma distribuição homogénea de todas as partículas. Desta forma, contribui para a diminuição da viscosidade e para a estabilização da formulação.

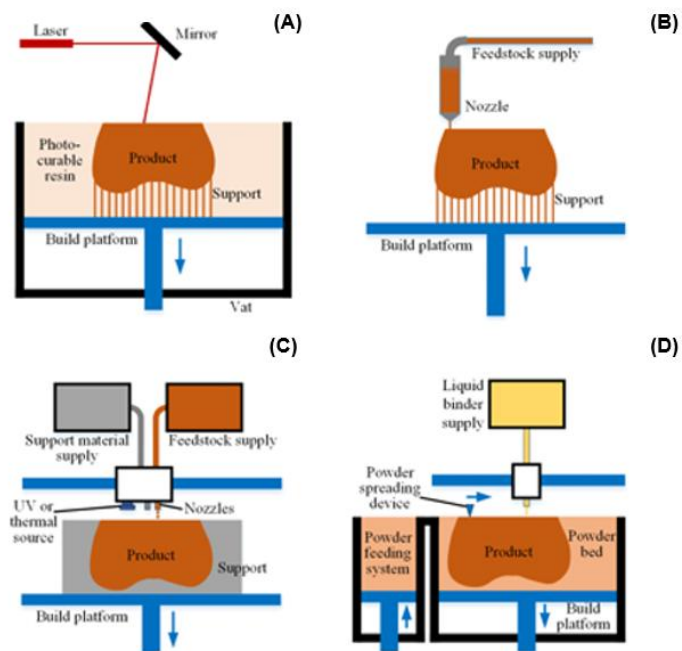
Os plastificantes desempenham um papel fundamental na formulação de pastas utilizadas em processos de impressão 3D, tendo grande impacto no comportamento reológico da pasta. A sua função centra-se em melhorar a extrusão, facilitando a deposição contínua do material sem ruturas e contribuem para que esta mantenha a forma após ser extrudida [35]. Num estudo realizado por Kazemi *et al.*, verificou-se que o ácido polivinílico (PVA) é um plastificante eficaz na formulação de pastas de alumina para robocasting. Quando utilizado em concentrações mássicas entre 10 e 20%, observou-se uma melhoria da viscosidade da pasta, traduzindo-se numa extrusão mais estável e numa melhor capacidade de retenção da forma após a deposição. O estudo demonstrou ainda que, embora o PVA contribua para a melhoria do comportamento reológico, o aumento excessivo da sua quantidade tem um efeito negativo sobre a impressão [35].

No processo de *Material Jetting*, gotas do material de construção (ou de um ligante reativo) são depositadas seletivamente, camada a camada, numa plataforma de construção. A plataforma é aquecida ou exposta à radiação ultravioleta imediatamente após a deposição, para facilitar a cura (Figura 2.4(C))[33].

O *Binder Jetting*, é um processo idêntico ao anterior, que consiste num leito de pó, no qual um agente de ligação líquido é depositado seletivamente para unir o material. A secagem ocorre durante a impressão e após a pulverização do ligante, é normalmente necessário um processo de cura para aumentar a resistência de ligação entre o ligante e o pó cerâmico (Figura 2.4(D)) [33].

O processo *Selective Laser Melting* (SLM), baseia-se num leito de pó em que um feixe de laser de alta energia funde e solidifica rapidamente o pó, produzindo diretamente peças de geometria complexa. O SLM é uma abordagem vantajosa devido ao seu tempo de produção e eficiência energética. No entanto, a impressão de cerâmicos através deste método é desafiante devido às elevadas temperaturas de fusão e aos gradientes térmicos associados [33].

A tecnologia SLS (*Selective Laser Sintering*) é semelhante ao SLM, utilizando também um laser como fonte de energia. Ao contrário do SLM, pós cerâmicos utilizados no SLS contêm ligantes orgânicos, o feixe de laser funde o ligante presente no pó, promovendo a sinterização local da camada de pó de acordo com a área irradiada. Trata-se de um processo relativamente simples e de menor custo, o que o torna um método promissor para a produção de peças cerâmicas com estruturas complexas [33].



**Figura 2.4-**Esquema dos processos de fabrico aditivo de cerâmicos, **(A)-** Vat photopolimerization, **(B)-** Robocasting, **(C)-**Material Jetting, **(D)-**Binder Jetting ,adapatado de [33].

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Neste capítulo será descrito com detalhe o procedimento experimental seguido no decorrer deste trabalho, bem como os materiais, equipamentos e técnicas necessárias para a execução do mesmo. A Figura 3.1 representa esquematicamente todas as etapas realizadas. Numa fase inicial (Fase I), foi realizada a produção de amostras pelo método de vazamento de suspensões de forma a compreender e otimizar processos, como a correta dispersão da fase cerâmica, e escolher o compósito de Alumina reforçada com Zircónia a utilizar na Fase II. Na segunda fase utilizou-se o processo *robocasting* para a produção de amostras. Para tal estudou-se a reologia das pastas e procedeu-se à caracterização dos materiais produzidos. A resistência ao desgaste destes materiais foi estudada através de testes com recurso a um simulador dentário.

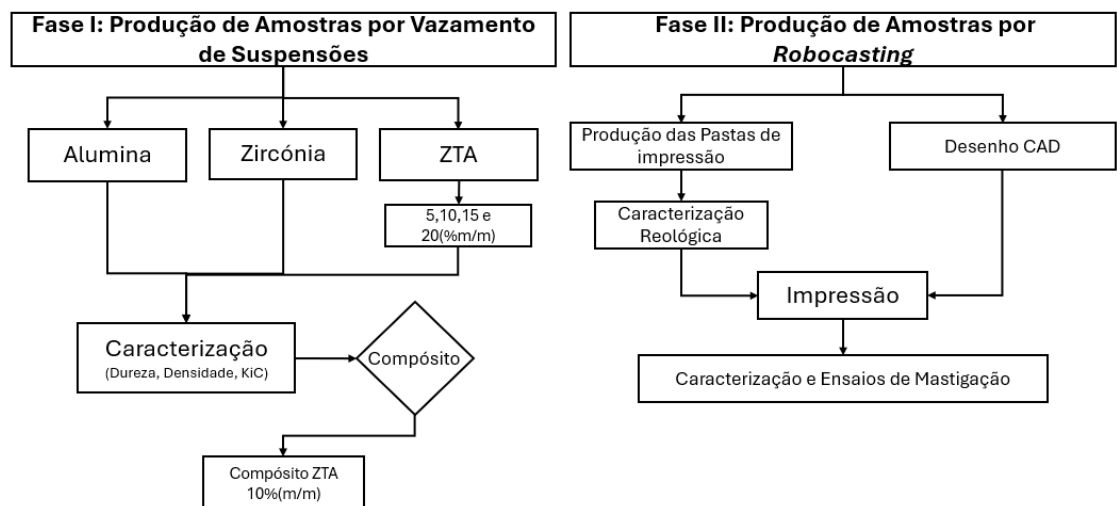


Figura 3.1-Fluxograma do Procedimento Experimental

### 3.1. Materiais

As amostras produzidas no decorrer deste trabalho têm por base alumina ( $\geq 99,85$  %) adquirida da Almatix GmnH (Frankfurt, Alemanha) com um tamanho de partícula de  $\approx 400$ nm, a Zircónia estabilizada com óxido de ítrio adquirida, adquirida à Zircomet (Cambridge, Reino Unido), com um tamanho de partícula de  $\approx 160$ nm. O óxido de magnésio (reagente ACS, 97 %) foi adquirido também à Sigma-Aldrich (Missouri, EUA). O PVA (87–89 % hidrolisado) foi adquirido da Sigma-Aldrich (Missouri, EUA). O Dolapix Ce 64 adquirida da Zschimmer and Schwarz (Lahnstein, Alemanha).

Para os ensaios de simulação de mastigação foram preparadas amostras dentárias, utilizando dentes molares humanos. Os dentes foram obtidos com consentimento informado dos pacientes e de acordo com os requisitos éticos aplicáveis. Após a extração, os dentes foram lavados com um creme dental sem flúor (Colgate) e desinfetados por imersão em tricloreto de cloramina-T ( $\geq 98$  %) e armazenados a uma temperatura 4°C.

As amostras foram fixadas com uma resina de fenol-formaldeído adquirida à Bakelite, Vertex Castapress (Soesterberg, Holanda) para serem utilizadas como “pinos” nos testes de simulação de mastigação.

No caso do material protésico produzido por métodos de subtração ( $ZrO_2$ -MS) foi utilizado amostras de a zircónia estabilizada com 3 % mol de óxido de ítrio (*Ice Zirkon Translucent*) adquirida à Zirkonzahn.

## 3.2. Produção de amostras por vazamento de suspensões

Foram preparadas seis suspensões cerâmicas distintas. A primeira, composta por 100 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a segunda por 100 % de  $\text{ZrO}_2$  e as restantes correspondendo a compósitos de alumina reforçada com zircónia (ZTA), contendo 5 %, 10 %, 15 % e 20 % em massa de zircónia – designadas por 5%ZTA, 10%ZTA, 15%ZTA e 20%ZTA – conforme representado na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1-** Concentração mássica dos diferentes componentes utilizados para a produção das suspensões para vazamento de suspensões

Formulação (%m/m)	Cerâmico		Óxido de Magnésio	Dispersante	$\text{H}_2\text{O}$
	Alumina	Zircónia			
100% $\text{Al}_2\text{O}_3$	76	-	0,5	0,5	23
100% $\text{ZrO}_2$	-	76	0,5	0,5	23
ZTA5%	71	5	0,5	0,5	23
ZTA10%	66	10	0,5	0,5	23
ZTA15%	61	15	0,5	0,5	23
ZTA20%	56	20	0,5	0,5	23

Para a produção das suspensões adicionou-se inicialmente o óxido de magnésio (MgO) ao pó cerâmico conforme as quantidades descritas na **Tabela 3.1**. Após misturar os sólidos, a mistura foi levada a um moinho durante 20 minutos, a uma velocidade de 250 rpm, de forma a obter uma distribuição homogénea das partículas de MgO.

Num copo colocou-se a água destilada e o dispersante (Dolapix Ce 64). A fase sólida foi adicionada gradualmente à suspensão líquida, sob agitação manual, até completa incorporação. De seguida, a suspensão foi colocada num banho de ultrassons (Elma, Ultrasonic 420) durante 20 minutos, para melhorar a homogeneização e promover a eliminação de bolhas de ar. Por fim, as diferentes suspensões foram vertidas em moldes de gesso e deixadas em repouso, permitindo a drenagem da fase líquida por capilaridade (vazamento de suspensões).

### 3.3. Produção das pastas para *Robocasting*

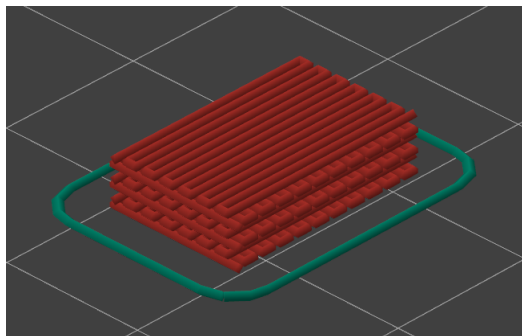
Para a produção das pastas utilizadas no *robocasting* foi desenvolvida uma formulação base, composta por 78 % (m/m) de fase cerâmica, 0,5 % (m/m) de MgO, 16 % (m/m) de solução de PVA e 5,5 % (m/m) de água destilada. A solução de PVA foi previamente preparada com 20 % em massa de PVA e 80 % água destilada, ao longo de 48 horas a 80 °C numa estufa (Binder ED 23). Durante as primeiras 24 horas realizou-se agitação manual periódica, de forma a homogeneizar a solução, repetindo o procedimento até se obter uma solução homogénea.

