



**Micaela Rodrigues**    **Desenvolvimento e avaliação tribológica de compósitos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  para aplicações dentárias**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Biomédica – Desporto e Reabilitação**

**Júri**

*Prof. Doutora Maria Helena Caria*

*Prof. Doutor Pedro Almeida*

*Prof. Doutor Célio Pina*

Março de 2015





# **Desenvolvimento e avaliação tribológica de compósitos do Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ para aplicações dentárias**

**Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica – Desporto e Reabilitação**

Micaela Rodrigues nº120289009

Trabalho orientado por: Prof. Doutor Célio Pina  
Prof. Doutora Mafalda Guedes

Setúbal



*“Viva como se fosse morrer amanhã. Aprenda como  
se fosse viver para sempre.”*

Gandhi



# Agradecimentos

A realização deste trabalho marca o fim de uma importante etapa da minha vida, como tal gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para a sua concretização e pela presença em toda a minha vida académica.

Aos meus orientadores, Prof. Célio Pina e Prof. Mafalda Guedes, por todo o apoio e disponibilidade ao longo destes últimos meses, em que estiveram sempre presentes para me ajudar, aconselhar e incentivar.

Aos meus Pais, António e Agostinha, pelo amor incondicional demonstrado ao longo da minha vida, por acreditarem sempre em mim e pelos valores transmitidos - Obrigado por estarem sempre presentes, nunca conseguirei retribuir todo o amor que me dão.

Aos meus Irmãos, Natália, Daniel e Henrique, pela amizade, apoio e companheirismo ao longo destes anos.

Ao meu namorado, Michael Santos, pelo amor, paciência, carinho, e dedicação. Obrigada por estares sempre ao meu lado nos momentos bons e maus ao longo deste trabalho.

Aos meus amigos e companheiros de Mestrado, pelo companheirismo, motivação e boa disposição partilhada ao longo deste percurso.

A todos os meus amigos e família que estiverem sempre a torcer pelo meu sucesso.

Agradecer ao Dr. Carlos Nogueira da LNEG pela disponibilidade na determinação do tamanho de partícula.

Agradecer à Dra. Susana Olhero da CICECO/Universidade de Aveiro, na determinação do tamanho de nanopartículas.

Agradecer ao prof. Dr. Alberto C. Ferro e Engenheira Isabel Nogueira pela utilização dos equipamentos de microscopia.

Agradecer à Zirclab por fornecer a zircónia necessária ao estudo.

# Resumo

Os biomateriais utilizados em restauro dentário devem combinar propriedades mecânicas e tribológicas adequadas, em associação com elevada estabilidade *in vivo* e durabilidade química. Adicionalmente, devem permitir recrear fielmente o dente no que se refere às suas funções e aparência estética. A alumina tem sido utilizada neste campo desde os anos 70, mas a sua baixa tenacidade à fratura resulta frequentemente em colapso prematuro e substituição precoce das próteses, limitando a utilização clínica do material. Existe assim forte motivação para o desenvolvimento de materiais protésicos com propriedades mecânicas melhoradas.

Neste trabalho processam-se compactos biocompósitos do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . Investigam-se as relações entre condições de processamento, microestrutura, bioatividade *in vitro* e resistência ao desgaste do material resultante. Analisaram-se formulações de misturas de alumina-zircónia estabilizada com ítria. A fração ponderal de zircónia adicionada varia entre 0% e 26% em peso. Testaram-se adicionalmente as mesmas concentrações com nano zircónia. Estudaram-se duas temperaturas de sinterização, 1550° e 1600°C, para cada composição. Os compósitos produzidos foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento e microdureza. As composições selecionadas foram posteriormente ensaiadas ao desgaste em deslizamento relativo utilizando geometria pino-sobre-placa. Utilizaram-se cúspides de dentes pré-molares como pinos, sendo os materiais produzidos utilizados como placas. Placas e cúspides desgastadas foram posteriormente avaliadas através da perda de massa e microscopia eletrónica de varrimento.

Conseguiram-se compósitos com densificação adequada e boa homogeneização. As cúspides apresentaram elevado desgaste. Em contrapartida os compósitos mostraram desgaste pouco relevante. A composição que melhor transpõe os valores pretendidos é o compósito com 5% em peso de zircónia. Os compósitos com nano-zircónia não correspondem aos objetivos desejados, talvez pelo método utilizado.

**Palavras-chave:** Implantes dentários, Alumina, Zircónia, desgaste, biocompósitos



# Abstract

The biomaterials used in dental restoration should mix appropriate mechanical and tribological properties, along with high *in vivo* stability and chemical durability. In addition, they should faithfully recreate the tooth based on its functions and aesthetics. Alumina has been used on this field since the '70s, but its low fracture toughness often results in premature failure and early replacement of the prosthesis, limiting the clinical use of the material. There is therefore strong motivation for the development of prosthetic materials with improved mechanical properties.

In this work we process compact biocomposites of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . We also investigate the relationship between processing conditions, microstructure, *in vitro* bioactivity and wear resistance of the resulting material. We analysed alumina-zirconia blends formulations stabilized with yttria. The weight fraction of added zirconia is between 0 % and 26%. It was also tested nano zirconia with the same concentrations . Two sintering temperatures were studied, 1550° and 1600°C for each composition. The composites produced were characterized by X- ray diffraction , scanning electron microscopy and microhardness. The selected compositions were posteriorly tested regarding the relative sliding wear using pin-on-plate geometry. Cusps of premolar teeth were used as pins, with the produced materials being used as plates. Worn cusps and plates were then evaluated through weight loss and scanning electron microscopy.

We managed to get composites with proper densification and good homogenization. The cusps showed high wear. On the other hand, the composites showed a negligible wear. The composition which best transposes the desired values is the composite with 5% by weight of zirconia. The composites with nano-zirconia do not match the desired goals, the reason being, perhaps, by the method used in this experiment.

**Keywords:** Dental implants , Alumina , Zirconia , wear, biocomposites.



# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>vii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>ix</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xi</b>
<b>Índice</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>xv</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>xix</b>
<b>Lista de Símbolos, Siglas e Acrónimos</b> .....	<b>xxi</b>
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>5</b>
<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1. Biomateriais Dentários</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2. Dente Humano</b> .....	<b>7</b>
2.2.1. <i>Anatomia e função do dente humano</i> .....	<i>7</i>
2.2.2. <i>Características da cavidade oral</i> .....	<i>9</i>
2.2.3. <i>Desgaste fisiológico/patológico do dente</i> .....	<i>11</i>
<b>2.3. Materiais Cerâmicos utilizados em Odontologia</b> .....	<b>13</b>
2.3.1. <i>Propriedades dos materiais cerâmicos</i> .....	<i>15</i>
<b>2.4. Biocompósitos de Alumina-Zircónia</b> .....	<b>17</b>
2.4.1. <i>Alumina</i> .....	<i>17</i>
2.4.2. <i>Zircónia</i> .....	<i>17</i>
2.4.3. <i>Compósitos Alumina-Zircónia</i> .....	<i>21</i>
2.4.4. <i>Nanocompósitos de matriz cerâmica</i> .....	<i>24</i>
<b>2.5. Processamento de pós</b> .....	<b>27</b>
2.5.1. <i>Processamento pela via coloidal</i> .....	<i>27</i>
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>32</b>
<b>Experimental</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1. Materiais</b> .....	<b>33</b>
3.1.1. <i>Pós Cerâmicos</i> .....	<i>33</i>
3.1.2. <i>Agente Dispersante</i> .....	<i>33</i>
3.1.3. <i>Reagentes</i> .....	<i>34</i>
<b>3.2. Procedimento Experimental/Métodos</b> .....	<b>36</b>

3.2.1. Caracterização dos pós.....	36
3.2.2. Preparação dos corpos em verde.....	37
3.2.3. Caracterização dos Corpos em verde .....	39
3.2.4. Caracterização dos corpos sinterizados .....	40
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>48</b>
<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1. Caracterização dos pós .....</b>	<b>49</b>
4.1.1. Alumina CT 3000SG.....	49
4.1.2. Zircónia .....	51
4.1.3. Nano Zircónia .....	53
<b>4.2. Parâmetros para o processamento coloidal .....</b>	<b>54</b>
<b>4.3. Caracterização dos corpos sinterizados .....</b>	<b>55</b>
4.3.1. Microestrutura .....	55
4.3.2. Caracterização Superficial .....	61
4.3.3. Propriedades Mecânicas.....	66
4.3.4. Comportamento ao desgaste .....	70
<b>Capítulo 5 .....</b>	<b>81</b>
<b>Conclusões .....</b>	<b>81</b>
<b>Capítulo 6 .....</b>	<b>84</b>
<b>Trabalhos Futuros .....</b>	<b>84</b>
<b>Capítulo 7 .....</b>	<b>85</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>85</b>

# Lista de Figuras

Figura 1 – Orientação dos dentes humanos [10].....	7
Figura 2 – Estrutura transversal do dente natural [13].....	8
Figura 3 – Esquema do movimento de dentes na cavidade oral. (a) primeira fase da mastigação; (b) segunda fase da mastigação; (c) bruxismo; (d) escovagem [15].....	11
Figura 4 – Mecanismo de obstrução de fissura: (a) representação esquemática; (b) micrografia obtida por outros mecanismos. (t: tetragonal; m: monoclinica) [29]. ....	19
Figura 5 – Diagrama de fases $ZrO_2/Y_2O_3$ [2]. ....	19
Figura 6 – Esquema do envelhecimento da zircónia [25].....	21
Figura 7 – Efeito da presença de micro fissuras à volta de uma partícula de zircónia [33]. ....	22
Figura 8 – Diagrama de fases do Sistema $Al_2O_3-ZrO_2$ [33].....	23
Figura 9 – Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões [36]. ....	25
Figura 10 – Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados [36].....	26
Figura 11 – Relação entre velocidade de corte, e tensão de corte, de vários sistemas: (a) Newtoniano; (b) Pseudo-plástico; (c) Binghamiano; (d) Dilatante [44].....	29
Figura 12 – Processo de enchimento por barbotina. (a) a suspensão é vazada para o molde em gesso poroso; (b) absorção do líquido suspensor; (c) vazamento da suspensão em excesso; (d) desmoldagem [46].....	31
Figura 13 – Dolapix (a) Fórmula estrutural; (b) Vista 3D do grupo ácido carboxílico. ....	34
Figura 14 – Exemplo dos corpos em verde produzidos.....	38
Figura 15 – (a) Superfície hidrofóbica $\theta > 90^\circ$ ; (b) Superfície hidrofílica $\theta < 90^\circ$ [53]. ....	42
Figura 16 – Esquema experimental de medição de ângulos de contacto [54].....	42
Figura 17 – Pormenor para a distância c, utilizada nos cálculos de tenacidade à fratura. ....	44

Figura 18 – Representação esquemática do ensaio de desgaste. (1) saliva artificial; (2) placa de compósito; (3) cúspide do dente molar. ....	45
Figura 19 – Cúspides dos dentes molares montadas em resina acrílica. ....	46
Figura 20 – Distribuição de tamanho de partícula para a alumina. ....	49
Figura 21 – Micrografia do pó de alumina. ....	50
Figura 22 – Difratoograma da alumina. ....	51
Figura 23 – Distribuição de tamanho de partícula para a zircónia submicrométrica. ....	52
Figura 24 – Micrografia do pó zircónia submicrométrica. ....	53
Figura 25 – Micrografia do pó de zircónia nanométrica. ....	53
Figura 26 – Difratoogramas das zircónias utilizadas (T: Tetragonal; M: Monoclínica). ....	54
Figura 27 – Concentrações de Dolapix estudadas para a alumina. ....	55
Figura 28 – Microscopia eletrónica de varrimento dos corpos sinterizados. (a) A100; (b) A-5Z; (c) A-26Z; (d) A-5NZ. ....	56
Figura 29 – Densidade teórica correspondente a diferentes temperaturas de sinterização para os corpos sinterizados contendo zircónia submicrométrica. ....	57
Figura 30 – Densidade teórica correspondente a diferentes temperaturas de sinterização para os corpos sinterizados contendo zircónia nanométrica. ....	58
Figura 31 – Densidade teórica micro vs densidade teórica nano para todas as composições estudadas. ....	59
Figura 32 – Retração volúmica dos corpos sinterizados micro e nano. ....	60
Figura 33 – Ângulos de contacto de corpos sinterizados contendo zircónia nanométrica. ....	63
Figura 34 – Comparação de resultados de ensaios de molhabilidade entre as composições estudadas ao fim de 100 segundos. ....	65
Figura 35 – Microscopia eletrónica de varrimento dos corpos sinterizados imersos em SBF. (a) A100; (b) A-5Z; (c) A-26Z. ....	66
Figura 36 – Imagem representativa de uma indentação no compósito A100. ....	67
Figura 37 – Resultados de dureza e porosidade obtidos nos compósitos. ....	68
Figura 38 – Resultados da tenacidade e porosidade obtidos nos compósitos. ....	69
Figura 39 – Cúspide desgastada no ensaio com A100 observada em a)	

	microscópio ótico; b) microscópio eletrónico de varrimento.....	70
Figura 40 – Cúspide desgastada no ensaio com A-5Z observada em a)	microscópio ótico; b) microscópio eletrónico de varrimento.....	70
Figura 41 – Cúspide desgastada no ensaio com A-26Z observada em a)	microscópio ótico; b) microscópio eletrónico de varrimento.....	71
Figura 42 – Cúspide desgastada no ensaio com A-5NZ observada em a)	microscópio ótico; b) microscópio eletrónico de varrimento.....	71
Figura 43 – Cúspide desgastada no ensaio com zircónia comercial observada em	a) microscópio ótico; b) microscópio eletrónico de varrimento.....	71
Figura 44 – Esquema dos tipos de Desgaste existentes durante o ensaio.....		73
Figura 45 – Áreas desgastadas das cúspides.....		74
Figura 46 – Valores do coeficiente de atrito.....		75
Figura 47 – Valores do coeficiente de atrito.....		75
Figura 48 – Coeficiente de atrito vs área desgastada.....		76
Figura 49 – Rugosidade vs área desgastada.....		76
Figura 50 – Coeficiente de atrito vs rugosidade. ....		77
Figura 51 – Ângulo de contacto vs área desgastada. ....		78



# Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades mecânicas da alumina [2].....	17
Tabela 2 – Propriedades mecânicas da alumina [2].....	20
Tabela 3 – Propriedades dos pós usados (conforme os fornecedores). ....	33
Tabela 4 – Características do dispersante Dolapix CE 64. ....	34
Tabela 5 – Propriedades dos reagentes (conforme os fornecedores).....	35
Tabela 6 – Propriedades dos reagents (conforme os fornecedores).....	35
Tabela 7 – Composições $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ estudadas.....	38
Tabela 8 – Composições $\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{ZrO}_2$ estudadas.....	38
Tabela 9 –Características de cada ciclo de sinterização. ....	40
Tabela 10 – Composição do SBF (500 ml de solução) [56]. ....	43
Tabela 11 – Composição da saliva artificial (500 ml de solução) [59]. ....	47
Tabela 12 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de alumina utilizado neste trabalho. ....	50
Tabela 13 – Tamanhos de partículas do pó de zircónia submicrométrica preparado neste trabalho.....	52
Tabela 14 – Densidade, porosidade e retração volúmica.....	61
Tabela 15 – Valores de rugosidade das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ produzidas. ....	62
Tabela 16 – Valores de rugosidade para as amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{ZrO}_2$ e zircónia commercial. ....	62
Tabela 17 – Propriedades mecânicas dos compósitos com zircónia submicrométrica sinterizados a 1600 °C. ....	69



# Lista de Símbolos, Siglas e Acrónimos

ZTA – Zircónia Toughened Alumina

DLVO – Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek

SBF – Fluido Corporal Simulado

MEV – Microscopia Eletrónica de Varrimento

EDS – Eelectroscopia de Dispersão Eletrónica

PMMA – Polimetacrilato

HV – Dureza Vickers

A100 – Alumina

A-5Z – Compósito com 95 % de Alumina e 5 % de Zircónia submicrométrica

A-11Z – Compósito com 89 % de Alumina e 11 % de Zircónia submicrométrica

A-16Z – Compósito com 84 % de Alumina e 16 % de Zircónia submicrométrica

A-21Z – Compósito com 79 % de Alumina e 21 % de Zircónia submicrométrica

A-16Z - Compósito com 74 % de Alumina e 26 % de Zircónia submicrométrica

A-5NZ – Compósito com 95 % de Alumina e 5 % de Zircónia nanométrica

A-11NZ – Compósito com 89 % de Alumina e 11 % de Zircónia submicrométrica

A-16NZ – Compósito com 84 % de Alumina e 16 % de Zircónia submicrométrica

A21NZ - Compósito com 79 % de Alumina e 21 % de Zircónia submicrométrica

N – Newton

R<sub>a</sub> – Rugosidade média

Kgf – Quilo grama força

K<sub>IC</sub> – Tenacidade à fratura

Wt – peso







# Capítulo 1

## Introdução

O principal objetivo da Odontologia é manter ou melhorar a qualidade de vida do paciente. Este objetivo pode ser alcançado pela prevenção da doença, alívio da dor, melhorando o ciclo mastigatório, e melhorando a aparência. O desenvolvimento e a seleção de materiais biocompatíveis e com propriedades mecânicas capazes de suportar as condições adversas da cavidade oral é então um grande desafio para a comunidade científica.

Entre os materiais utilizados para confecção de próteses dentárias, os cerâmicos odontológicos são reconhecidamente a família de material mais adequada para restaurar as características funcionais e estéticas da estrutura dentária perdida [1].

Os materiais dentários devem possuir elevada resistência ao choque térmico, elevada dureza, estabilidade dimensional, boa resistência ao ataque químico e ao desgaste.

A utilização de cerâmicos à base de alumina e zircônia de alta densidade tem sido proposto para aplicações dentárias [2]. A alumina demonstra biocompatibilidade e resistência ao desgaste, contudo, oferece moderada resistência à flexão e baixa tenacidade. A zircônia é também inerte em meio fisiológico porém, apresenta vantagem sobre a alumina pois tem maior resistência à flexão, maior tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade, no entanto, apresenta propriedades estéticas pouco adequadas [2].

Uma das soluções encontradas para o aumento da tenacidade da alumina é a incorporação de uma segunda fase dispersa na sua matriz, formando um compósito cerâmico. Nos cerâmicos tenazes de alumina/zircônia (zircônia toughened alumina – ZTA), a tenacidade do compósito é aumentada pela adição de zircônia tetragonal policristalina à  $\alpha$ -alumina, formando um compósito do tipo cerâmico-cerâmico. No sistema alumina-zircônia, a alumina é a matriz e a zircônia é a fase de reforço responsável pelo aumento da resistência à fratura, da tenacidade à fratura e da dureza do cerâmico. Estes compósitos apresentam resistência à corrosão, resistência à rutura, resistência ao desgaste e tenacidade à fratura alta [3].

Compósitos de matriz de alumina com inclusões nanométricas têm sido estudados, apresentando bons resultados relativamente a propriedades mecânicas [4]. Trabalhos recentes têm mostrado que o efeito das inclusões nanométricas de zircônia na matriz de alumina é a inibição do crescimento de grão, o que favorece um aumento nas propriedades mecânicas do compósito [4].

Desta forma, o presente trabalho introduz a utilização de compósitos cerâmicos de alumina/zircônia como biomateriais para aplicações dentárias. Uma vez comprovado o

sucesso de compósitos com alumina/zircónia, justifica-se o estudo de compósitos com alumina e nanopartículas de zircónia nas mesmas condições, a fim de avaliar comparativamente as propriedades do material. Através da avaliação das propriedades mecânicas e observação da microestrutura dos compósitos obtidos, o presente trabalho visa determinar a composição mais promissora para utilização em odontologia.



# **Capítulo 2**

## **Revisão Bibliográfica**

## 2.1. Biomateriais Dentários

A definição atual de biomateriais é descrita pelo Instituto Nacional de Saúde como ‘qualquer substância ou combinação destas, que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que pode ser usada por qualquer que seja o intervalo de tempo, aumentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do organismo, com a finalidade de manter ou melhorar a qualidade de vida do indivíduo’ [5]

Os biomateriais são utilizados em odontologia em procedimentos restauradores como restaurações dentárias, próteses, implantes dentários, procedimentos cirúrgicos, materiais endodônticos, em dispositivos como materiais ortodônticos (bráquetes, elásticos e fios) [6]. Os biomateriais restauradores têm como função devolver a forma e a função dos dentes. Em Odontologia, os biomateriais utilizados podem ser metálicos (sobretudo: amálgama de prata, titânio, e ouro), cerâmicos (sobretudo: felpática, alumina, zircônia e porcelana reforçada com silicato) e compósitos [7].

Atualmente há uma grande pressão no que toca ao desenvolvimento de novos materiais, tanto por parte dos pacientes que ambicionam a estética, como por parte dos órgãos governamentais que exigem materiais que causem menos impacto no meio ambiente. Assim sendo, materiais tradicionais como a amálgama de prata têm vindo a ser substituídos por materiais cerâmicos [7].

Para além da biocompatibilidade e da resposta tecidual, outros fatores são importantes na adaptação e longevidade de um biomaterial. São estes: material utilizado, carregamento aplicado durante a função, bem-estar e idade do paciente. Desta forma, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias a fim de desenvolver novos materiais biocompatíveis capazes de suportar novas especificações e aplicações [8]

Os biomateriais cerâmicos usados na Odontologia precisam de propriedades diferentes daquelas necessárias para biocerâmicos utilizadas em implantes biomédicos. Enquanto os implantes biomédicos devem ser biocompatíveis e bioativos, os biocerâmicos usados em Odontologia devem ser compatíveis com os tecidos e funções orais, mas não necessitam de bioatividade. Dependendo do uso a que vai ser submetido, estes materiais devem preencher certos requisitos como resistência à flexão, módulo de elasticidade, translucidez, resistência ao desgaste, resistência química e dureza. Desta forma, diferentes composições químicas são utilizadas e o desenvolvimento destes materiais concentra-se nas diferentes características microestruturais [9].