Inicialmente adicionou-se o MgO ao pó cerâmico (alumina, zircónia ou ZTA), de acordo com as quantidades definidas, e a mistura seca foi colocada num moinho durante 20 minutos, a 250 rpm. De seguida, o Dolapix CE 64 foi adicionado à quantidade necessária de água destilada e misturado manualmente. A mistura sólida foi então adicionada gradualmente à solução aquosa sob agitação, até completa dispersão. Por fim, foi adicionada a solução de PVA, ajustando a viscosidade final da pasta.

Depois de preparada, a pasta permaneceu em repouso durante 24 horas à temperatura ambiente, de forma a permitir a eliminação de bolhas de ar formadas durante o processo de mistura.

### 3.4. Impressão e Parâmetros de *Robocasting*

No software OnShape foi produzido um modelo CAD de uma amostra cúbica com dimensões 15 x 10 x 4 mm. No software PrusaSlicer foi definida uma geometria de preenchimento retilínea, com um ângulo de sobreposição de camadas de 90°, conforme representado na Figura 3.2.



**Figura 3.2**-Perfil desenvolvido no Prusa Slicer

Para o processo de impressão foi utilizada uma impressora da ByFlow (Eindhoven, Holanda), com capacidade para produzir peças por *robocasting*, permitindo a impressão de diferentes tipos de materiais.

A otimização dos parâmetros de impressão foi também realizada no software PrusaSlicer, ajustando dimensões, limites de impressão, velocidade, diâmetro do bico, altura de camada, entre outros. Os parâmetros utilizados para a produção das amostras estão descritos na tabela 3.2.

**Tabela 3.2-Parâmetros de Impressão das amostras**

<b>Dimensões de construção (mm)</b>	200 × 200 × 180
<b>Velocidade de impressão (mm/s)</b>	1 – 5
<b>Diâmetro do bico (mm)</b>	0,7
<b>Altura da camada (mm)</b>	0,65
<b>Largura de extrusão (mm)</b>	0,65
<b>Densidade de preenchimento (%)</b>	85

Após a fase de otimização empírica dos parâmetros foram impressas 10 amostras de zircónia, alumina e ZTA. A impressão das amostras foi realizada à temperatura ambiente, sobre uma placa de gesso previamente humedecida, o que permitiu uma secagem mais lenta, reduzindo o risco de fissuração.

### 3.5. Tratamento Térmico

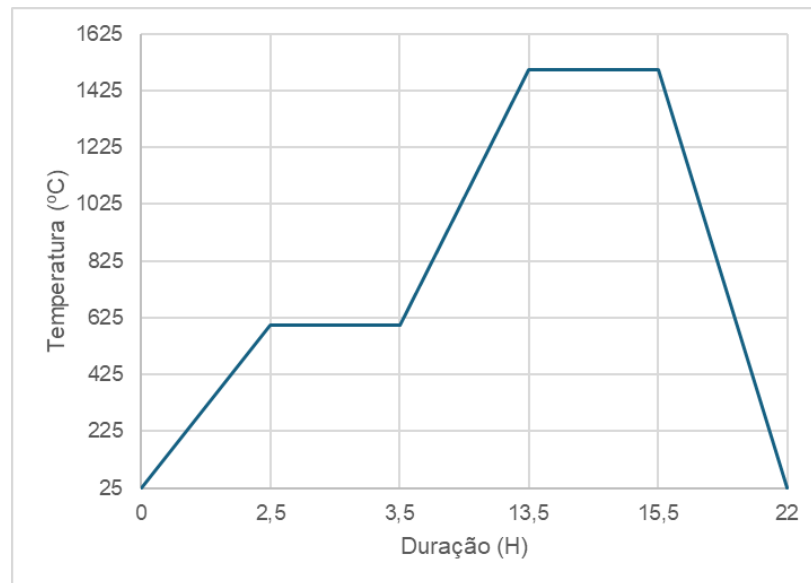
Após a obtenção das amostras verdes, iniciou-se o processo de secagem e tratamento térmico. A secagem das amostras por vazamento de suspensões foi feita em duas etapas: numa primeira fase, as amostras permaneceram à temperatura ambiente, durante 24 horas, ainda no molde de gesso. Na etapa seguinte, as amostras foram removidas dos moldes, as superfícies foram ligeiramente corrigidas com uma lixa P400 e as amostras foram colocadas numa estufa (Binder ED 23) a 90 °C, durante 24 horas, para evaporação da água residual.

A secagem das amostras obtidas por *robocasting*, consiste também em duas etapas, onde numa etapa inicial após a impressão as mesmas permaneceram à temperatura ambiente durante 24 horas, na placa de impressão. Na etapa seguinte, foram retiradas da placa e colocadas numa estufa (Binder ED 23) a 90 °C, durante 24 horas. As faces das amostras foram posteriormente ajustadas com uma lixa P800, de forma a reduzir as marcas deixadas pela deposição do material.

Em seguida, as amostras foram colocadas num forno (Carbolite Furnaces STF) e submetidas a um ciclo térmico, para as amostras produzidas por vazamento de suspensões, as mesmas foram sinterizadas a uma temperatura de 1500°C durante duas horas, a velocidade de aquecimento foi feita a uma velocidade de 2,5 °C/min. A sinterização das amostras produzidas por *robocasting* é constituída por duas etapas: a primeira etapa correspondeu à remoção do ligante (*debinding*), responsável pela remoção dos componentes orgânicos (dispersante e PVA), a segunda etapa correspondeu à sinterização dos cerâmicos. As temperaturas e a duração de cada etapa estão descritas na Tabela 3.3 e esquematizadas na Figura 3.3.

**Tabela 3.3-Parâmetros do tratamento térmico**

Ciclo Térmico	Temperatura	Duração
Remoção do ligante	2,5 °C/min → 600°C	1 hora
Sinterização	2,5 °C/min → 1500°C	2 horas



**Figura 3-3-Ciclo Térmico**

### 3.6. Caracterização Reológica das pastas

De forma a estudar a viscosidade das pastas foram realizados ensaios reológicos. A viscosidade das pastas foram medidas utilizando um reômetro Anton Paar MCR 92, registrando a variação da viscosidade em função da velocidade *de corte*. Para as medições foi utilizada uma geometria de placa cônica de 50 mm, com espaçamento de 0,1 mm. As curvas de viscosidade foram obtidas no intervalo de velocidade de corte entre 0,1 a 1000 s<sup>-1</sup>, à temperatura de 25°C. Para garantir a reprodutibilidade dos resultados, foram efetuadas três medições independentes por composição.

A velocidade de corte aparente a que a pasta é submetida durante a impressão pode ser estimada, para um bico cilíndrico de raio  $R$  e velocidade média de extrusão  $v$ , pela Equação (1):

$$\text{Velocidade de corte aparente } (\gamma') = \frac{4 \cdot Q_{\max}}{\pi \cdot R^3} \quad (1)$$

Onde  $R$  é o raio interior do bico extrusor e o  $Q_{\max}$  a velocidade volumétrica máxima (altura da camada  $\times$  largura da linha  $\times$  velocidade de impressão).

## 3.7. Caracterização das amostras

### 3.7.1. Densidade e Porosidade

Após a sinterização, procedeu-se à medição da densidade pelo método de Arquimedes, utilizando um kit AMD AD-1653, foram realizadas três medições por amostra. A densidade aparente ( $\rho$ ) foi determinada pela Equação (2):

$$\rho = \frac{m_{ar}}{(m_{ar} - m_{\acute{a}gua})} \times \rho_{\acute{a}gua} \quad (2)$$

onde  $m_{ar}$  é a massa da amostra medida no ar,  $m_{\acute{a}gua}$  é a massa da amostra imersa em água e  $\rho_{\acute{a}gua}$  é a densidade da água à temperatura de ensaio. Para determinar a porosidade das amostras após o tratamento térmico, utilizou-se a Equação 3, que permite calcular a porosidade total das amostras, com base na densidade experimental calculada anteriormente e a densidade teórica.

$$\text{Porosidade } [\%] = \left(1 - \frac{\rho_{Experimental}}{\rho_{Teórica}}\right) \times 100 \quad (3)$$

Onde  $\rho_{Experimental}$ , corresponde ao valor de densidade obtido através da Equação 2 e  $\rho_{Teórica}$ , o valor da densidade teórica das respetivas amostras. No caso das misturas o  $\rho_{Teórico}$  foi calculado através da lei das misturas.

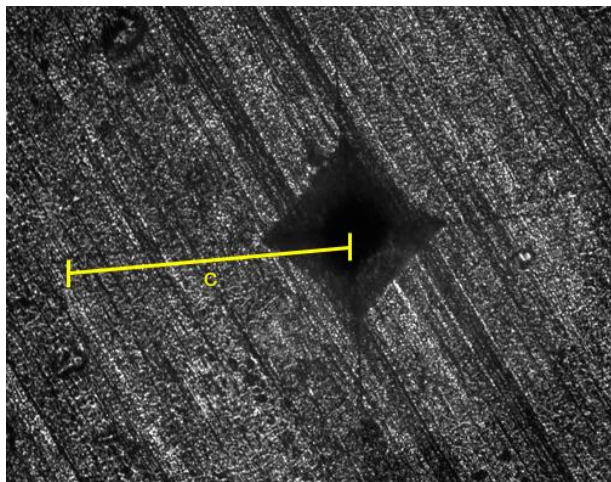
### 3.7.2. Dureza e Tenacidade

A dureza Vickers foi determinada utilizando um durómetro (InnovaTest, Falcon 450) com uma carga aplicada de 294,21 N durante 8 segundos. Foram feitas três medições para cada amostra.

As indentações obtidas foram observadas por microscopia ótica, de modo a medir o comprimento máximo das fissuras formadas nas arestas das indentações e, assim, estimar a tenacidade à fratura das amostras através da Equação (4) [36]:

$$K_c = 0,0726 \times \frac{P}{c^{3/2}} \quad (4)$$

onde  $K_c$  é a tenacidade à fratura por indentação,  $P$  é a carga de indentação e  $c$  corresponde ao comprimento da fissura mais longa em cada marca de indentação, Figura 3.4.



**Figura 3.4**-Comprimento da fissura mais longa da marca de indentação

### 3.7.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (MEV), utiliza um feixe de elétrons para obter imagens de alta resolução das superfícies das amostras. Esta técnica permite observar a microestrutura com ampliações superiores às da microscopia ótica convencional. A MEV utiliza um feixe altamente energético elevado, sendo necessário que os elétrons interajam com a superfície da amostra.

Dado que os materiais cerâmicos estudados são eletricamente isolantes [37], foi necessário proceder ao seu revestimento com uma liga de ouro-paládio antes da observação. As amostras foram montadas em suportes metálicos e revestidas por *sputtering* com uma fina camada de Au-Pd. A caracterização morfológica foi realizada num microscópio eletrônico de varrimento Phenom XL Desktop SEM system (Thermo Fisher Scientific, EUA), a análise foi realizada a 5 kV sob vácuo ( $\approx 0,10$  Pa).