## 2.2. Dente Humano

### 2.2.1. Anatomia e função do dente humano

A dentição humana é composta por 32 dentes igualmente divididos entre maxilar e mandíbula (Figura 1). Na região anterior dos arcos encontram-se os incisivos, com forma característica de pá, atuam no corte do alimento durante a mastigação. Posteriormente aos incisivos estão os caninos, situados nos cantos das arcadas dentárias, são geralmente os dentes de maior comprimento e atuam semelhantemente aos incisivos. Ainda mais posteriores estão os pré-molares, com significativo aumento na área de mastigação devido à presença de duas cúspides na coroa dental, atuam na quebra inicial do alimento. A última classe dos dentes são os molares, dentes com 4 ou 5 cúspides na coroa proporcionando ampla superfície para trituração dos alimentos.

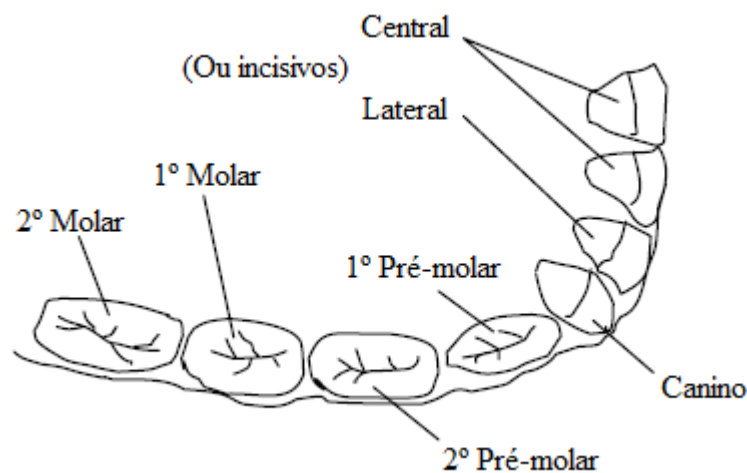


Figura 1 – Orientação dos dentes humanos [10].

Divididos em coroa e raiz, os dentes naturais apresentam alta dureza, coloração esbranquiçada e diferentes camadas constituintes. A coroa dental é constituída por esmalte, dentina e cavidade pulpar [11]. A raiz está submersa e circundada por osso alveolar. Por proteção, a camada de esmalte pode chegar até 2 mm de espessura em determinadas regiões [11]. A raiz está presa ao osso alveolar pelo ligamento periodontal, composto por numerosas fibras de tecido conjuntivo que se espalham, obliquamente, da superfície da raiz para o osso. O ligamento periodontal não só prende o dente ao osso alveolar – alvéolo dental – como também ajuda a dissipar as forças provenientes do contato funcional dos dentes,

principalmente durante a mastigação (Figura 2) [12].

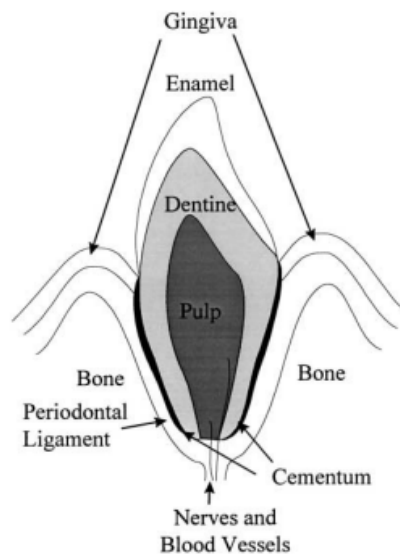


Figura 2 – Estrutura transversal do dente natural [13].

As maiores forças naturais exercidas sobre os dentes ocorrem durante a mastigação. As forças máximas de mastigação e de mordida diferem entre si, variando muito entre indivíduos uma vez que depende da dentição presente. Estudos indicam forças verticais entre 3 a 36 N. [11].

O esmalte é a camada mais superficial da coroa e o mais resistente e mineralizado tecido do corpo. Em condições normais é o componente da coroa visto sobre o tecido gengival, é suportado pela dentina e composto por 96 % de matéria inorgânica, 1 % de matéria orgânica e 3 % de água [13]. O esmalte é um tecido translúcido e a cor da dentina e/ou qualquer material abaixo do esmalte dentário afeta significativamente a sua aparência. O principal mineral da estrutura do esmalte é a hidroxiapatite. Ao contrário da dentina e do tecido ósseo, o esmalte não contém colagénio na sua composição [13]. O elevado conteúdo mineral é responsável pela sua alta suscetibilidade à mineralização e acentuada fragilidade por meio de ácidos salivares e bacterianos. Desta forma, o esmalte é um tecido mecanicamente frágil, incapaz de resistir aos ciclos de mastigação quando não suportado pela dentina [13]. Clinicamente, apresenta-se como um tecido duro, sem vitalidade, sem sensibilidade e não renovável quando destruído devido à cárie ou desgaste.

A dentina é um tecido conjuntivo altamente especializado, mineralizado e sem vascularização, que compõe a maior parte do dente dando corpo e suportando o esmalte dentário, externamente, e delimitando a cavidade pulpar, internamente. Apresenta-se como

um tecido duro, elástico, de coloração branca-amarelada, composto por cerca de 70 % de matriz de hidroxiapatite, 20 % de matéria orgânica, basicamente composta por colagénio e 10 % de água [13]. É considerado um tecido vivo, apresentando a substância intercelular e permeado por túbulos dentários onde prolongamentos de células especializadas estão presentes. Estas células são denominadas odontoblastos e conferem à dentina sensibilidade e capacidade de reparação [13] [14].

A cavidade pulpar é a parte realmente vital do dente natural e é constituída por tecido conjuntivo altamente innervado e vascularizado. Tem como funções básicas, promover a formação da dentina e nutri-la. Sendo um tecido altamente vascularizado é responsável pela vitalidade do dente não havendo portanto nenhum biomaterial que o substitua [13].

### *2.2.2. Características da cavidade oral*

O desgaste dentário é um fenómeno inerente ao funcionamento da cavidade oral, caracterizado pela perda da forma anatómica original dos dentes em resultado de condições fisiológicas ou patológicas.

### **Propriedades Químicas**

O ambiente na cavidade oral desempenha um papel extremamente importante no comportamento tribológico tanto dos dentes naturais como dos dentes artificiais. A saliva é o componente mais importante quando se trata de propriedades químicas da cavidade oral. A saliva desempenha várias funções importantes, como a formação de um sistema de lubrificação entre o esmalte e os tecidos moles para ajudar a diminuir o desgaste dos dentes e reduzir o atrito da superfície mucosa oral e língua, impedindo as lesões e facilitando a função de engolir que é de importância crucial para manter as funções de mastigação, deglutição e facilidade na fala. No geral a saliva tem pH 7 (neutro), no entanto, alguns agentes corrosivos podem ser introduzidos na boca. Alguém que tenha uma dieta ácida pode chegar a um pH 3, o ácido gástrico regurgitado tem pH 1,2 e bebidas ácidas contêm uma série de ácidos diferentes podendo variar desde 1 a pH 6 [14] [15].

O aumento da acidez na boca é claramente um inibidor na diminuição de dureza e

módulo de elasticidade do esmalte levando conseqüentemente a um desgaste patológico do dente [15].

### **Propriedades mecânicas**

A mastigação é a função mais importante dos dentes. Tem sido estudado e relatado que a principal causa de desgaste nos dentes e materiais dentários é a partir dos ciclos mastigatórios. A mastigação envolve duas fases: na primeira fase (fase aberta), os dentes são trazidos pelo maxilar para o contacto com o bolo alimentar. Normalmente, não há forças oclusais. A segunda fase começa quando há o primeiro contacto com o bolo alimentar e continua até que o queixo começa a abrir. Durante esta fase forças oclusais são aplicadas e distribuídas através do bolo alimentar levando a que partículas de alimentos fiquem presas nas superfícies opostas dos dentes (especialmente molares superiores e inferiores). O bolo alimentar é portanto comprimido e triturado, e em seguida é moído no contacto das superfícies dos dentes opostos. Um esquema simplificado do ciclo de mastigação é apresentado na Figura 3 a) e b). Durante a mastigação normal, a carga inicial aplicada é de 10-20 N, podendo chegar até 50-150 N no final do ciclo de mastigação. A magnitude da força depende principalmente das propriedades físicas dos alimentos por isso várias forças podem ser esperadas, além disso, as forças máximas de mastigação variam consoante o sexo e idade [10]. Normalmente a carga máxima dos incisivos ronda os 100 N e os molares 500 N.

Para além da mastigação, outros problemas, tais como o bruxismo (ação de ranger ou apertar os dentes sem que haja alimento), o hábito de colocar objetos na boca (agulhas, ganchos do cabelo, canetas) ou até mesmo as escovagens violentas podem causar atrito e desgaste dos dentes e materiais dentários (Figura 3) [15].

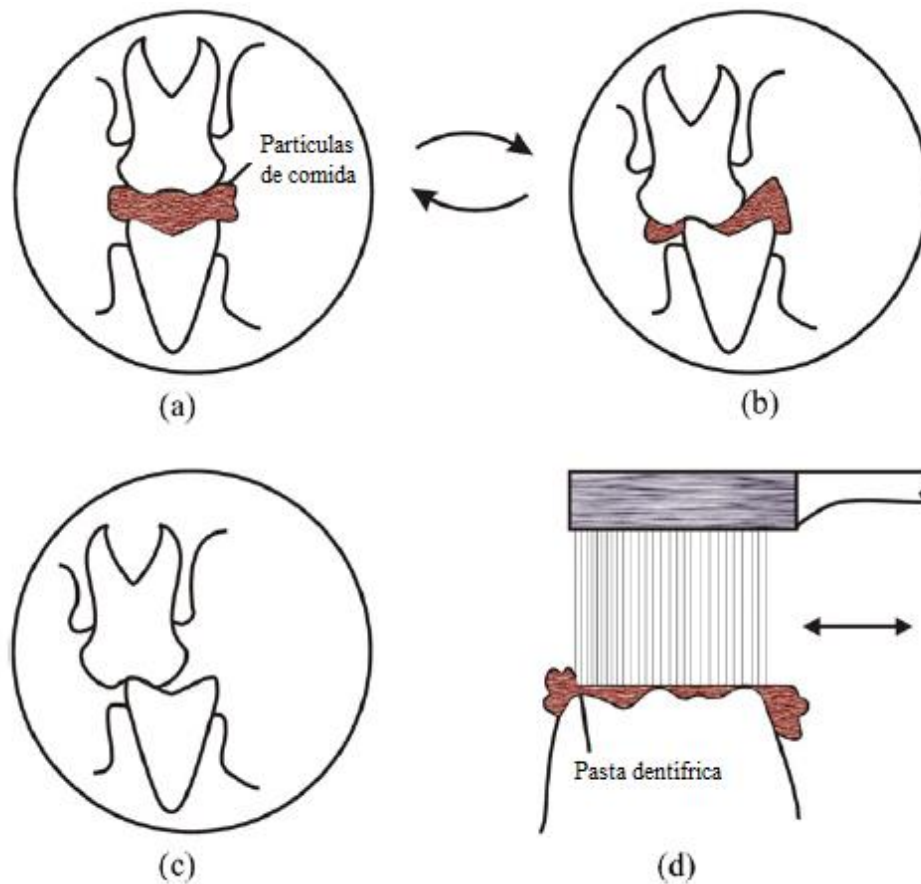


Figura 3 – Esquema do movimento de dentes na cavidade oral. (a) primeira fase da mastigação; (b) segunda fase da mastigação; (c) bruxismo; (d) escovagem [15].

### Propriedades Térmicas

A temperatura na cavidade oral pode variar entre 0 °C e 55 °C dependendo do alimento ingerido, esta variação pode ocorrer em poucos segundos levando a um choque térmico. Também esta situação trás problemas aos dentes e restaurações dentárias devido à degradação dos mesmos [15].

#### 2.2.3. Desgaste fisiológico/patológico do dente

A palavra tribologia deriva da palavra grega “tribos”, que significa atrito e fricção, sendo a tribologia o estudo do atrito, desgaste e lubrificação das superfícies a interagir em

movimento. Em 1966, foi formalmente definida como a ciência e tecnologia das superfícies em contacto com movimento relativo.

Deste modo, a tribologia pode estar relacionada com várias áreas da engenharia como a mecânica, a química dos lubrificantes, ciência dos materiais e engenharia biomédica. O termo biotribologia foi introduzido em 1973 por Dowson e Wright [16] para abranger “todos os aspetos de tribologia relacionados com os sistemas biológicos”.

Dois definições a referir quando se define tribologia são as de atrito e desgaste. O movimento relativo de duas superfícies em contacto pode ser acompanhado por dois fenómenos dissipativos: dissipação de energia e remoção de massa. O primeiro fenómeno deve-se ao atrito que se pode definir como sendo a resistência ao movimento relativo de dois corpos, causada pelas interações na zona de contacto. O segundo fenómeno corresponde ao desgaste. O atrito e o desgaste estão relacionados já que a presença de desgaste implica atrito, mas o facto de haver atrito não implica necessariamente desgaste. [15] O atrito é a resistência encontrada por um corpo quando se pretende mover sobre outro, e pode ser definido por dois tipos de movimento: deslizamento e rolamento.

O desgaste é definido como a perda progressiva de massa de uma substância que ocorre devido ao movimento relativo da superfície. A importância do desgaste não está apenas relacionada com uma diminuição das funções e com o custo da substituição de um componente, mas também com os efeitos adversos das partículas resultantes. No caso dos implantes dentários, estes efeitos não estão apenas relacionados com a diminuição do desempenho tribológico, mas também com os efeitos adversos que as partículas libertadas provocam na saúde do doente.

São conhecidos seis tipos de desgaste:

1. Abrasão – O desgaste dos materiais devido a partículas duras forçadas contra uma superfície mais macia. Normalmente este tipo de desgaste está associado a hábitos de manipulação de objetos na boca (agulhas, ganchos do cabelo, instrumentos, entre outros), até mesmo as escovagens violentas realizadas de maneira incorreta podem estar nesta origem.

2. Adesão – Os materiais do par tribológico apresentam dureza semelhante e alguma afinidade química, pelo que quando as asperezas contactam, ocorrem micro uniões que podem ser suficientemente fortes para que, quando as superfícies se movem, a separação não ocorra pelas interfaces originais, resultando daí transferência de matéria de um corpo para o outro.

3. Fadiga – Remoção de materiais resultantes de variações cíclicas de tensão.

4. Erosão – É a perda da superfície de dentes naturais ou restaurações causados por ação química ou eletroquímica. Em odontologia, erosão é usado para descrever a perda da

superfície de materiais dentários resultante de soluções ácidas que não sejam de origem bacteriana. Este contacto com ácidos pode ocorrer de duas maneiras distintas: extrínseca (através do ar e dieta) e intrínseca (através de regurgitações gástricas).

5. Abração – Trata-se de um desgaste caracterizado pela perda de tecido dentário provocado por stress oclusal. A flexão dos dentes provoca forças de tração e de compressão nos dentes que provocam fissuras no esmalte

6. Atrição - Por definição, a atrição é o desgaste mecânico que ocorre entre dentes oponentes. Esta só pode estar presente em superfícies oclusais e incisais que estejam em contacto [15] [17]

Estes tipos de desgaste podem ocorrer simultaneamente ou sequencialmente. Por exemplo, as partículas que podem ser produzidas como resultado do desgaste adesivo, podem atuar como terceiros corpos e causar desgaste abrasivo. A chave para minimizar o desgaste adesivo é, regra geral, a lubrificação.

Sinais de desgaste são facilmente identificados num estado inicial. Pode encontrar-se um esmalte liso e brilhante, ou seja, perde a textura que lhe é característica desde o seu surgimento na cavidade oral, o dente começa a apresentar um tom amarelado derivado à quase exposição da dentina, e as superfícies oclusais começam a apresentar um pequeno desgaste [18].

## **2.3. Materiais Cerâmicos utilizados em Odontologia**

O uso de cerâmicos em odontologia é desejável devido à sua excelente durabilidade química, resistência ao desgaste, excelente resistência à compressão, biocompatibilidade, estética e baixo atrito quando usada em articulações. O valor baixo de atrito pode ser explicado pelo facto de os cerâmicos serem hidrofílicos e permitirem um bom polimento das superfícies. No entanto, uma das desvantagens dos cerâmicos é a sua suscetibilidade à fratura em áreas de grande concentração de tensões na superfície ou na microestrutura do material [8].

O comportamento frágil manifesta-se quando microfissuras pré-existentes se propagam instavelmente até à completa fratura do material. Portanto, os cerâmicos odontológicos falham devido ao crescimento de fissuras superficiais formadas durante o processamento ou devido a

impactos na sua superfície durante a sua função. Os locais onde geralmente as falhas ocorrem são justamente pequenos defeitos estruturais como poros e fissuras, pois são responsáveis pela redução da resistência mecânica dos materiais cerâmicos. Em particular os cerâmicos estão sujeitos a cargas cíclicas, tensões residuais e ao meio química e termicamente agressivo da cavidade oral.

A aplicação de materiais cerâmicos em odontologia restauradora é uma prática recente, mas o interesse no desenvolvimento de materiais estéticos e duradouros é antigo. A perda inesperada da estrutura dentária e, em particular, dos dentes anteriores criam problemas funcionais (mastigação, estética, fonética), físicos, psicológicos e, muitas vezes, sociais [19].

Em 1774 surgiram as primeiras dentaduras de porcelana, substituindo o marfim anteriormente utilizado nas próteses. As melhorias na translucidez e cor das porcelanas foram conquistadas graças às formulações de Elias Wildman, em 1838, e o desenvolvimento de fornos de vácuo, em 1949 [19].

Em 1885, foi Logan quem desenvolveu o primeiro sistema metalo-cerâmico que consistia na junção de coroas de porcelana com pinos de platina (coroa de Richmon) [19]. As restaurações metalo-cerâmicas não possibilitam, no entanto, a transmissão de luz, diminuindo as características vitais dos dentes naturais. Neste contexto, vários sistemas totalmente cerâmicos, têm vindo a ser desenvolvidos para que a estética seja alcançada, sem comprometer as propriedades mecânicas. Apesar das vantagens estéticas, a popularidade das coroas totalmente cerâmicas apenas surgiu com a introdução de alumina como material dentário [19].

A evolução dos materiais cerâmicos para aplicações odontológicas, culminou, no final da década de 80, com o desenvolvimento de sistemas cristalinos (por exemplo alumina ou zircónia) ou composições vitrocerâmicas [20]. Como vantagens, estes materiais totalmente cerâmicos, apresentam uma boa adesão entre os cimentos resinosos e a estrutura dentária do cerâmico, e a variação dimensional é desprezível durante as etapas de processamento, facilitando a confeção e adaptação do material cerâmico ao dente a ser restaurado [21].

O aperfeiçoamento de sistemas reforçados com alumina fez surgir a possibilidade de se desenvolverem sistemas compostos por alumina de alta pureza (99,9 %). Assim no início dos anos 90, surgiram materiais de alumina com uma elevada densificação e alta resistência à flexão (700 MPa) [20]. Não só a alumina, como a zircónia estabilizada com 3 % mol de ítria (também denominada por zircónia tetragonal policristalina) apresentam excelente biocompatibilidade e boa resistência ao desgaste [2]. A principal vantagem no uso de zircónia é a elevada tenacidade à fratura devido à transformação da fase tetragonal para monoclinica

que, acompanhada por um aumento de volume na ordem dos 4 %, provoca a formação de fissuras, responsáveis pelo reforço mecânico [2] [22].

Os materiais cerâmicos mais utilizados em Odontologia são alumina e a zircónia. A alumina e a zircónia são biocerâmicos inertes que exibem alta resistência mecânica, ótima resistência à corrosão e boa resistência ao desgaste, sendo muito utilizadas em locais com altas concentrações de tensões como articulações e implantes dentários [23].

Apesar da alumina ser mais utilizada em materiais odontológicos, a zircónia tem vindo a ser muito aplicada em próteses dentárias devido à sua alta resistência mecânica e propriedades estéticas, alta dureza, resistência à corrosão e elevada resistência à tração [24]. De entre todos os diferentes tipos de zircónia, a zircónia tetragonal é a mais versátil e a mais utilizada na área da saúde [2].

No entanto, o problema que dificulta o uso da zircónia em comparação com a alumina, é o facto de ser mais suscetível ao envelhecimento em meios aquosos como o ambiente da cavidade oral [25]. Neste contexto, este trabalho propõe-se estudar a utilização de compósitos de alumina/zircónia e alumina/nano-zircónia

### *2.3.1. Propriedades dos materiais cerâmicos*

#### **Microestrutura**

As propriedades dos cerâmicos dependem da sua microestrutura, a qual é definida pelo tipo, tamanho, morfologia, distribuição, orientação e composição das fases presentes e pela interface entre grãos.

Sinterização é o nome dado ao processo de consolidação de pós (partículas) cerâmicos por meio de aquecimento. É o resultado do movimento atómico estimulado por altas temperaturas. Este mecanismo envolve três fases: inicial, intermediária e final.

Na fase inicial, o processo de sinterização envolve pouca ou nenhuma densificação e contração e é caracterizada principalmente pela formação do colo entre as partículas vizinhas e pela diminuição da área superficial. Nesta fase, a geometria dos poros é aberta e interconectada. O crescimento dessas áreas de contacto é responsável pela alteração nas propriedades do material associadas à sinterização.