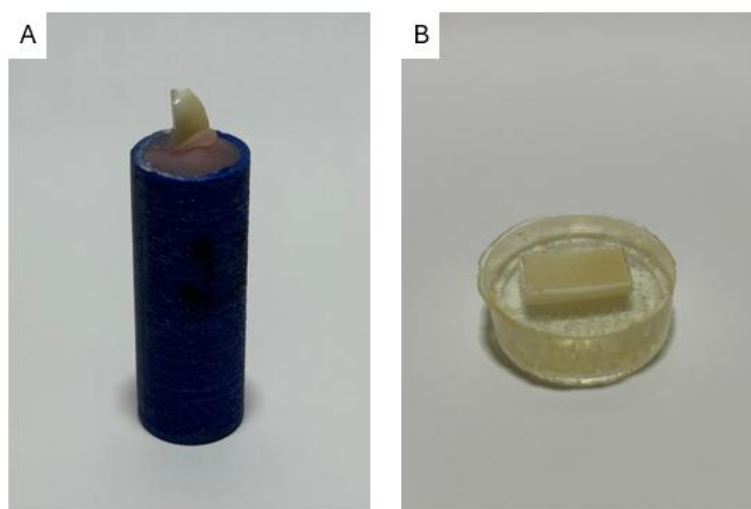
### 3.7.4. Rugosidade da Superfície

A rugosidade da superfície das amostras impressas foi medida utilizando um perfilômetro (ProFim Filmetrics) com uma objetiva de 20X, no modo de *envelope peak*, foram utilizados valores de *backscan* de 0,25 mm e de *scan* de 0,38 mm. Os valores de rugosidade (Ra) foram obtidos a partir de perfis lineares com um comprimento entre 0,85 e 1,5 mm. Para melhorar a representatividade, foram realizadas cinco medições por amostra em diferentes zonas.

### 3.7.5. Comportamento Tribológico

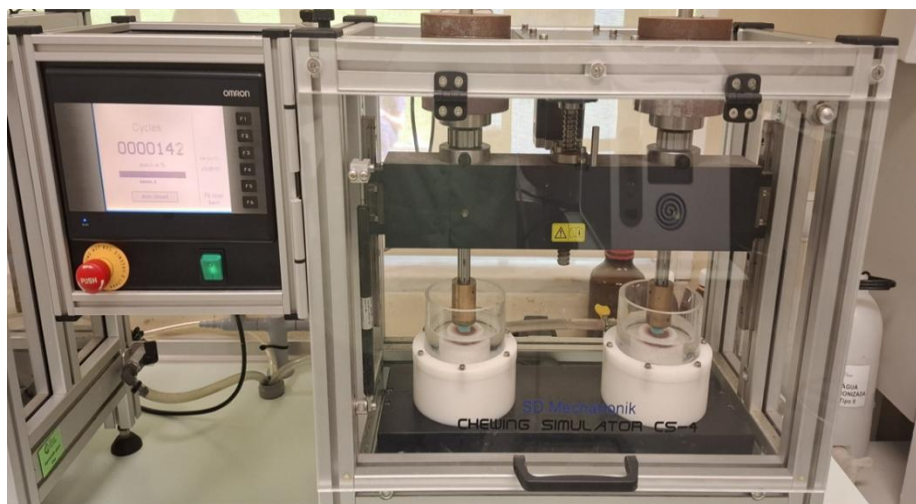
Foram utilizados onze dentes molares saudáveis para os ensaios de simulação de mastigação. Os dentes foram escovados para remover quaisquer resíduos de placa bacteriana ou restos alimentares, em seguida desinfetados com uma solução de coramina- T trihidratada a 4 °C durante cinco dias. Após este período, os dentes foram seccionados de forma a isolar cada cúspide, sendo estas fixas num suporte com resina termoendurecível (Bakelite, Vertx Castapress), conforme a figura 3.5 (A). Posteriormente as amostras foram armazenadas em água destilada a 4 °C até à sua utilização nos testes de desgaste.

Utilizou-se duas amostras de cada material protésico estudado, para a preparação das placas para a simulação fixou-se as mesmas em resina epoxy, conforme a figura 3.5 (B). Depois de curada a resina, as placas foram polidas, utilizou-se lixas adquiridas à Hermes Schleifmittel GmbH (Hamburgo, Alemanha), o processo de polimento foi feito gradualmente aumentando a granulometria até à lixa P4000.



**Figura 3.5- A)** Montagem da cúspide; **B)** Montagem da placa de material protésico.

De forma a estudar o desgaste do dente humano e dos materiais protésicos foram realizados ensaios num simulador de mastigação (CS-4.2 SD Mechatronik), Figura 3.6. Os testes foram conduzidos em condições lubrificadas com saliva artificial (pH  $\approx$  7,0), preparada pela dissolução dos seguintes sais (Sigma-Aldrich) em água destilada: sulfureto de sódio nonahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0,005 g/L), cloreto de sódio (NaCl, 0,4 g/L), cloreto de potássio (KCl, 0,4 g/L), fosfato de sódio monobásico dihidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,69 g/L), fosfato de sódio dibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 0,8 g/L) e cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ , 0,2 g/L). Foi também adicionada ureia ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) numa concentração de 1 g/L. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, aplicando uma força de 50 N, valor dentro do intervalo das cargas normais de mastigação. Foi definida uma velocidade vertical de 40 mm/s, velocidade horizontal de 20 mm/s, um movimento vertical de 2 mm e 0,7 mm para o movimento horizontal, com uma frequência de aproximada de 1 Hz.



**Figura 3.6-Simulador de mastigação (CS-4.2 SD Mechatronik)**

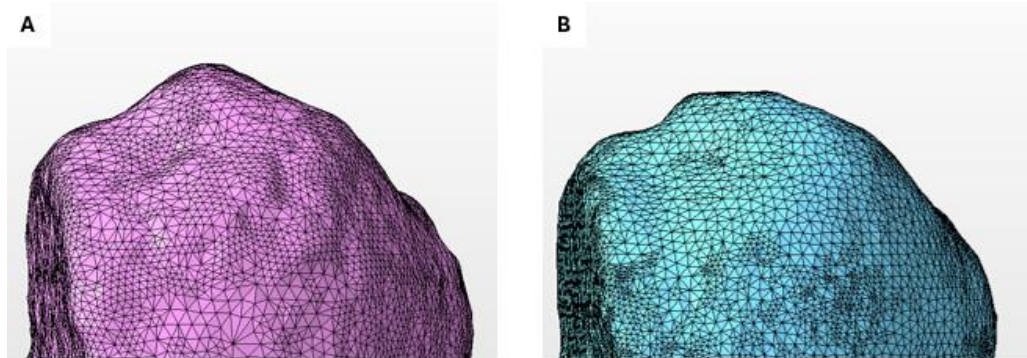
Cada ensaio teve uma duração de 360 000 ciclos, correspondendo aproximadamente a 1,5 anos de mastigação humana. Para cada material protésico realizaram-se oito ensaios de mastigação.

Antes e após cada ensaio, as cúspides foram digitalizadas utilizando um Scanner (Scanner S300 Arti- Zirkonzahn). O software Autodesk Netfabb Premium 2026 foi utilizado para calcular o volume de desgaste de cada dente, através da diferença entre os modelos digitalizados antes e após o ensaio, Figura 3.7.

O coeficiente de desgaste ( $K$ ), das cúspides, foi calculado através da Equação (5).

$$K = \frac{V}{S \times L} \quad (5)$$

onde  $V$  é o volume desgastado ( $\text{mm}^3$ ),  $S$  a distância de deslizamento ( $0,7 \text{ mm} \times 360 \text{ 000}$  ciclos) e  $L$  a carga aplicada ( $50 \text{ N}$ ). As superfícies desgastadas foram analisadas por MEV, conforme descrito na secção 3.7.3.



**Figura 3.7**-Scan da cúspide **A)** antes ensaio e **B)** após ensaio de mastigação

# Capítulo 4

## Resultados

Neste capítulo serão apresentados e descritos os resultados obtidos no decorrer do trabalho realizado. Numa fase inicial são apresentadas as propriedades físicas e mecânicas das amostras produzidas pelo método de vazamento de suspensões, com foco principal na influência do reforço de zircónia na matriz de alumina. São apresentados os resultados de densidade, porosidade, dureza e tenacidade à fratura, que constituem a base para a seleção do material mais adequado para a etapa seguinte.

Na segunda parte, apresentam-se os resultados referentes à produção das pastas para impressão nomeadamente o seu comportamento reológico e a análise das propriedades morfológicas, mecânicas e de desgaste, das amostras produzidas por *robocasting*.

### 4.1. Caracterização das Amostras produzidas por vazamento de suspensões

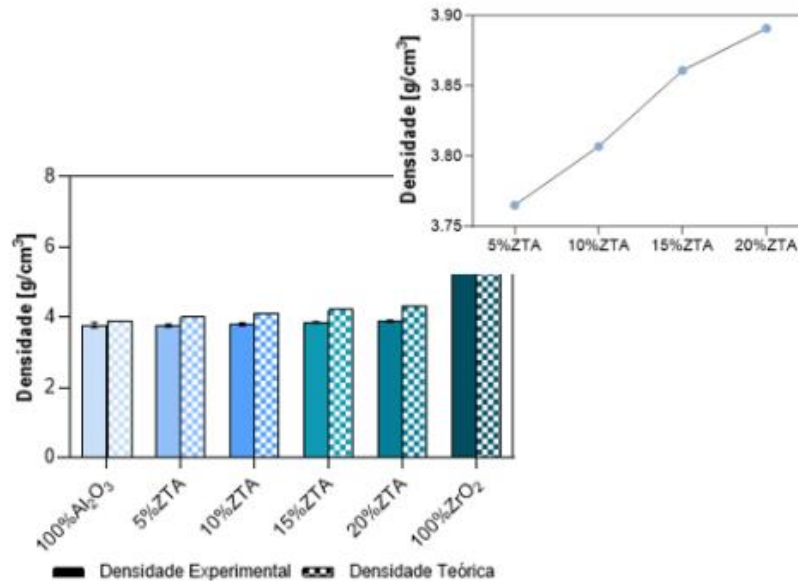
Na Tabela 4.1 estão representados os valores médios e respetivo desvio padrão para a densidade, porosidade, dureza e tenacidade à fratura das amostras produzidas por vazamento de suspensões.

**Tabela 4.1-**Propriedades das amostras produzidas por vazamento de suspensões

	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade [%]	Dureza [HV]	Tenacidade à Fratura [MPa·m <sup>1/2</sup> ]
100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,78 ± 0,05	3,12 ± 1,74	1505 ± 7	3,9 ± 0,3
5%ZTA	3,76 ± 0,03	5,98 ± 0,77	1119 ± 20	3,5 ± 0,2
10%ZTA	3,81 ± 0,03	7,38 ± 0,75	1230 ± 20	5,5 ± 0,5
15%ZTA	3,86 ± 0,02	8,41 ± 0,40	1118 ± 2	6,3 ± 0,5
20%ZTA	3,89 ± 0,02	9,93 ± 0,40	1064 ± 19	5,3 ± 0,2
100%ZrO <sub>2</sub>	5,98 ± 0,04	0,36 ± 0,07	1198 ± 3	7,7 ± 0,5

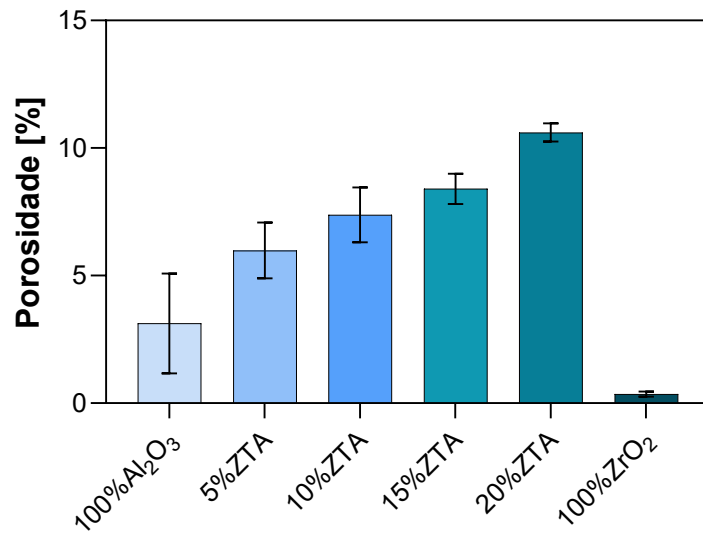
Na Figura 4.1, estão representados os valores de densidade obtidos para as diferentes amostras, comparados com os respetivos valores teóricos. Observa-se um ligeiro aumento da densidade com o aumento do reforço em zircónia. É de salientar que, exceto a amostra constituída por 100%  $ZrO_2$ , todas as densidades experimentais encontram-se abaixo dos valores teóricos.