A fase intermediária é caracterizada por poros regulares e contínuos com estrutura

cilíndrica interconectada. Nesta fase, a densidade teórica encontra-se entre 70 e 92 %, a taxa de sinterização diminui e é muito sensível à morfologia da região poro-contorno do grão.

Na fase final da sinterização, os poros estão fechados e esféricos e o crescimento do grão é notório. Os poros diminuem gradualmente por difusão para a região de contorno de grão.

O processo de sinterização pode ser melhorado com aditivos de sinterização os quais são usados para estabilizar estruturas cristalinas desejadas ou formar uma fase líquida auxiliar no aumento da densificação.

A sinterização é mais intensa em altas temperaturas devido ao aumento de átomos ativos e dos sítios disponíveis.

A interrelação entre a microestrutura e as variáveis de sinterização como a temperatura, taxa de aquecimento, aditivos de sinterização e atmosfera foi mostrada por vários autores. Para muitas aplicações, onde se deseja maximizar a resistência mecânica, a sinterização ideal corresponde a uma densificação máxima e um crescimento de grão mínimo. Para que isso ocorra, deve-se diminuir a granulometria da matéria-prima como primeira condição.

Teoricamente, quanto maior a densificação do material durante a sinterização, melhores serão as suas propriedades mecânicas finais. O controle da microestrutura dos materiais cerâmicos é extremamente importante, pois permite obter informações sobre o futuro desempenho destes materiais ao exercerem as suas funções.

## **Propriedades mecânicas**

Propriedades como tenacidade à fratura, dureza, e resistência ao desgaste devem ter sido em conta sempre que se trata de materiais para uso biomédico para que se possa prolongar o tempo de uso e assim evitar novas reparações [8].

Os materiais cerâmicos são materiais tipicamente frágeis. Devido às suas características microestruturais, a resistência dos materiais cerâmicos é fortemente afetada pelos defeitos na microestrutura [26].

Nos materiais cerâmicos qualquer tipo de descontinuidade produz concentração de tensões no material que nos materiais dúcteis podiam ser aliviadas por deformação plástica. Esta descontinuidade pode ser uma fissura, um poro, ou até mesmo um contorno de grão. Nos materiais frágeis este mecanismo não está disponível, e ao invés disso quando a concentração de tensões supera o limite da resistência do material, ocorre a fratura [26].

## 2.4. Biocompósitos de Alumina-Zircónia

### 2.4.1. Alumina

O óxido de alumínio ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é provavelmente o mais estudado entre todos os materiais cerâmicos para aplicações em cerâmicos estruturais. A principal fonte de alumina é a bauxite, que é encontrada em grandes quantidades por todo o mundo, fazendo com que este material tenha um custo relativamente baixo. A alumina é obtida normalmente pelo processo de Bayer.

Algumas propriedades como a alta dureza, resistência ao desgaste, resistência ao ataque químico e resistência à corrosão, colocam a alumina como um dos materiais mais usados em engenharia. Mas a alumina possui limitações como todos os materiais. A alumina é um material que apresenta grande fragilidade e baixa tenacidade à fratura (Tabela 1) [27] [28].

Na Tabela 1 apresentam-se propriedades mecânicas típicas da alumina densificada.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas da alumina [2]

<i>Propriedades</i>	<i>Valores</i>
<i>Densidade (<math>\text{g/cm}^3</math>)</i>	3,96
<i>Resistência à tração (MPa)</i>	220
<i>Módulo de Young (GPa)</i>	380
<i>Dureza (HV)</i>	14
<i>Resistência à fratura (<math>\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}</math>)</i>	4-5
<i>Porosidade (%)</i>	0

### 2.4.2. Zircónia

A finalidade deste sub-capítulo é apresentar as informações de interesse disponíveis na literatura, de modo a compreender melhor a estrutura cristalina dos polimorfos da zircónia, o equilíbrio das fases, a transformação de fase tetragonal para monoclinica, bem como os mecanismos de tenacificação por ela produzidos.

A zircónia pura apresenta três modificações cristalográficas: A fase monoclinica é estável

até 1170 °C, quando então se transforma na fase tetragonal, que é estável até 2370 °C. Após esta temperatura a zircónia transforma-se na fase cúbica e esta permanece até ao ponto de fusão, que é 2680 °C. Estas transformações são reversíveis pois, durante o arrefecimento, a fase cúbica transforma-se em tetragonal, e a aproximadamente 1170 °C, na forma monoclinica [2].



Apesar da zircónia ter propriedades potencialmente interessantes, a transformação da fase  $t \rightarrow m$  é acompanhada de um aumento de 3 a 5 % no volume, produzindo fissuras e até a desagregação, tornando o material puro inútil para aplicações estruturais devido à fratura espontânea logo após o arrefecimento. A transformação é muito rápida. No entanto, a adição de óxidos estabilizadores permite manter a forma tetragonal e/ou cúbica à temperatura ambiente.

A transformação da zircónia tetragonal em monoclinica é um fenómeno influenciado pela temperatura, atmosfera, tamanho de grão, e também pela concentração do óxido estabilizador.

A técnica de aumento da tenacidade da zircónia caracteriza-se pela transformação da fase para obstruir a propagação de fissuras, aumentando assim a tenacidade do material. A estabilização parcial da zircónia através de óxidos como a cálcia (CaO), magnésia (MgO), ítria ( $Y_2O_3$ ) e céria ( $CeO_2$ ) permite mantê-la na fase tetragonal metastável em condições ambiente. Assim sendo, o campo de tensões em frente a uma fissura que se vai propagando faz com que as partículas tetragonais mantidas metastavelmente sofram transformação para a fase monoclinica estável, havendo portanto um ligeiro aumento de volume da partícula. Este aumento de volume faz com que sejam estabelecidas tensões compressivas nas extremidades da fissura, obstruindo desta forma, o seu crescimento (Figura 4).

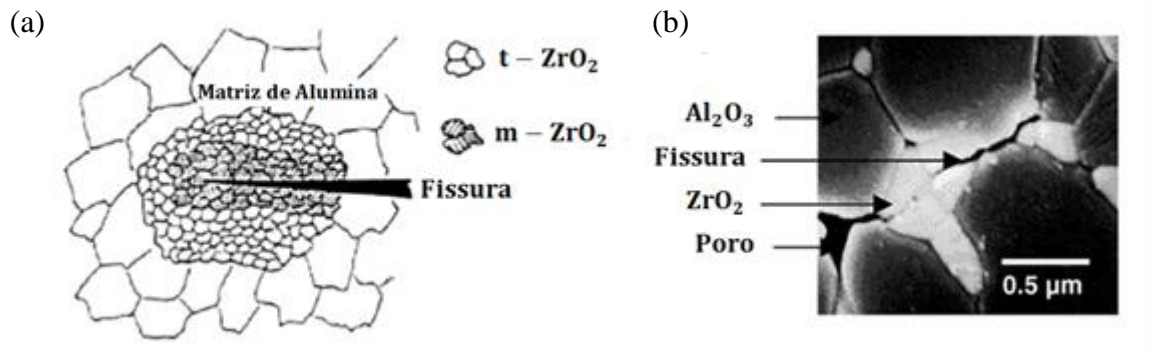


Figura 4 – Mecanismo de obstrução de fissura: (a) representação esquemática; (b) micrografia obtida por outros mecanismos. (t: tetragonal; m: monoclinica) [29].

De entre os aditivos mais utilizados, destaca-se a  $Y_2O_3$  (íttria). A Figura 5 representa o diagrama de equilíbrio para este sistema.

A ítria tem como vantagens a sua grande solubilidade na zircónia tetragonal e o poder de proporcionar uma redução na temperatura de sinterização, possibilitando assim a formação de grãos menores e mais finos, gerando um cerâmico mais resistente. Uma sinterização em temperaturas mais altas pode originar a fase cúbica da zircónia que possui grãos maiores que os de zircónia tetragonal e monoclinica, causando uma certa porosidade no material [30].

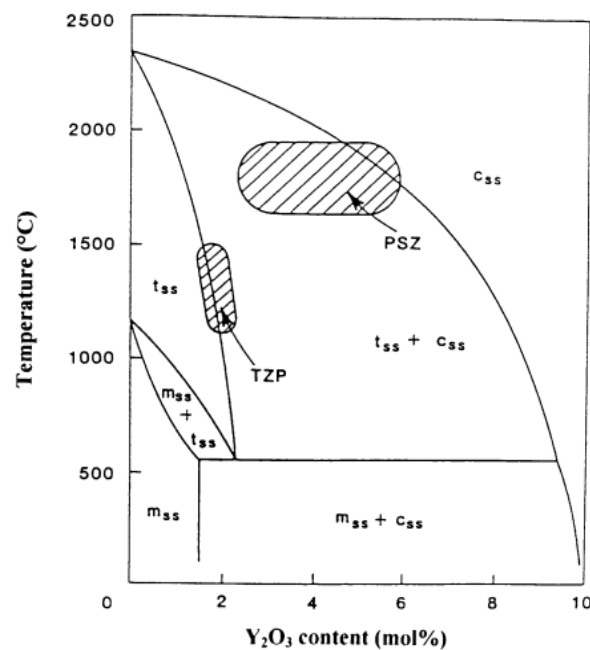


Figura 5 – Diagrama de fases  $ZrO_2/Y_2O_3$  [2].

A característica mais importante do diagrama de fases para o sistema  $ZrO_2/Y_2O_3$  apresentado na figura x é a redução da temperatura de transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica com o aumento da percentagem de  $Y_2O_3$ , sendo assim, a sinterização pode ocorrer em temperaturas mais baixas, o que faz com que grãos menores (e mais finos) sejam formados, obtendo-se, desta forma, um cerâmico mais resistente. Dependendo do teor de  $Y_2O_3$ , pode haver uma mistura da fase tetragonal não transformada e fase cúbica. Com o aumento do teor de  $Y_2O_3$ , há o surgimento da fase cúbica homogénea, estável da temperatura ambiente até à temperatura de fusão. Cerâmicos fabricados com 3 mol % garantem a estabilização da fase em função da homogeneidade química, quando a transformação espontânea, para a forma monoclinica, leva à degradação das propriedades mecânicas.

Algumas propriedades mecânicas da zircónia são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas da alumina [2]

<i>Propriedades</i>	<i>Valores</i>
<i>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</i>	>6
<i>Módulo de Young (GPa)</i>	210
<i>Dureza (HV)</i>	1200
<i>Resistência à fratura (MPa.m<sup>1/2</sup>)</i>	7-10
<i>Porosidade (%)</i>	<0,1

### **Envelhecimento da zircónia**

A estabilidade dimensional a longo prazo dos cerâmicos depende do crescimento crítico de fissuras e do mecanismo de corrosão sob tensão causado pela água. A saliva do meio bucal tende a reagir com os cerâmicos, resultando na deterioração da estrutura vítrea e no aumento da propagação de fissuras [25]. O fenómeno de envelhecimento é conhecido dentro da comunidade cerâmica há mais de 20 anos. O envelhecimento ocorre através de uma lenta transformação da fase tetragonal → monoclinica de grãos mais superficiais em contato com a água, ou fluido corporal. Isto gera rugosidade superficial e formação de micro fissuras, abrindo possibilidade para a água penetrar nas camadas abaixo da superfície e gerar fissuras maiores, causando conseqüente perda de resistência mecânica (Figura 6) [25]. De salientar que, o fenómeno de envelhecimento é único para cada tipo de material cerâmico. Esta

variação está influenciada pela composição e por parâmetros microestruturais, como tamanho de grão e densidade, que estão relacionados com os métodos de processamento [25].

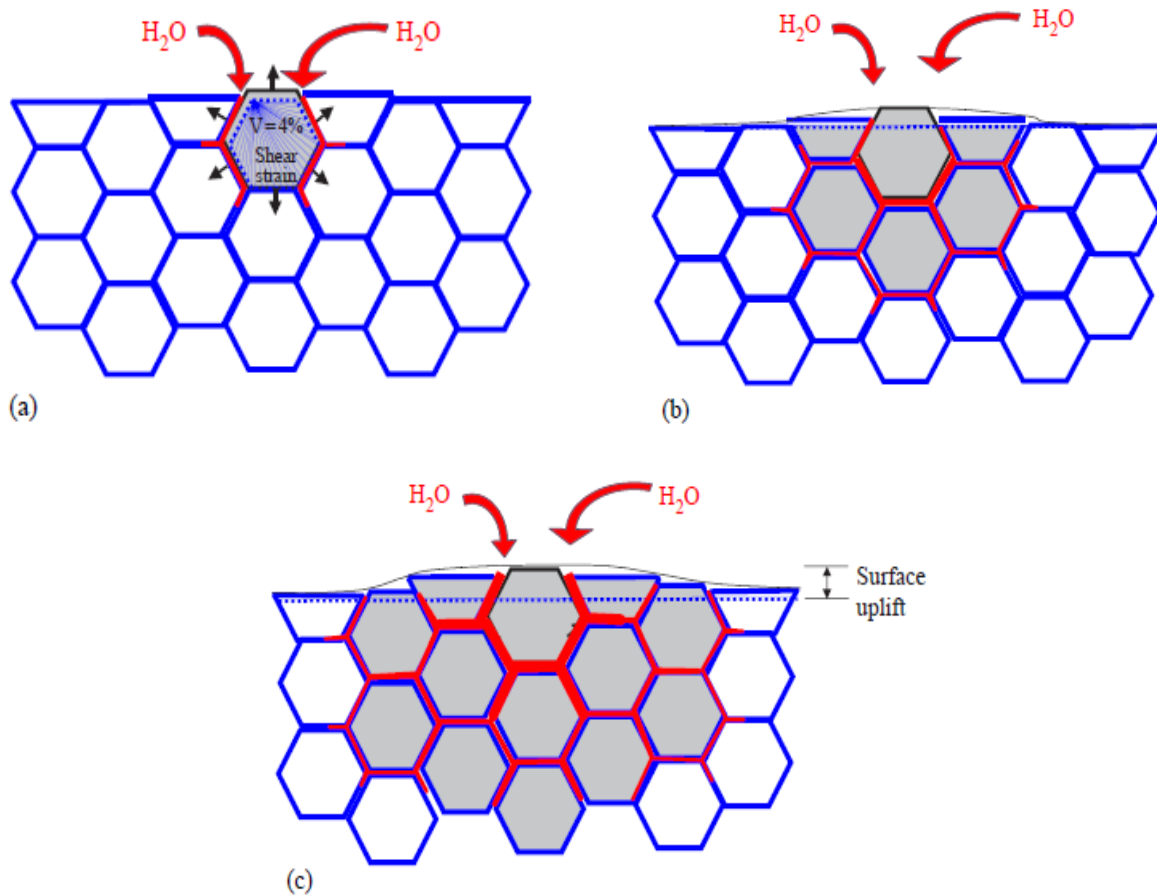


Figura 6 – Esquema do envelhecimento da zircônia [25].

### 2.4.3. Compósitos Alumina-Zircônia

Os compósitos têm sido muito investigados nas últimas décadas, nas áreas de metais, vidros e materiais cerâmicos.

A utilização do compósito cerâmico de alumina-zircônia (ZTA –zircônia toughened alumina), pela introdução de partículas de zircônia tetragonal policristalina numa matriz de alumina, tem sido muito eficiente em aplicações estruturais, devido às suas propriedades mecânicas excelentes, principalmente o aumento da tenacidade à fratura. Este aumento da resistência mecânica de materiais frágeis é o resultado da expansão do volume da célula unitária cristalina durante a transformação martensítica das partículas de zircônia com a fase

cristalina tetragonal para a monoclinica. Este efeito resulta num aumento da energia necessária para a fratura da cerâmica, não relacionada com a redução de tamanhos de defeitos como tamanho de grãos ou porosidade [2].

A adição da segunda fase (zircónia tetragonal) resulta num aumento da resistência mecânica à flexão, da dureza superficial, da tenacidade à fratura e da resistência mecânica à fadiga [31]. Isto ocorre porque as partículas de alumina estão sujeitas a campos de tensões compressivas devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica e também pelo aumento do volume das partículas de zircónia na sua transformação da fase tetragonal para monoclinica.

Esta transformação da estrutura cristalina gera micro fissuras na matriz de alumina à volta das partículas de m-ZrO<sub>2</sub> resultantes da transformação t→m, que dissipam a energia necessária para a propagação da fissura, e, para que ela se propague, é necessário um aumento da energia pela aplicação de uma tensão externa maior resultando num aumento da tenacidade à fratura do compósito cerâmico [32]. O mecanismo associado a este comportamento é mostrado na Figura 7.

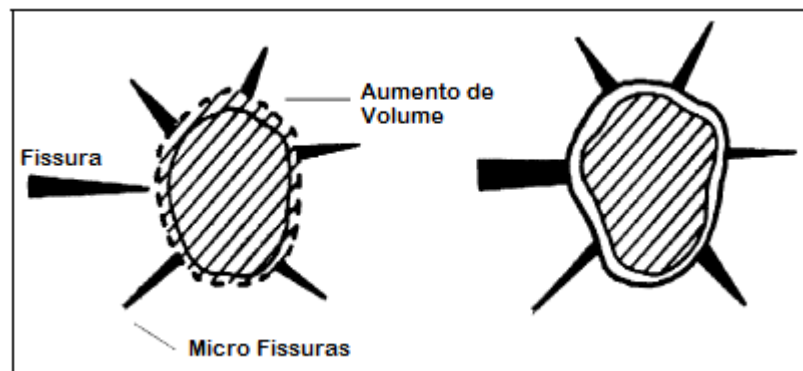


Figura 7 – Efeito da presença de micro fissuras à volta de uma partícula de zircónia [33].

A zircónia possui uma baixa solubilidade na alumina. No diagrama de fases do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Figura 8) pode ser observada uma pequena região de solubilidade da zircónia na alumina em temperaturas altas (aproximadamente 1 %, acima de 1600 °C) formando uma solução sólida, sendo que as demais composições químicas resultam apenas numa mistura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> [60]. Um ponto eutético está localizado a 42,5 % em massa de ZrO<sub>2</sub> em 1910 °C.

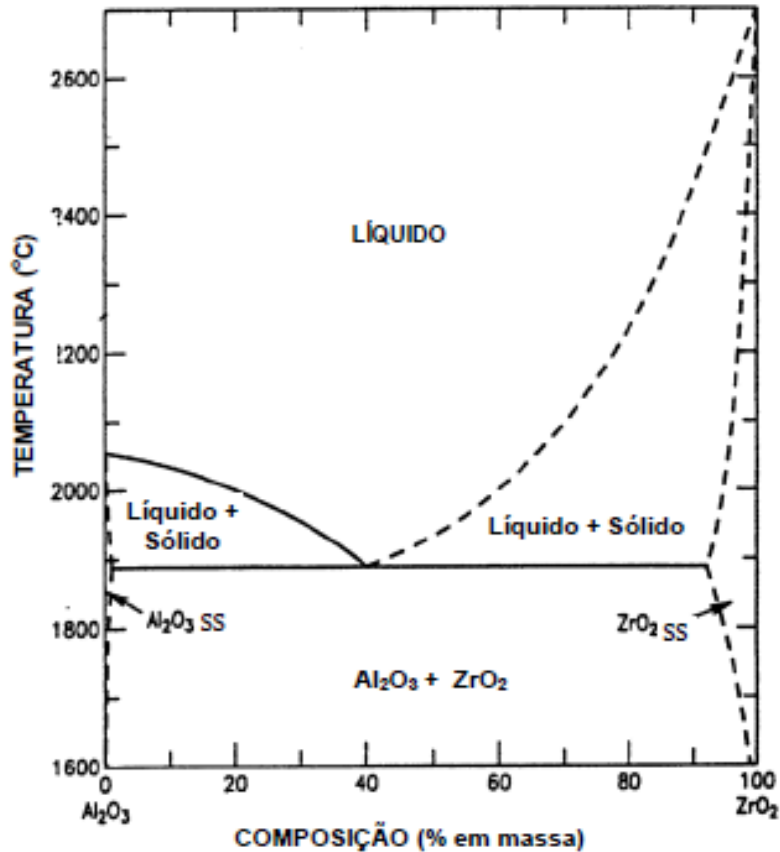


Figura 8 – Diagrama de fases do Sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> [33].

Dependendo da quantidade de ítria adicionada ao sistema, a estrutura cristalina da zircónia estabiliza nas formas tetragonal ou cúbica, apresenta dois pontos eutéticos no diagrama de fases ternário (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Quando são adicionados 3 % em mol de ítria, a zircónia apresenta estrutura cristalina tetragonal e o ponto eutético está localizado a 41,5 % em massa de ZrO<sub>2</sub>. A adição de 9 % em mol de ítria promove a transformação da zircónia em estrutura cúbica, apresentando um ponto eutético a 39 % em massa [33]. Estudos mostraram que os cerâmicos solidificados no ponto eutético possuíam propriedades superiores aos cerâmicos solidificados noutra ponto devido à forte compressão da sua microestrutura.

Outro fator que influencia as propriedades mecânicas destes compósitos cerâmicos é o tamanho do grão da zircónia, que resulta na eficiência da transformação t→m e no desenvolvimento de microfissuras. As propriedades finais de um material dependem do tamanho, da estrutura atômica e da composição química dos seus componentes. Por isso, os materiais nanoestruturados exibem novas propriedades, devido a um ou mais efeitos relacionados com a dimensão nanométrica da sua estrutura [34].

#### 2.4.4. Nanocompósitos de matriz cerâmica

A essência da nanotecnologia é a criação e a utilização de materiais e dispositivos a nível de átomos, moléculas e estruturas supramoleculares, e na exploração das propriedades e fenómenos únicos de materiais com tamanhos compreendidos entre 1 e 100 nanómetros [35].