Em análise dos resultados verifica-se que as amostras 5%ZTA, 10%ZTA, 15%ZTA e 20%ZTA evidenciam um aumento aproximado de  $0,05 \text{ g/cm}^3$  entre si.



**Figura 4.1-** Densidade experimental e teórica das amostras produzidas por vazamento de suspensões

Na Figura 4.2 encontram-se representados graficamente os valores de porosidade obtidos. A amostra 100 %  $ZrO_2$  apresenta o valor de porosidade mais baixo em comparação com as restantes. Observa-se igualmente um aumento da porosidade com a adição do reforço em zircónia.

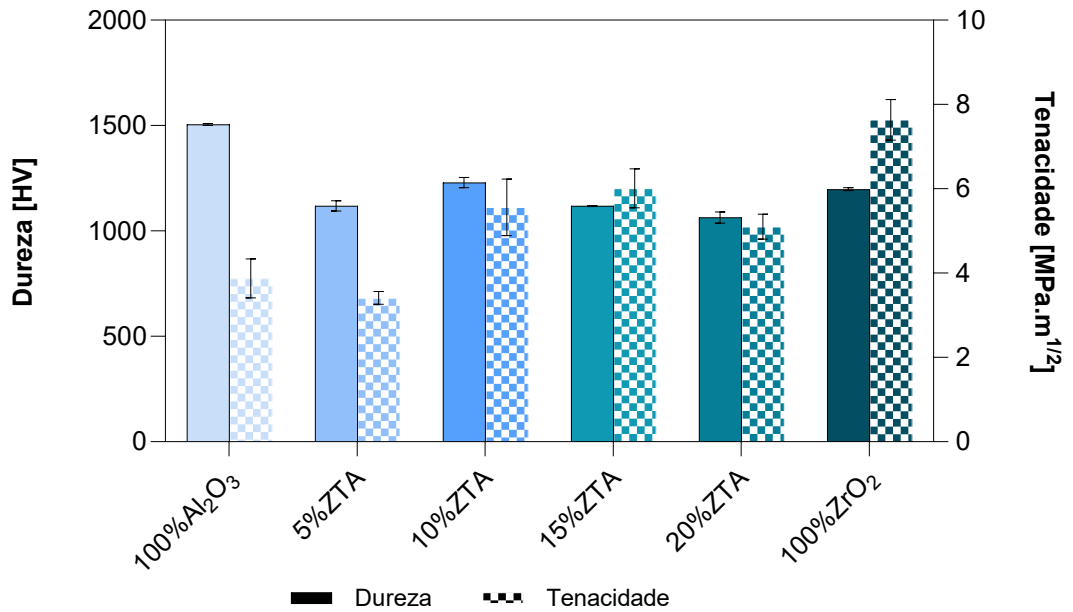


**Figura 4.2-** Porosidade das amostras obtidas por slip casting

Relativamente aos valores de dureza e tenacidade obtidos, estes encontram-se representados na Figura 4.3. A amostra 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta o valor de dureza mais elevado.

No caso dos compósitos ZTA, observa-se um aumento tanto da dureza como da tenacidade nas amostras 10%ZTA e 15%ZTA em comparação com o compósito 5%ZTA. Contudo, para o compósito 20%ZTA verifica-se uma redução de ambos os parâmetros relativamente às amostras com menor teor de zircónia.

A amostra 100% ZrO<sub>2</sub> apresenta o valor de tenacidade mais elevado entre todas ( $7,70 \pm 0,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ).



**Figura 4.3-** Dureza e Tenacidade à fratura das amostras produzidas por vazamento de suspensões

## 4.2. Reologia das Pastas para impressão

A Figura 4.4 apresenta os valores de viscosidade obtidos para as três pastas utilizadas no fabrico das amostras por *robocasting*. Considerando os parâmetros de impressão, a pasta é sujeita a uma velocidade de corte máximo de  $62,7 \text{ s}^{-1}$ . Com base neste valor, definiu-se um intervalo entre  $58 \text{ s}^{-1}$  e  $78 \text{ s}^{-1}$  para a determinação da viscosidade.

A pasta 100% ZrO<sub>2</sub> apresenta a viscosidade mais elevada ( $81 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ), seguindo-se a pasta ZTA, com uma viscosidade de  $51 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . A pasta 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é a que apresenta a menor viscosidade, com um valor de  $27 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

Todas as pastas exibem um comportamento pseudoplástico, verificando-se uma convergência dos valores de viscosidade a partir de aproximadamente  $50 \text{ s}^{-1}$ .

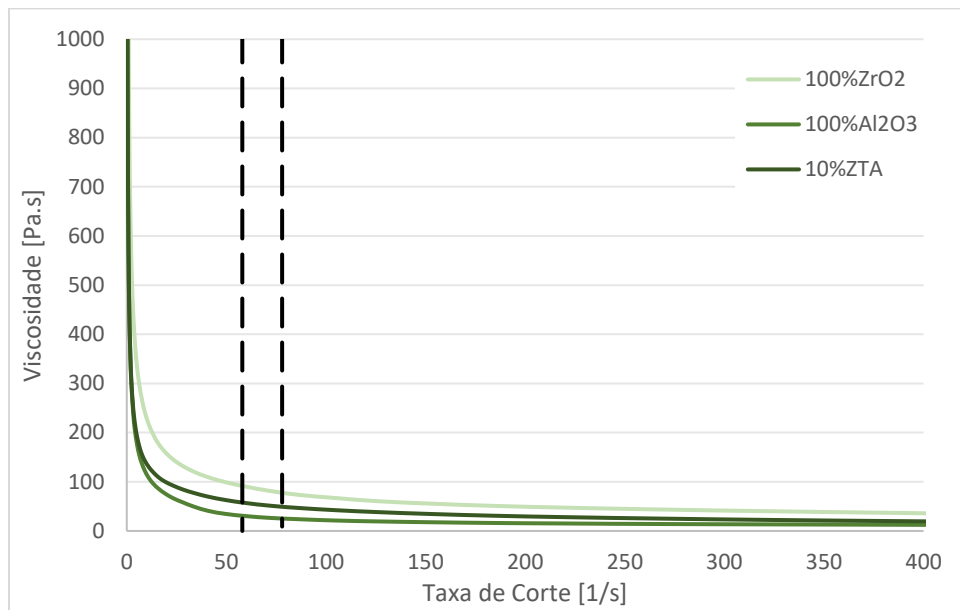


Figura 4.4- Ensaio reológico das pastas utilizadas para a impressão

### 4.3. Caracterização das Amostras produzidas por Robocasting

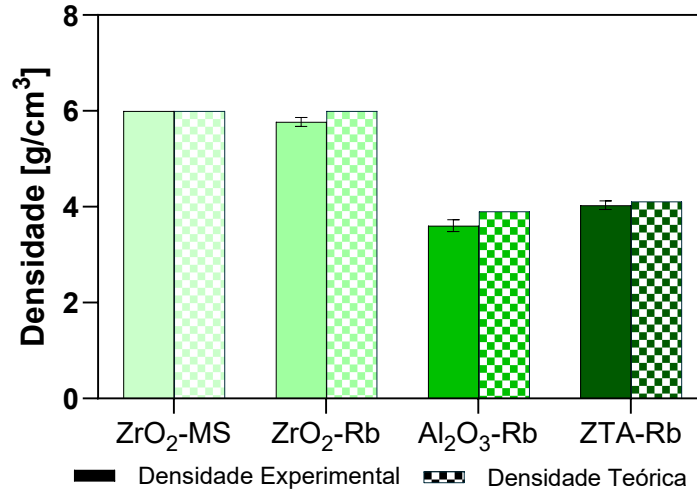
Na Tabela 4.2, encontram-se apresentados os valores das propriedades mecânicas obtidos para a amostra de 100% ZrO<sub>2</sub> 3Y-TZP fabricada por métodos subtrativos (ZrO<sub>2</sub>-MS), bem como para as amostras impressas de zircónia (ZrO<sub>2</sub>-Rb), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb) e alumina reforçada com zircónia (ZTA-Rb).

Tabela 4.2- Propriedades das amostras produzidas por robocasting

	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidade [%]	Dureza [HV]	Tenacidade à Fratura [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	Rugosidade [nm]
<b>ZrO<sub>2</sub>-MS</b>	6,06	-	1275 ± 2,6	7,3 ± 0,6	48,25 ± 11,15
<b>ZrO<sub>2</sub>-Rb</b>	5,8 ± 0,1	3,5 ± 1,4	1112 ± 6,9	7,9 ± 0,7	186,5 ± 19,75
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb</b>	3,6 ± 0,1	6,29 ± 0,6	1458 ± 56,0	3,4 ± 0,2	642,3 ± 17,15
<b>ZTA - Rb</b>	4,0 ± 0,1	2,52 ± 1,5	1276 ± 23,0	6,1 ± 0,4	177,25 ± 7,32

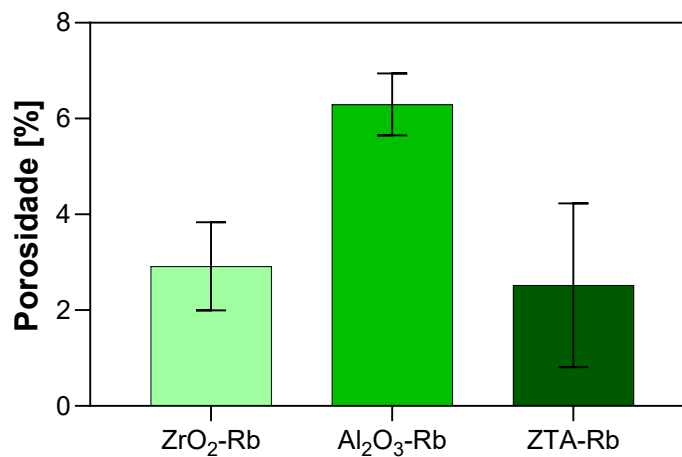
Na Figura 4.5 encontram-se representados os valores de densidade obtidos para os quatro materiais, juntamente com os respetivos valores teóricos. A amostra ZrO<sub>2</sub>-MS apresenta a maior densidade, coincidindo com o valor teórico de 6 g/cm<sup>3</sup>. Seguidamente, a amostra ZrO<sub>2</sub>-Rb exibe uma densidade ligeiramente inferior à da ZrO<sub>2</sub>-MS e abaixo do valor teórico.

O compósito ZTA-Rb apresenta uma densidade próxima do valor teórico ( $4,1 \text{ g/cm}^3$ ), sendo superior à densidade da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rb inferior às densidades das duas amostras de zircónia.



**Figura 4.5-** Densidade teórica e experimental das amostras obtidas por métodos de fabrico subtrativo e aditivo

Na Figura 4.6 encontram-se representados graficamente os valores de porosidade das amostras produzidas por *robocasting*. As amostras de alumina apresentam porosidade próxima de 6 %, enquanto as amostras de zircónia apresentam valores mais baixos, cerca de 3,5 %. Por fim, as amostras de alumina reforçada com zircónia (ZTA) apresentam a menor porosidade, com um valor de aproximadamente 2,5 %.