O interesse por materiais nanoestruturados vem das mudanças significativas nas propriedades dos produtos obtidos, as quais estão associadas características, tais como: grande aumento de solubilidade, enormes mudanças nas propriedades de difusão, grande estabilidade microestrutural em relação ao crescimento de grão, aumento da resistência mecânica em materiais frágeis, diminuição no tamanho de falhas, elevada plasticidade e otimização das propriedades magnéticas. Os materiais nanoestruturados podem ser definidos como sistemas que contenham pelo menos uma característica microestrutural com dimensões nanométricas (dimensões menores que 100 nm), que possa ser responsável por características peculiares nas suas propriedades. Entre esses materiais estão os nanocompósitos de matriz cerâmica [36].

Embora nanocompósitos possam ser encontrados na natureza na forma de sistemas biológicos, tais como plantas e ossos, o termo e o conceito ‘nanocompósito’ foi formalmente adotado para materiais cerâmicos há aproximadamente 15 anos [37]. Os nanocompósitos podem ser classificados em quatro tipos: intragranular, intergranular, intra/intergranular e nano/nano compósitos. Esta classificação é descrita na Figura 9, onde, no tipo intragranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente dentro dos grãos da matriz; no tipo intergranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente nos contornos dos grãos da matriz; no tipo intra/inter, as partículas estão tanto nos contornos, como dentro dos grãos da matriz; e no tipo nano/nano tanto a matriz como as inclusões possuem grãos de tamanhos nanométricos [36] [37].

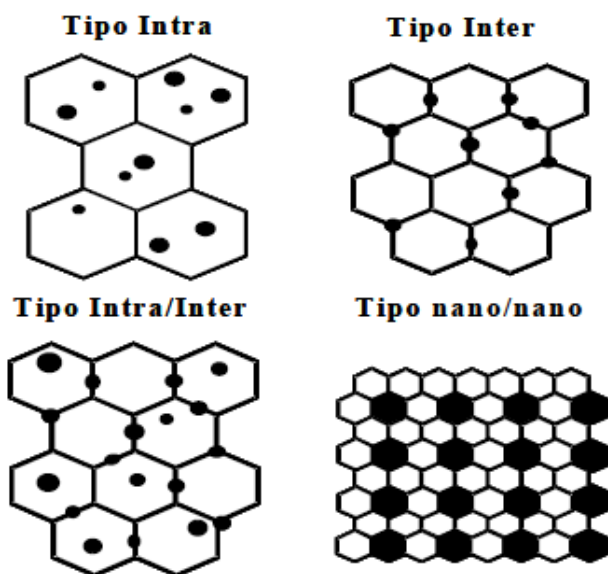


Figura 9 – Classificação de nanocompósitos cerâmicos formados por dispersão de inclusões [36].

A introdução de nanopartículas nos compósitos odontológicos tem vindo a ser muito desenvolvido pelas indústrias no sentido de melhorar as propriedades dos compósitos odontológicos. A quantidade de partículas inorgânicas, a geometria e a dimensão das partículas são critérios importantes nas propriedades finais do material [38] [39].

As vantagens na incorporação de nanopartículas são a redução na contração durante o tratamento, a diminuição do desgaste superficial do compósito e a formação de uma superfície mais lisa do que nos compósitos de micropartículas [38] [39].

Este material foi desenvolvido especialmente para atender à crescente procura de um material restaurador universal, indicado tanto para restaurações em locais de alto processo mastigatório, como é o caso dos dentes posteriores, como para restaurações que procuram excelentes propriedades estéticas, no caso dos dentes anteriores.

### **Processamento de pós nanométricos**

Resultante da grande área superficial e do excesso de energia de superfície dos sistemas de pós ultra finos, existe uma enorme suscetibilidade destes formarem aglomerados durante o processamento. Deste modo, vários métodos têm sido estudados com o intuito de minimizar a formação de aglomerados fortes ou de agregados, sendo os agregados considerados piores no que toca ao processamento dos pós. Além de dificultar a obtenção de uma distribuição

homogênea das fases que formam os compósitos, já foi comprovado que a presença de aglomerados ou agregados ao não serem destruídos no processo de conformação, levam a uma densidade heterogênea do corpo em verde, o que provoca a formação de poros e defeitos no cerâmico sinterizado. Esses cerâmicos apresentam baixa resistência mecânica [36] [40] [41].

Basicamente existem três tipos de interação que podem ocorrer entre partículas nanométricas durante o processamento. Podem ser formados: aglomerados fracos, aglomerados fortes e os agregados. Nos aglomerados fracos, as ligações são relativamente fracas e podem ser do tipo van der Waals, electrostática, magnética ou por capilaridade na presença de uma fase líquida [41]. Estas forças podem ser facilmente quebradas por ação mecânica e pela utilização de desfloculantes. Os aglomerados fortes possuem alta resistência mecânica e tal como os aglomerados fracos, também são unidos por ligações secundárias, porém, em virtude da elevada área superficial, estas ligações estão presentes em grande densidade e para que ocorra a separação efetiva das suas partículas constituintes é necessária uma maior energia, como por exemplo, a ação de um desfloculante associada com moagem. Para os agregados, geralmente as ligações entre partículas são ligações químicas primárias formadas por reação química [36] [37].

A Figura 10 mostra esquematicamente as diferenças dos pós aglomerados e agregados, e a presença de poros intra e inter aglomerados válido em toda a escala coloidal.

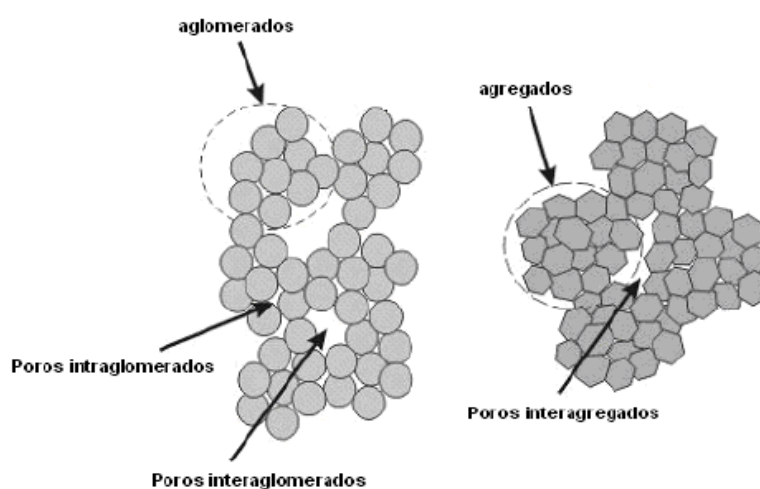


Figura 10 – Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados [36].

## 2.5. Processamento de pós

Existem vários processos de conformação dos cerâmicos que podem ser classificados como: conformação por via seca ou semisseca, conformação por via plástica e processamento coloidal. A escolha do método depende da complexidade da forma da peça que se deseja obter, taxa de produção e das propriedades finais pretendidas.

No presente trabalho a conformação dos pós foi obtida através do processamento coloidal pelo que se dará ênfase a este método.

### 2.5.1. *Processamento pela via coloidal*

O processamento coloidal consiste na dispersão das partículas sólidas num meio líquido, geralmente água. O principal objetivo da dispersão de um pó cerâmico num líquido consiste na eliminação de aglomerados garantindo um bom empacotamento e homogeneidade do compacto formado. A conformação de peças, através deste método, inclui os seguintes passos: remoção do líquido existente em suspensão, secagem da peça (de modo a remover o líquido ainda existente e conferir-lhe a resistência mecânica necessária para as etapas seguintes), seguindo-se a cozedura de modo a obter-se um corpo denso com a microestrutura e as propriedades desejadas. A conformação de corpos com formas complexas e o custo reduzido do processo são vantagens deste tipo de processamento.

O sucesso deste processo de conformação depende da correta manipulação e controlo das forças interpartículas na suspensão, a qual deve satisfazer as seguintes condições: baixa viscosidade, boa dispersão, e estabilidade [42] [43].

Ao longo do processo vão sendo introduzidos defeitos que podem ser prejudiciais para o produto final, como por exemplo a presença de aglomerados e impurezas. Os aglomerados devem-se à existência de forças atrativas entre as partículas (forças de Van der Waals); já as impurezas podem surgir durante o manuseamento dos materiais, ou mesmo através do contacto com os recipientes onde são preparados. Todos estes defeitos podem evoluir para grandes fissuras, comprometendo fortemente as propriedades mecânicas do produto final.

Os processos de conformação por via húmida do corpo em verde podem diferir uns dos outros, mas todos eles requerem uma suspensão bem dispersa, com elevada concentração de

sólidos e baixa viscosidade para facilitar o enchimento dos moldes. Por essa razão começa-se por abordar de forma sucinta as forças que determinam as propriedades das suspensões.

### **Estabilidade Coloidal – Teoria DLVO**

A estabilidade das suspensões coloidais foi explicada através da teoria de DLVO, desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek na década do século XX.

A estabilidade das suspensões coloidais depende da força de interação entre as suas partículas. Quando entre estas se estabelece uma forte repulsão, elas mantêm-se separadas e o sistema diz-se estável. Quando não existe repulsão as partículas agregam-se rapidamente. Na ausência de repulsões electrostáticas, a principal causa da coagulação de uma suspensão coloidal é a existência de forças atrativas de van der Waals entre as partículas. [27]

### **Comportamento Reológico**

A reologia é o estudo do escoamento dos fluidos ou de suspensões sob a influência de forças externas. Para que se obtenham corpos cerâmicos com características microestruturais desejáveis é necessário que se façam estudos e controlem parâmetros reológicos durante a conformação por via coloidal. Um dos parâmetros principais, é controlar a viscosidade ( $\eta$ ), definida como sendo a constante de proporcionalidade entre a tensão de corte aplicada à suspensão ( $\tau$ ) e o gradiente de velocidade de corte daí resultante ( $D$ ):

$$\tau = \eta D \quad (1)$$

Quanto maior for a viscosidade, maior será a resistência da suspensão à deformação por ação de tensões tangenciais. Dado que este parâmetro traduz a fricção interna que se opõe ao escoamento, o seu valor é tanto maior quanto maior for o grau de floculação da suspensão. Quando a viscosidade é independente da velocidade de corte imposta, o fluido diz-se newtoniano. Quando esta condição não se verifica, o fluido diz-se não newtoniano (Figura 11).

Entre os fluidos não newtonianos podem distinguir-se os fluidos binghamianos ou

plásticos, os fluidos pseudo-plásticos e os fluidos dilatantes. Nestes casos, a viscosidade para cada valor de velocidade de corte imposta denomina-se viscosidade aparente.