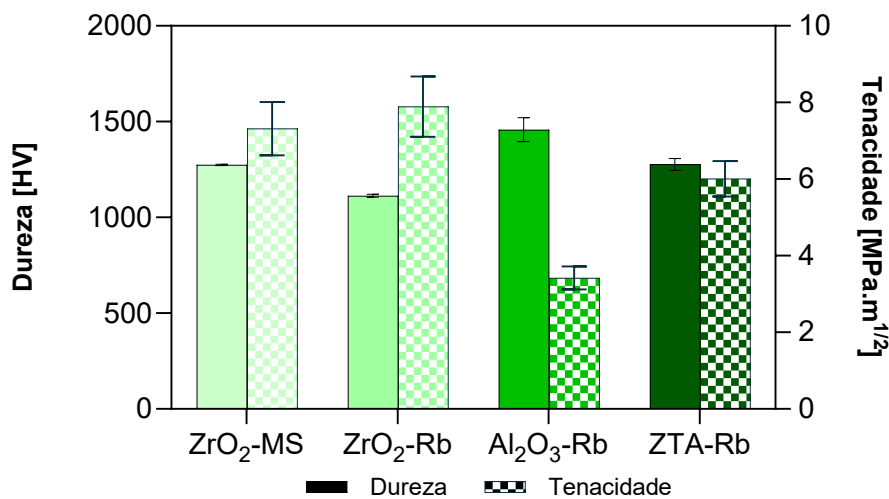


**Figura 4.6-** Porosidade das amostras impressas

O gráfico da Figura 4.7 apresenta os valores de dureza e tenacidade à fratura obtidos. Observa-se que as amostras de zircónia ( $ZrO_2$ -MS e  $ZrO_2$ -Rb) apresentam os valores mais elevados de tenacidade à fratura, de 7,3 e 7,9  $MPa \cdot m^{1/2}$ , respetivamente. As amostras  $ZrO_2$ -Rb exibem também uma dureza superior em relação às  $ZrO_2$ -MS, próxima de 1100 HV.

Por outro lado, as amostras de alumina ( $Al_2O_3$ -Rb) apresentam a maior dureza, cerca de 1450 HV, mas uma tenacidade significativamente inferior, na ordem dos 4  $MPa \cdot m^{1/2}$ .

O compósito ZTA-Rb apresenta valores intermédios de ambos os parâmetros, com dureza aproximada de 1200 HV e tenacidade à fratura em torno de 6  $MPa \cdot m^{1/2}$ , demonstrando um equilíbrio favorável entre resistência e tenacidade.

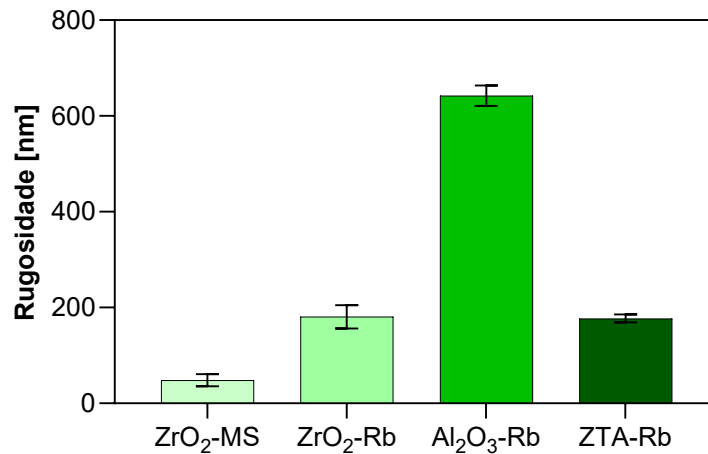


**Figura 4.7-**Dureza e tenacidade à fratura das amostras obtidas por métodos de fabrico subtrativo e aditivo

A Figura 4.8 apresenta graficamente os valores de rugosidade superficial obtidos para os diferentes materiais cerâmicos:  $ZrO_2$ -MS,  $ZrO_2$ -Rb,  $Al_2O_3$ -Rb e ZTA-Rb.

A amostra  $ZrO_2$ -MS apresenta o menor valor de rugosidade, próximo de 50 nm, enquanto as amostras  $ZrO_2$ -Rb exibem um valor significativamente superior (com valores na ordem dos 200 nm).

A amostra  $Al_2O_3$ -Rb destaca-se por apresentar a maior rugosidade entre todas, com valores superiores a 600 nm. Por sua vez, o compósito ZTA-Rb apresenta uma rugosidade intermédia, na faixa de 150 a 200 nm, situando-se entre os valores observados para as amostras de zircónia e de alumina.

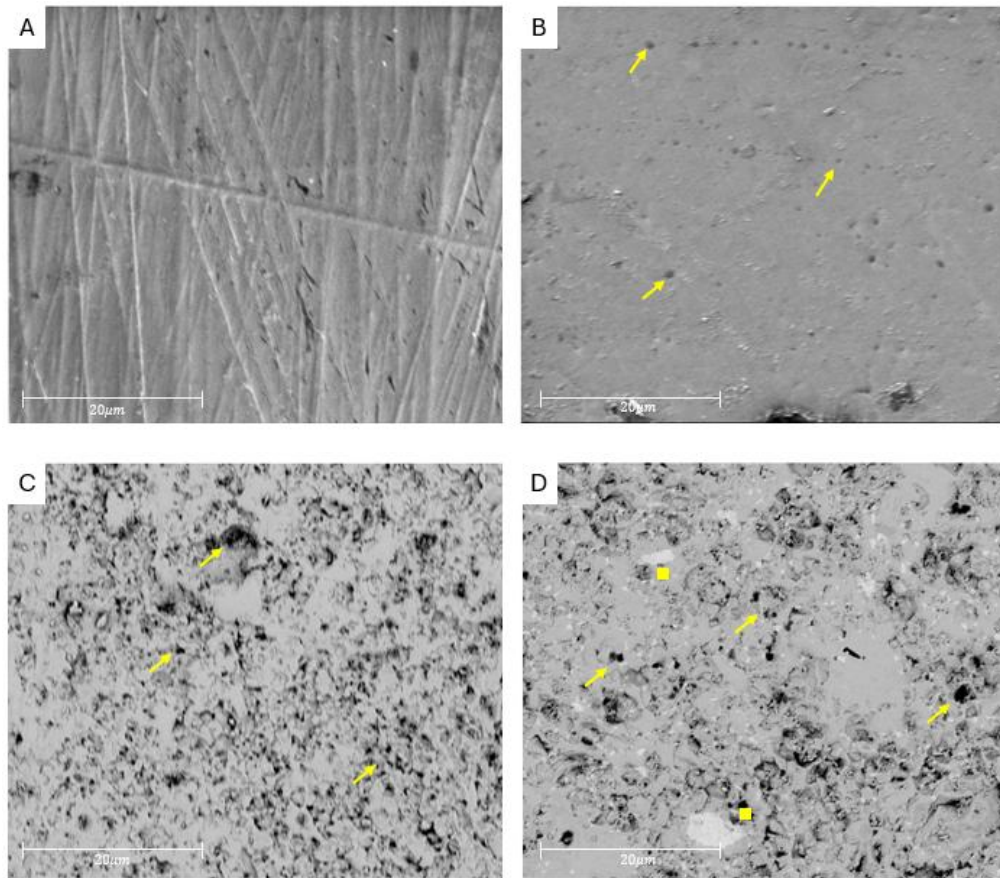


**Figura 4.8-** Rugosidade da superfície das amostras obtidas por métodos de fabrico subtrativo e aditivo

Na Figura 4.9 são apresentadas imagens obtidas por MEV, da superfície dos materiais estudados, correspondentes aos cerâmicos ZrO<sub>2</sub>-MS, ZrO<sub>2</sub>-Rb, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb e ZTA-Rb.

A Figura 4.9 (A), apresenta a superfície da zircónia comercial, a sua superfície não apresenta poros, apenas riscos provocados pelo processo de polimento. A figura 4.9 (B), corresponde á amostra de zircónia impressa, onde é possível observar alguma porosidade, identificados na imagem com setas.

A superfície da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb e ZTA-Rb, Figura 4.9 (C e D), apresentam maior porosidade comparativamente às anteriores. Na figura 4.9 (D), é possível identificar também a presença da zircónia, com uma tonalidade mais clara, na matriz de alumina, existem também alguns aglomerados da mesma identificada na imagem com o símbolo (■).

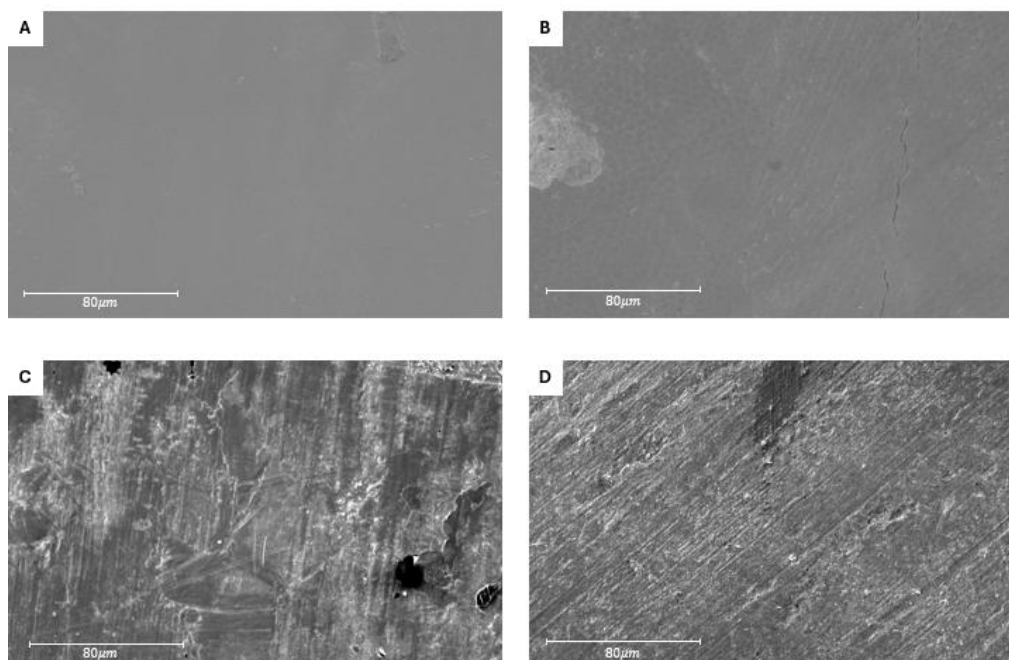


**Figura 4.9**-Imagens MEV de elétrons secundários da superfície dos materiais protésicos utilizados, **A**-  $ZrO_2$ -MS, **B**-  $ZrO_2$ -Rb, **C**-  $Al_2O_3$ -Rb e **D**- ZTA-Rb, (→) representam exemplos de poros e (■) aglomerados de zircônia

#### 4.4. Comportamento tribológico

Na Figura 4.10 são apresentadas imagens obtidas por MEV, da superfície das cúspides utilizadas após os ensaios de mastigação, correspondentes aos cerâmicos  $ZrO_2$ -MS,  $ZrO_2$ -Rb,  $Al_2O_3$ -Rb e ZTA-Rb.

Nas Figuras 4.10 (A) e (B) observa-se que as superfícies das cúspides estão polidas e sem sinais de desgaste. Em contrapartida, nas Figuras 4.9 (C) e (D) verificam-se marcas de desgaste paralelas, evidenciando alterações da superfície das cúspides após os ensaios de mastigação. A análise MEV das superfícies de desgaste das amostras ( $ZrO_2$ -MS,  $ZrO_2$ -Rb,  $Al_2O_3$ -Rb e ZTA-Rb) não mostrou qualquer alteração morfológica da superfície.

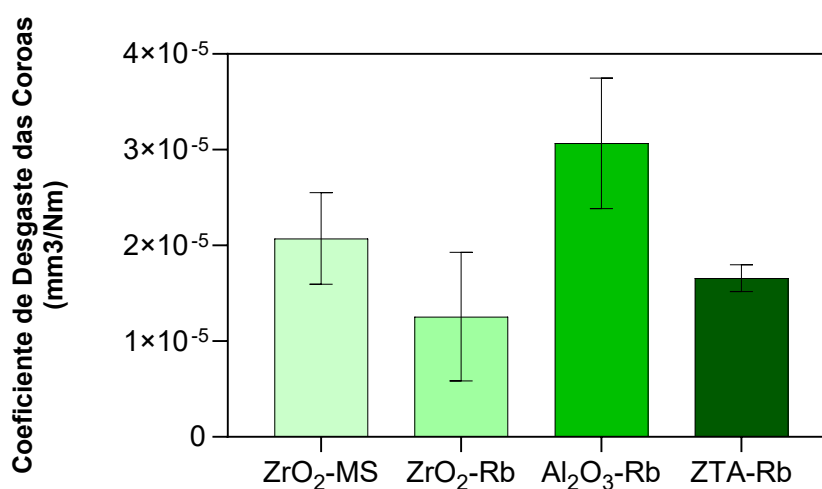


**Figura 4.10-** Imagens MEV de elétrons secundários da superfície das cúspides após ensaio de mastigação, **A-** ZrO<sub>2</sub>-MS, **B-** ZrO<sub>2</sub>-Rb, **C-** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb e **D-** ZTA-Rb

O gráfico da Figura 4.11 apresenta o coeficiente de desgaste das coroas utilizado em cada ensaio de desgaste com os diferentes materiais protésicos.

Observa-se que as coroas utilizadas no ensaio com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb apresentam o maior coeficiente de desgaste, com valores próximos de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . As cúspides em contacto com as amostras de ZrO<sub>2</sub>-MS apresentam um coeficiente intermédio, na ordem de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , enquanto as utilizadas com ZrO<sub>2</sub>-Rb registam o valor mais baixo, cerca de  $1,2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .

As cúspides utilizadas nos ensaios com o composto ZTA-Rb apresentam um coeficiente de desgaste também relativamente baixo, em torno de  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .



**Figura 4.11-** Coeficiente de desgaste das cúspides.

# Capítulo 5

## Discussão de resultados

O presente trabalho teve como objetivo produzir coroas dentárias de ZTA por manufatura aditiva utilizando a técnica de *robocasting*. Para tal, inicialmente foram produzidas pelo método de vazamento de suspensões compósitos de matriz de alumina com várias quantidades de zircónia de forma a selecionar uma composição para ser utilizada na produção de coroas dentárias por *robocasting*.

Na técnica de produção de materiais cerâmicos por vazamento de suspensões, tem de existir a desfloculação dos pós cerâmicos para garantir que as partículas estão em suspensão, para tal usou-se uma concentração de dolapix Ce 64 de 0,5 % (m/m) de acordo com o definido no trabalho desenvolvido por Rodrigues et al.[38]. Foram fabricadas amostras com as seguintes concentrações mássicas, 76 % de fase cerâmica, 0,5 % de MgO, 0,5 % de Dolapix Ce 64 e 23 % de água destilada. O MgO foi adicionado para controlo do tamanho de grão da alumina e diminuição da temperatura de sinterização [25], [26]. Produziram-se e caracterizaram-se quanto à sua densidade, porosidade e tenacidade as amostras 100%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 100%ZrO<sub>2</sub> em que a sua fase cerâmica era apenas constituída por alumina e zircónia, respetivamente. Foram também produzidas e caracterizadas amostras de alumina reforçada com zircónia 5%ZTA, 10%ZTA, 15%ZTA e 20%ZTA, onde a matriz de alumina tinha um reforço de 5, 10, 15 e 20 % de zircónia, respetivamente.

Uma das propriedades críticas que condicionam a resistência mecânica dos materiais cerâmicos é a densidade. Os resultados mostraram que os valores obtidos para as amostras produzidas por vazamento de suspensões (Figura 4.1), situam-se ligeiramente abaixo das densidades teóricas esperadas. A alumina e a zircónia apresentam densidades teóricas de 3,9 g/cm<sup>3</sup> e 6 g/cm<sup>3</sup>.

Existe um aumento da densidade do compósito ZTA com a incorporação de zircónia. Dado que a zircónia possui uma densidade superior. De acordo com Moazzam Hossen et al..a densidade da zircónia é influenciada pela transformação da estrutura monoclinica em tetragonal que ocorre a temperaturas acima de 1170 °C durante o aquecimento. Quanto maior for a quantidade da fase tetragonal retida maior é a densidade da zircónia [39]. Além disso, devido ao seu menor tamanho de partícula, a zircónia (≈160nm) tende a ocupar os espaços intersticiais entre os grãos de alumina (≈400nm), promovendo uma microestrutura mais densa. Contudo verifica-se um aumento da porosidade com o aumento da quantidade de zircónia no compósito (Figura 4.2). Esta observação está em linha com estudos anteriores que mostram que à medida que a quantidade de zircónia aumenta no compósito aumenta a porosidade [40].

Segundo Pabst et al. a porosidade deve-se ao facto da zircónia ter um coeficiente de expansão térmica superior à alumina, pelo que, segundo estes autores, durante o arrefecimento a zircónia irá contrair mais do que a alumina criando vazios na interface zircónia/alumina [41].

A dureza das amostras de alumina e de zircónia produzidas por vazamento de suspensões apresenta valores muito próximos dos teóricos, 1500 HV e 1200 HV, respetivamente o que se deve ao facto destes materiais apresentarem uma baixa porosidade. Relativamente aos compósitos ZTA, o compósito 10%ZTA (10% m/m de  $ZrO_2$ ) apresenta a maior dureza entre os quatro compósitos. Observa-se um aumento da dureza do compósito 5%ZTA para o 10%ZTA, seguido de um decréscimo para os compósitos com maior fase de zircónia (15%ZTA e 20%ZTA), Figura 4.3. Assim, verifica-se um aumento da dureza com a adição de zircónia na matriz de alumina até cerca de 10 % em massa, seguido de uma redução.

Este comportamento pode ser devido a vários fatores. Em primeiro lugar, a zircónia apresenta uma dureza inferior à alumina, o que contribui para a diminuição da dureza do compósito quando se adiciona  $ZrO_2$ . Por outro lado, verificou-se também que a porosidade aumenta com a concentração de  $ZrO_2$  no compósito, conseqüentemente reduzindo a dureza do material. O aumento da dureza da amostra 5%ZTA para 10%ZTA pode ter sido devido ao efeito do constrangimento plástico devido à presença das partículas de zircónia na matriz de alumina.

A Tenacidade à fratura dos materiais produzidos por vazamento de suspensões apresenta valores próximos dos valores reportados na literatura [40], Figura 4.3. A zircónia apresenta uma tenacidade à fratura muito superior à alumina. No caso dos compósitos é notável o aumento da tenacidade à fratura até uma concentração mássica de 15% de zircónia, sendo o compósito 15%ZTA o mais tenaz. Para valores de zircónia mais elevados a tenacidade fratura do compósito ZTA diminui.

É possível explicar este comportamento pelo mecanismo de transformação de fase tetragonal para monoclinica ( $t \rightarrow m$ ) da zircónia. Quando as partículas de zircónia são submetidas a tensões, as mesmas mudam de fase e o seu volume aumenta 3-5 %, este aumento de volume inibe a propagação das fendas na matriz de alumina, aumentando assim a tenacidade do compósito. O decréscimo dos valores de tenacidade para concentrações superiores de zircónia no compósito deve estar associado ao aumento de porosidade. [39], [41]. Assim como a tendência que se verifica para a aglomeração das partículas de zircónia na matriz de alumina. [42]. Esta alteração microestrutural reduz a capacidade da zircónia para desviar ou dissipar a propagação de fendas, comprometendo a tenacidade do material [42], [43].

Com base na análise conjunta das propriedades dos compósitos descritas anteriormente, verifica-se que o compósito 10%ZTA apresenta o equilíbrio mais favorável das propriedades para aplicações, como o fabrico de coroas dentárias tendo em conta a sua porosidade, dureza e tenacidade à fratura. Este compósito combina uma dureza superior, essencial para resistir ao desgaste e assegurar a longevidade da restauração, com uma tenacidade à fratura elevada para prevenir a fratura, uma desvantagem frequente em cerâmicos como a alumina. Embora o compósito 15%ZTA apresente uma tenacidade superior, o aumento da concentração da fração de zircónia conduz a uma maior porosidade, os poros podem ser pontos de nucleação de fissuras comprometendo a restauração dentária. Por outro lado, também podem ser um suporte para crescimento da placa bacteriana[44].

Para a obtenção das amostras produzidas por *robocasting*, inicialmente foi formulada uma pasta de forma empírica, 0,5 % de dispersante foi adicionado à pasta tendo como base o estudo de Rodrigues *et al.*[38], o PVA foi adicionado de forma crescente até obter-se um filamento com a plasticidade requerida no processo de impressão, para tal, utilizou-se uma seringa e um bico de 0,7mm de diâmetro e depositou-se o material de forma a observar a sua capacidade de retenção de forma e facilidade de extrusão. O comportamento reológico das pastas obtidas foi caracterizado de forma a saber se este está de acordo com os requisitos da técnica de *robocasting* dado que num estudo realizado por Yang *et al.* conclui-se que para assegurar uma extrusão ideal na impressão 3D é necessário que a viscosidade da pasta seja inferior a 100 Pa·s [45].

Verificou-se que as pastas produzidas neste trabalho têm um comportamento pseudoplástico o que está em linha com outros trabalhos publicados [45]. Com o aumento da velocidade de extrusão o material fica menos viscoso para facilitar este processo, após a impressão a pasta volta a níveis superiores de viscosidade garantindo a retenção da forma [44].

Neste trabalho, a velocidade de corte máxima durante a impressão é de 62,7 s<sup>-1</sup>, valor este que está dentro do intervalo demarcado a tracejado no gráfico da Figura 4.4. Os valores de viscosidade obtidos para a pasta de ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZTA foram de 81, 27 e 51 Pa·s, respetivamente, sendo favoráveis para a impressão 3D, segundo Yang *et al.* [45],

A pasta com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui uma menor viscosidade durante a impressão, em seguida a pasta de ZTA com um valor intermédio de viscosidade e por fim a pasta de ZrO<sub>2</sub> possui maior viscosidade. Sabe-se que para a mesma fração sólida, quanto menor for o tamanho das partículas maior a viscosidade da suspensão [46]. A Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> apresentam tamanho de partícula de 400 nm e 160 nm, respetivamente, o que comprova a superior viscosidade da pasta de zircónia em relação à pasta de alumina.

Em seguida amostras de três materiais diferentes foram produzidos por *robocasting*, utilizando as pastas anteriormente descritas (ZrO<sub>2</sub>-Rb; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb; ZTA-Rb) e as suas propriedades comparadas com uma amostra de zircónia comercial (ZrO<sub>2</sub>-MS). Material este, normalmente usado para o fabrico de coroas dentárias por fresagem.

Os resultados da densidade mostraram que a zircónia produzida por métodos subtrativos ( $ZrO_2$ -MS) apresenta uma densidade igual ao valor teórico,  $6 \text{ g/cm}^3$ . A amostra de zircónia ( $ZrO_2$ -Rb) teve um valor de densidade mais baixo ( $5,77 \text{ g/cm}^3$ .) A alumina é o cerâmico que apresenta menor densidade teórica ( $3,9 \text{ g/cm}^3$ ), as amostras impressas de  $Al_2O_3$  ( $Al_2O_3$ -Rb), apresentam uma densidade de  $3,61 \text{ g/cm}^3$ . E como seria de esperar e relatado anteriormente o compósito de alumina reforçada com zircónia (ZTA-Rb) apresenta uma densidade intermédia de  $4,02 \text{ g/cm}^3$  (Figura 4.5).

A densidade está diretamente relacionada com a presença de poros, as amostras  $Al_2O_3$ -Rb apresentam uma porosidade muito elevada ( $6,29\%$ ) comparativamente às restantes amostras impressas. O compósito ZTA-Rb apresenta a menor porosidade ( $2,5\%$ ), as amostras de zircónia possuem uma porosidade  $1\%$  mais elevada (Figura 4.6).

A proximidade dos valores de densidade experimentais com os valores teóricos das amostras de ZTA-Rb e a sua baixa porosidade, devem-se ao facto do menor tamanho das partículas de zircónia alojarem-se nos espaços livres da matriz de alumina potenciando uma densificação da amostra [40].

Os resultados obtidos de dureza e tenacidade à fratura dos materiais produzidos comprovam que o reforço de zircónia melhora significativamente ambas as propriedades conferindo um equilíbrio entre a dureza e tenacidade à fratura (Figura 4.7). O compósito ZTA-Rb apresenta uma dureza de  $1276 \text{ HV}$ , superior à zircónia utilizada normalmente em coroas dentárias como à zircónia obtida por métodos de fabrico aditivo, e a sua tenacidade à fratura ( $6,15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) aumentou significativamente em relação à alumina e aproximando-se dos valores da zircónia.

Desta forma o ZTA-Rb é um compósito com uma combinação de dureza e tenacidade favoráveis à sua aplicação em coroas dentárias. Num estudo realizado por Zhu *et al.*, produziram amostras de ZTA, com uma concentração mássica de zircónia de  $25\%$ , através do método de fabrico aditivo de SLA, obtendo valores de dureza e tenacidade de  $1500 \text{ HV}$  e  $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respetivamente [47]. As amostras produzidas neste trabalho apresentam uma dureza inferior e uma tenacidade superior às amostras obtidas por Zhu *et al.* [47].

Relativamente à comparação com outros materiais protésicos produzidos por *robocasting*, Dimitriadis *et al.* [25], produziram próteses dentárias de Zircónia por *robocasting*, obtendo valores de dureza e tenacidade entre  $1060$  e  $1150 \text{ HV}$  e  $4,2$  e  $5,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respetivamente. Verificando-se assim uma semelhança de resultados aos produzidos no decorrer deste trabalho.

Os materiais protésicos têm de ser resistentes ao desgaste e não provocar desgaste anormal no dente antagonista, pelo que a sua resistência ao desgaste deve ser avaliada. No presente trabalho a resistência ao desgaste dos materiais obtidos por *robocasting* foi avaliada e comparada com a zircónia comercial através do uso de um simulador dentário. A carga usada está dentro dos valores normais de mastigação, assim como a distância de deslizamento [48].

Como lubrificante utilizou-se saliva artificial e como contracorpo cúspides de dentes humanos, de forma a simular as condições da mastigação, contudo não foi usado um terceiro corpo (normalmente sementes de papoila) [2] para não aumentar a variabilidade dos testes. Estas condições de teste têm sido utilizadas em vários trabalhos relatados na literatura [48].

A análise dos resultados obtidos através dos ensaios realizados no simulador de mastigação, mostrou que o desgaste ocorrido nas cúspides dentárias foi superior ao observado nos materiais protésicos. Após os ensaios, as superfícies dos materiais protésicos que tiveram em contacto com as cúspides foram observadas por MEV, não tendo sido identificados sinais de desgaste provocados pelas cúspides em nenhuma das amostras.

Num estudo realizado por Santos *et al.*, também se observou a ausência de desgaste da zircónia após os testes de simulação contra cúspides humanas [49]. Este comportamento está essencialmente relacionado com as diferenças nas propriedades mecânicas dos materiais, uma vez que o esmalte dentário apresenta uma dureza significativamente inferior ( $\approx 360$  HV) comparativamente aos materiais protésicos avaliados, todos com durezas superiores a 1100 HV pelo que o material protésico deverá ter desgastado o dente por abrasão. A abrasão irá depender da rugosidade superficial, da dureza e da tenacidade do material protésico.

Os resultados mostram que o material mais duro ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Rb}$ ) foi aquele que induziu mais desgaste no dente. As fotomicrografias obtidas por MEV das cúspides usadas contra  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Rb}$  (Figura 4.10 (C)) mostram marcas na superfície desgastada, compatíveis com um mecanismo de abrasão a três corpos, marcado pela presença de riscos paralelos e riscos com orientações distintas provocados por partículas que se fragmentam.

Relacionando estas observações com os resultados apresentados na Figura 4.11, verifica-se que as cúspides sofreram maior desgaste quando em contacto com  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Rb}$ , o que se justifica pelas propriedades do material: maior dureza, menor tenacidade à fratura, maior porosidade e maior rugosidade superficial, Figura 4.8 e Figura 4.9 (C), fatores que favorecem a fragmentação superficial e a formação de partículas abrasivas. O desgaste da cúspide contra a amostra de zircónia obtida por *robocasting* (Amostra  $\text{ZrO}_2\text{-Rb}$ ) foi inferior ao da obtido contra a amostra convencional  $\text{ZrO}_2\text{-MS}$ , a mesma tendência foi obtida anteriormente por teste realizados por Branco *et al.* [21]

Na Figura 4.10 (A e B), correspondente às cúspides utilizadas nos ensaios com  $\text{ZrO}_2\text{-MS}$  e  $\text{ZrO}_2\text{-Rb}$ , respetivamente, observa-se uma superfície polida, isenta de marcas de desgaste visíveis. A reduzida evidência de abrasão nestas cúspides poderá ser explicada pela menor porosidade das amostras (Figura 4.9 (A e B)) e, conseqüentemente, pela menor rugosidade superficial (Figura 4.8), diminuindo o desgaste abrasivo durante o contacto [21].

Em contraste, as cúspides ensaiadas com ZTA-Rb (Figura 4.10(D)) revelam predominantemente sinais de abrasão a dois corpos, apresentando riscos paralelos bem definidos, provavelmente induzidos pelas asperezas da superfície dado que ZTA-Rb tem uma rugosidade mais elevada (Figura 4.8 e Figura 4.9(D)), contudo obteve-se um coeficiente de desgaste intermédio, provavelmente devido a um equilíbrio de dureza e tenacidade.

As cúspides ensaiadas com ZrO<sub>2</sub>-Rb exibem um coeficiente de desgaste de  $1,5 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/Nm, ligeiramente inferior ao verificado para a zircónia convencionalmente utilizada em coroas dentárias (ZrO<sub>2</sub>-MS), cujo valor é  $2,0 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/Nm. Estes valores estão dentro da gama de valores reportados para a zircónia obtida por *robocasting*. Este resultado constitui um indicador promissor da adequação deste material compósito à aplicação em coroas dentárias.

De uma forma geral, o compósito ZTA-Rb destacou-se por apresentar uma combinação superior de densidade, baixa porosidade, elevada dureza e tenacidade à fratura. Nos ensaios tribológicos, verificou-se que nenhum dos materiais protésicos apresentou desgaste relevante, sendo o material antagonista (cúspides dentárias) o mais afetado devido à sua menor dureza, contudo, observou-se que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rb induziu maior desgaste nas cúspides, devido à sua maior dureza, porosidade e rugosidade superficial. O ZTA-Rb exibiu um comportamento intermédio, revelando abrasão sobretudo a dois corpos, coerente com o seu equilíbrio entre dureza e tenacidade, enquanto o ZrO<sub>2</sub>-Rb apresentou menor desgaste das cúspides do que a zircónia comercial. No conjunto, os resultados evidenciam que o ZTA-Rb é o material promissor para aplicação em coroas dentárias, reunindo propriedades mecânicas, estruturais e tribológicas que o tornam adequado face aos materiais atualmente utilizados como a zircónia comercial (ZrO<sub>2</sub>-MS).

# Capítulo 6

## Conclusão

O aumento da esperança média de vida e a maior valorização da saúde oral têm intensificado a procura por novos materiais para restaurações dentárias. As coroas dentárias, são amplamente utilizadas devido á sua importância nos processos de fonética estética e mastigação, continuam, contudo, limitadas pelas propriedades mecânicas dos materiais disponíveis para a produção das mesmas.

Os métodos subtrativos tradicionalmente utilizados implicam desperdício de material e condicionamento na geometria. O fabrico aditivo, especialmente o *robocasting*, surge como alternativa, permitindo maior liberdade de *design* e menor desperdício de material. Entre os materiais utilizados, a alumina reforçada com zircónia (ZTA) evidencia um elevado potencial, combinando resistência mecânica e estabilidade microestrutural para aplicações em coroas dentárias.

O estudo das propriedades mecânicas dos compósitos produzidos por vazamento de suspensões demonstrou que a adição de zircónia na matriz de alumina conduz a um aumento consistente da densidade, resultado da maior densidade da  $ZrO_2$  e da sua capacidade para preencher os espaços intersticiais da matriz de  $Al_2O_3$ , contribuindo para uma microestrutura mais densa.

Verificou-se que a dureza atinge o seu valor máximo nas amostras 10%ZTA ( $1230 \pm 20$  HV), diminuindo o seu valor quando aumenta o reforço de zircónia, devido ao acréscimo de porosidade, à menor dureza da zircónia e às alterações na estabilidade da fase tetragonal. A tenacidade à fratura mostrou uma tendência inversa, aumentando até aos 15%ZTA ( $6,263 \pm 0,545$  MPa·m<sup>1/2</sup>), associado à transformação de fase  $t \rightarrow m$ .

Assim, conclui-se que o compósito 10%ZTA apresenta o melhor equilíbrio entre dureza e tenacidade, reunindo as características essenciais para assegurar resistência mecânica e ao desgaste, fundamental para a sua potencial aplicação na produção de coroas dentárias.

A análise reológica das pastas cerâmicas confirma que todas as pastas produzidas para a impressão das amostras, apresentam um comportamento pseudoplástico, fundamental para garantir uma extrusão estável e autossustentação após a deposição das camadas no processo de *robocasting*. Os valores de viscosidade obtidos para as pastas de  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  e ZTA — 81, 51 e 27 Pa·s, respetivamente — encontram-se dentro do intervalo considerado adequado para impressão 3D.

O estudo entre os materiais produzidos por *robocasting* e a zircónia comercial confirma que as peças impressas apresentam densidades inferiores aos valores teóricos, consequência direta da maior porosidade. Os resultados obtidos para as amostras impressas demonstram que a incorporação de zircónia na matriz de alumina melhora simultaneamente a dureza e a tenacidade à fratura, permitindo alcançar um equilíbrio difícil de obter quando utilizada a  $Al_2O_3$  e a  $ZrO_2$  em separado.

Adicionalmente, os ensaios no simulador de mastigação revelam que o desgaste ocorre predominantemente no esmalte dentário, significativamente menos duro do que os materiais estudados, sem provocar danos visíveis nas superfícies protésicas.

Estes resultados consolidam o ZTA-Rb como um material promissor, combinando propriedades mecânicas e resistência ao desgaste e adequado ao ambiente exigente da cavidade oral.

## 6.1. Perspetivas Futuras

Mesmo que parte do objetivo principal do trabalho tenha sido concluído, haverá sempre espaço para melhorias que permitem dar continuidade ao estudo.

Primeiramente, seria importante aprofundar o estudo da reologia das pastas utilizadas na impressão, de forma a reduzir um pouco mais a sua viscosidade, permitindo um melhor controlo de extrusão durante o processo de impressão.

Serão necessários estudos adicionais para avaliar plenamente o comportamento e fiabilidade a longo prazo do material produzido neste trabalho para a sua aplicação no exigente ambiente oral, como o estudo da resistência à flexão uma vez que determinará a capacidade do material para suportar forças e resistir à fratura sob condições e cargas semelhantes às que ocorrem na cavidade oral.

Estudos biológico também serão importantes, para perceber as propriedades antimicrobianas intrínsecas, capazes de proporcionar proteção a longo prazo da coroa contra a formação de placa bacteriana, uma vez que poderá contribuir para a saúde oral.

# Bibliografia

- [1] Y. R. Zhang, W. Du, X. D. Zhou, and H. Y. Yu, “Review of research on the mechanical properties of the human tooth,” 2014, *Sichuan University Press*. doi: 10.1038/ijos.2014.21.
- [2] A. C. Branco, R. Colaço, C. G. Figueiredo-Pina, and A. P. Serro, “A state-of-the-art review on the wear of the occlusal surfaces of natural teeth and prosthetic crowns,” Aug. 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/MA13163525.
- [3] A. C. Branco, R. Colaço, C. G. Figueiredo-Pina, and A. P. Serro, “Recent Advances on 3D-Printed Zirconia-Based Dental Materials: A Review,” Mar. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/ma16051860.
- [4] R. Lewis and R. S. Dwyer-Joyce, “Wear of human teeth: a tribological perspective,” *Proceedings of the I MECH E Part J Journal of Engineering Tribology*, vol. 219, no. 1, pp. 2–19, Mar. 2005, doi: 10.1243/135065005x9655.
- [5] L. H. Mair and P. Padipatvuthikul, “Wear mechanisms in the mouth,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, vol. 224, no. 6, pp. 569–575, Jan. 2010, doi: 10.1243/13506501JET686.
- [6] “Human tooth n.d. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Human\\_tooth\\_diagramen.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Human_tooth_diagramen.svg) (visitado em julho de 2025).”.
- [7] N. Biswas, A. Dey, S. Kundu, H. Chakraborty, and A. K. Mukhopadhyay, “Mechanical Properties of Enamel Nanocomposite,” *ISRN Biomaterials*, vol. 2013, pp. 1–15, Apr. 2013, doi: 10.5402/2013/253761.
- [8] M. Goldberg and A. Hirata, “The Dental Pulp: Composition, Properties and Functions,” *JSM Dent*, vol. 5, no. 1, p. 1079, 2017.
- [9] Z. R. Zhou and J. Zheng, “Tribology of dental materials: A review,” *J Phys D Appl Phys*, vol. 41, no. 11, Jun. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/11/113001.
- [10] S. Yadav and S. Gangwar, “A critical evaluation of tribological interaction for restorative materials in dentistry,” *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 68, no. 17, pp. 1005–1019, 2019, doi: 10.1080/00914037.2018.1525544.
- [11] Y. Li *et al.*, “Associations among bruxism, gastroesophageal reflux disease, and tooth wear,” *J Clin Med*, vol. 7, no. 11, Nov. 2018, doi: 10.3390/jcm7110417.
- [12] A. Tulek *et al.*, “Genetic Aspects of Dental Erosive Wear and Dental Caries,”

- 2021, *Hindawi Limited*. doi: 10.1155/2021/5566733.
- [13] Z. Huang *et al.*, “Dental sleep-related conditions and the role of oral healthcare providers: A scoping review,” Feb. 01, 2023, *W.B. Saunders Ltd*. doi: 10.1016/j.smr.2022.101721.
- [14] A. Łasica, P. Golec, A. Laskus, M. Zalewska, M. Gędaj, and M. Popowska, “Periodontitis: etiology, conventional treatments, and emerging bacteriophage and predatory bacteria therapies,” 2024, *Frontiers Media SA*. doi: 10.3389/fmicb.2024.1469414.
- [15] R. Galante, C. G. Figueiredo-Pina, and A. P. Serro, “Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review,” Jun. 01, 2019, *Elsevier Inc*. doi: 10.1016/j.dental.2019.02.026.
- [16] B. Mizrahi, “All-ceramic silica/glass-based crowns - Clinical protocols,” *Br Dent J*, vol. 211, no. 6, pp. 257–262, Sep. 2011, doi: 10.1038/sj.bdj.2011.767.
- [17] E. Bajraktarova-Valjakova, V. Korunoska-Stevkovska, B. Kapusevska, N. Gigovski, C. Bajraktarova-Misevska, and A. Grozdanov, “Contemporary dental ceramic materials, a review: Chemical composition, physical and mechanical properties, indications for use,” 2018, *Open Access Macedonian Journal of Medical Sciences*. doi: 10.3889/oamjms.2018.378.
- [18] C. Ritzberger, E. Apel, W. Höland, A. Peschke, and V. M. Rheinberger, “Properties and clinical application of three types of dental glass-ceramics and ceramics for CAD-CAM technologies,” *Materials*, vol. 3, no. 6, pp. 3700–3713, 2010, doi: 10.3390/ma3063700.
- [19] L. Fu, H. Engqvist, and W. Xia, “Glass-ceramics in dentistry: A review,” Mar. 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma13051049.
- [20] A. A. Madfa, F. A. Al-Sanabani, N. H. Al-Qudami, J. S. Al-Sanabani, and A. G. Amran, “Send Orders for Reprints to reprints@benthamscience.net Use of Zirconia in Dentistry: An Overview.”
- [21] A. C. Branco *et al.*, “Suitability of 3D printed pieces of nanocrystalline zirconia for dental applications,” *Dental Materials*, vol. 36, no. 3, pp. 442–455, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.dental.2020.01.006.
- [22] Y. Liao *et al.*, “Survey of the mechanical and physical behaviors of yttria-stabilized zirconia from multiple dental laboratories,” *JADA Foundational Science*, vol. 2, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jfscie.2022.100018.
- [23] K. Nonaka, M. Teramae, and G. Pezzotti, “Mechanisms of Strength Degradation

- of Dental Zirconia Due to Glazing: Dependence on Glaze Thickness,” *Materials*, vol. 18, no. 3, Feb. 2025, doi: 10.3390/ma18030684.
- [24] W. Burger and G. Kiefer, “Alumina, Zirconia and Their Composite Ceramics with Properties Tailored for Medical Applications,” *Journal of Composites Science*, vol. 5, no. 11, p. 306, Nov. 2021, doi: 10.3390/jcs5110306.
- [25] K. Dimitriadis *et al.*, “Additive Manufacturing of Zirconia-Based Pastes for Dental Prosthesis Via Robocasting Method,” *J Mater Eng Perform*, vol. 34, no. 6, pp. 4735–4749, Mar. 2025, doi: 10.1007/s11665-024-09465-9.
- [26] M. Dadkhah, A. Saboori, and M. Jafari, “Investigating the Physical Properties of Sintered Alumina in the Presence of MgO Nanopowder,” *J Mater*, vol. 2014, pp. 1–7, Mar. 2014, doi: 10.1155/2014/496146.
- [27] A. C. B. Saggiaro, L. Fernandes, M. de Oliveira Carlos Villas-Bôas, R. Salomão, and L. A. P. Pinelli, “Processing and Characterization of a Novel ZTA-MgO for Dental Applications,” *Materials Research*, vol. 28, 2025, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2024-0404.
- [28] G. Maccauro *et al.*, “DEVELOPMENT OF A NEW ZIRCONIA-TOUGHENED ALUMINA: PROMISING MECHANICAL PROPERTIES AND ABSENCE OF IN VITRO CARCINOGENICITY,” 2009.
- [29] R. Wang, Y. Zhu, C. Chen, Y. Han, and H. Zhou, “Tooth Wear and Tribological Investigations in Dentistry,” 2022, *Hindawi Limited*. doi: 10.1155/2022/2861197.
- [30] Y. Li, P. Schreiber, J. Schneider, and C. Greiner, “Tribological mechanisms of slurry abrasive wear,” *Friction*, vol. 11, no. 6, pp. 1079–1093, Jun. 2023, doi: 10.1007/s40544-022-0654-1.
- [31] D. Dionysopoulos and O. Gerasimidou, “Wear of contemporary dental composite resin restorations: a literature review,” *Restor Dent Endod*, vol. 46, no. 2, 2021, doi: 10.5395/rde.2021.46.e18.
- [32] J. H. Kim *et al.*, “Accuracy Comparison among 3D-Printing Technologies to Produce Dental Models,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 12, no. 17, Sep. 2022, doi: 10.3390/app12178425.
- [33] G. Wang, S. Wang, X. Dong, Y. Zhang, and W. Shen, “Recent progress in additive manufacturing of ceramic dental restorations,” Sep. 01, 2023, *Elsevier Editora Ltda*. doi: 10.1016/j.jmrt.2023.07.257.
- [34] S. Lamnini, H. Elsayed, Y. Lakhdar, F. Baine, F. Smeacetto, and E. Bernardo, “Robocasting of advanced ceramics: ink optimization and protocol to predict the

- printing parameters - A review,” Sep. 01, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e10651.
- [35] A. Kazemi and M. Khodaei, “Investigating the Effect of Modifying the Binder and Other Additives on the Printability of Ceramic Paste for the Direct Ink Writing (DIW) Technique,” *Advanced Ceramics Progress*, vol. 10, no. 4, pp. 15–24, 2024, doi: 10.30501/acp.2025.486901.1169.
- [36] H. H. K. Xu *et al.*, “Indentation damage and mechanical properties of human enamel and dentin,” *J Dent Res*, vol. 77, no. 3, pp. 472–480, 1998, doi: 10.1177/00220345980770030601.
- [37] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, “Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS),” *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 153–168, 2017, doi: 10.1016/bs.coac.2016.10.002.
- [38] I. Rodrigues *et al.*, “Development of free binder zirconia-based pastes for the production of dental pieces by robocasting,” *J Manuf Process*, vol. 57, pp. 1–9, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jmapro.2020.06.015.
- [39] M. Moazzam Hossen, F. Chowdhury, M. A. Gafur, and A. K. M Abdul Hakim, “Structural and Mechanical Properties of Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Composites.” [Online]. Available: [www.ijert.org](http://www.ijert.org)
- [40] I. Žmak, D. Čorić, V. Mandić, and L. Čurković, “Hardness and indentation fracture toughness of slip cast alumina and alumina-zirconia ceramics,” *Materials*, vol. 13, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/ma13010122.
- [41] W. Pabst, E. Gregorová, D. Malangré, and J. Hostaša, “Elastic properties and damping behavior of alumina-zirconia composites at room temperature,” *Ceram Int*, vol. 38, no. 7, pp. 5931–5939, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.04.045.
- [42] C. Figueiredo-Pina, M. Rodrigues, and M. Guedes, “EVALUATION OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NEW ALUMINA/ZIRCONIA CERAMICS FOR DENTAL RESTORATION.”
- [43] G. Magnani, P. Fabbri, E. Leoni, E. Salernitano, and F. Mazzanti, “New perspectives on zirconia composites as biomaterials,” *Journal of Composites Science*, vol. 5, no. 9, Sep. 2021, doi: 10.3390/JCS5090244.
- [44] K. Sarna-Boś, K. Skic, J. Sobieszcański, P. Boguta, and R. Chałas, “Contemporary approach to the porosity of dental materials and methods of its measurement,” Aug. 02, 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/ijms22168903.

- [45] L. Yang, X. Zeng, A. Ditta, B. Feng, L. Su, and Y. Zhang, "Preliminary 3D printing of large inclined-shaped alumina ceramic parts by direct ink writing," *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 9, no. 3, pp. 312–319, Jun. 2020, doi: 10.1007/s40145-020-0369-6.
- [46] A. C. Branco *et al.*, "Optimized 3D printed zirconia-reinforced leucite with antibacterial coating for dental applications," *Dental Materials*, vol. 40, no. 4, pp. 629–642, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.dental.2024.02.021.
- [47] L. Zhu *et al.*, "Microstructure, mechanical properties, friction and wear performance, and cytotoxicity of additively manufactured zirconia-toughened alumina for dental applications," *Compos B Eng*, vol. 250, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.110459.
- [48] A. C. Branco, T. Santos, M. Polido, R. Colaço, A. P. Serro, and C. G. Figueiredo-Pina, "Wear of zirconia/leucite glass-ceramics composites: A chewing simulator study," *Ceram Int*, vol. 48, no. 4, pp. 4604–4613, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.247.
- [49] F. Santos, A. Branco, M. Polido, A. P. Serro, and C. G. Figueiredo-Pina, "Comparative study of the wear of the pair human teeth/Vita Enamic® vs commonly used dental ceramics through chewing simulation," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 88, pp. 251–260, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.08.029.