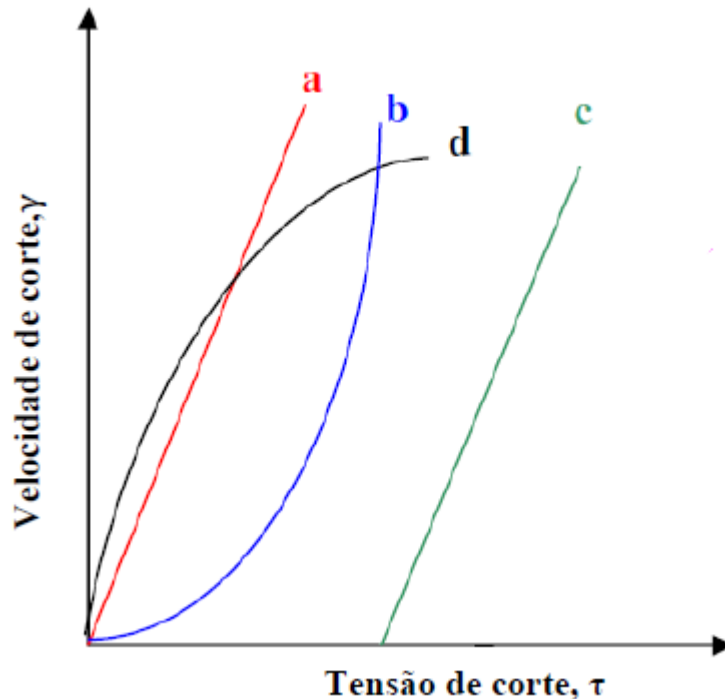


Figura 11 – Relação entre velocidade de corte, e tensão de corte, de vários sistemas: (a) Newtoniano; (b) Pseudo-plástico; (c) Binghamiano; (d) Dilatante [44].

No caso de um fluido plástico ou pseudoplástico, a viscosidade diminui com o aumento da tensão de corte, enquanto num fluido dilatante ocorre o oposto, ou seja, a viscosidade aumenta à medida que aumenta a tensão de corte.

Os fluidos binghamianos, caracterizam-se pela necessidade de aplicação de uma tensão de corte mínima para se iniciar o seu escoamento. Tensões de corte inferiores a este mínimo, não provocam escoamento, comportando-se o fluido como um sólido rígido elástico.

Quando a estrutura de aglomerados de uma suspensão é destruída pela ação de uma tensão constante e volta a reconstruir-se após a remoção da mesma, ocorre um fenómeno designado por tixotropia. Neste caso, a viscosidade da suspensão aumenta com o tempo de repouso após agitação.

Em suma, o comportamento reológico de uma suspensão depende de fatores tais como a natureza, a forma, o tamanho, a distribuição de tamanhos e a concentração de partículas da fase sólida [45] [44] [46].

## **Enchimento por Barbotina**

O processamento coloidal inclui métodos como enchimento por barbotina, enchimento sob pressão, enchimento por centrifugação, enchimento por coagulação direta, entre outros. Neste trabalho, optou-se pelo método de enchimento por barbotina.

As suspensões para utilização da técnica de vazamento são geralmente preparadas como meio suspensor a água.

Para um bom resultado final desta técnica as suspensões devem ser bastante concentradas, no entanto, isto pode levar a um aumento da viscosidade na suspensão, correndo-se o risco de não preencher completamente o molde, para evitar que isto aconteça devem ser adicionados desfloculantes que diminuam a viscosidade [46].

O enchimento por barbotina ou enchimento tradicional envolve o vazamento de uma suspensão num molde poroso, o qual absorve uma parte do líquido suspensor, originando a deposição na sua superfície do material sólido existente em suspensão (Figura 12). Este depósito constitui a parede da peça. Quando a parede atinge a espessura pretendida, a suspensão em excesso, é removida do molde. A permanência da peça no molde depois do vazamento é suficiente para que a sua humidade diminua progressivamente e aquela adquira a resistência mecânica necessária para ser retirada do molde (Figura 12).

Nesta técnica, não se aplicam forças exteriores ao sistema sobre a suspensão e o fluxo de água na direção das paredes do molde ocorre por ação das forças de pressão capilar do próprio molde, sendo a velocidade de absorção da água no molde dependente das características do mesmo.

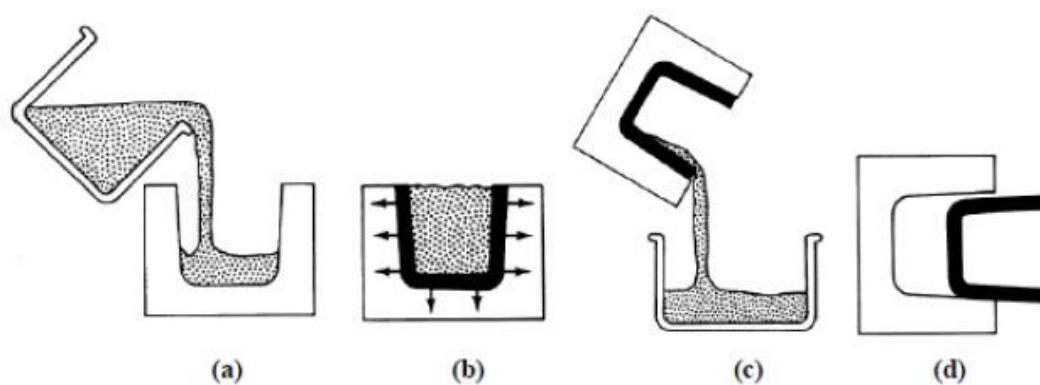


Figura 12 – Processo de enchimento por barbotina. (a) a suspensão é vazada para o molde em gesso poroso; (b) absorção do líquido suspensor; (c) vazamento da suspensão em excesso; (d) desmoldagem [46].

# Capítulo 3

## Experimental

## 3.1. Materiais

### 3.1.1. Pós Cerâmicos

Todas as experiências foram efetuadas com alumina calcinada CT-3000-SG da Almatiss; zircônia submicrométrica estabilizada com ítria (8 % em peso de  $Y_3O_2$ ) da Sigma-Aldrich; e zircônia nanométrica estabilizada com ítria (3 % em peso de  $Y_3O_2$ ) também da Sigma-Aldrich, todos na forma de pó. As propriedades dos pós utilizados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades dos pós usados (conforme os fornecedores).

	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Submicron ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>3</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>Nano ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>3</sub>O<sub>2</sub></i>
<i>Área Superficial BET (m<sup>2</sup>/g)</i>	7.5	5.9-9.0	10-25
<i>d<sub>50</sub> (µm)</i>	0.8	0.7	<100 nm
<i>Impurezas (wt %)</i>	< 0.12	< 0.10	-
<i>Temperatura de Sinterização (1 hora)</i>	1540 °C	-	-

### 3.1.2. Agente Dispersante

O agente dispersante utilizado neste trabalho foi o Dolapix CE64 da Rohm ad Häas. A dispersão de partículas coloidais (sub-micron e tamanhos nanométricos) é uma questão muito importante no processamento de cerâmicos. A dispersão é conseguida através da adição de certos reagentes que adsorvem as partículas, aumentando assim as forças interpartícula para superar a agregação entre elas. A suspensão deve ser homogênea, bem dispersa e com alto teor de sólidos. O Dolapix CE 64 é um polieletrólito derivado do ácido carboxílico que tem sido usado com sucesso para dispersar a alumina, e por isso o escolhido para ser usado neste trabalho [47]. A estrutura química é mostrada na Figura 13 e outras características do polieletrólito são apresentadas na Tabela 4.

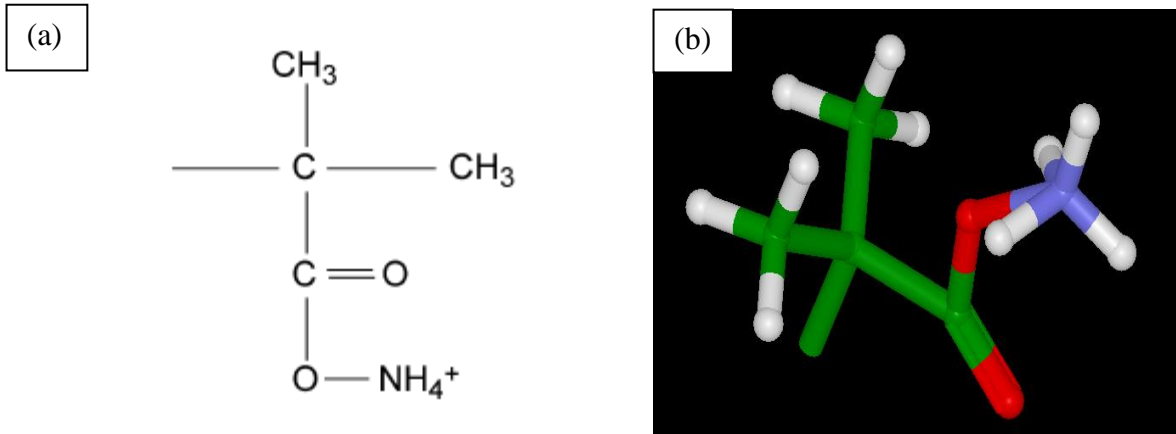


Figura 13 – Dolapix (a) Fórmula estrutural; (b) Vista 3D do grupo ácido carboxílico.

Tabela 4 – Características do dispersante Dolapix CE 64.

<i>Aparência</i>	Líquido Amarelado
<i>Matéria ativa</i>	≈ 65 %
<i>Solubilidade</i>	Miscível com água
<i>Densidade</i>	≈ 1,2 g/cm <sup>3</sup>
<i>pH</i>	≈ 7

### 3.1.3. Reagentes

Para preparação da solução de *SBF – Fluido Corporal Simulado* (ver secção 3.2.4.), usaram-se os seguintes reagentes (Tabela 5).

Tabela 5 – Propriedades dos reagentes (conforme os fornecedores).

<i>Reagente</i>	<i>Fornecedor</i>	<i>Pureza Química</i>	<i>Impurezas</i>
NaCl	Panreac	99 %	1 %
NaHCO <sub>3</sub>	Riedel – de Haën	99,7 %	0,3 %
KCl	Pronolab	-	-
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	Panreac	98,1 %	1,9 %
MgCl <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O	José M. Vaz Pereira	-	-
CaCl <sub>2</sub>			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	José M. Vaz Pereira	-	-
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> .CNH <sub>2</sub>	Acros Organics	99,8 %	0,2 %

Para preparação da saliva artificial (ver secção 3.2.4), usaram-se os seguintes reagentes (Tabela 6).

Tabela 6 – Propriedades dos reagents (conforme os fornecedores).

<i>Reagente</i>	<i>Fornecedor</i>	<i>Pureza Química</i>	<i>Impurezas</i>
HCl	CARLO ERBA reagents	36,5 %	-
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Panreac	99 %	1 %
MgCl <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O	Riedel – de Haën	99 %	1 %
NaHCO <sub>3</sub>	Panreac	99,7 %	0,3 %
NaNO <sub>3</sub>	Panreac	99 %	1 %
CaCO <sub>3</sub> -2H <sub>2</sub> O	José M. Vaz Pereira	-	.
NH <sub>4</sub> Cl	Merck	99,8 %	0,2 %
Glucose	HIMEDIA	90 %	10 %

## **3.2. Procedimento Experimental/Métodos**

### *3.2.1. Caracterização dos pós*

#### **Granulometria**

A análise do tamanho das partículas dos pós utilizados como matéria prima foi efetuada por difração laser utilizando aparelho CILAS (L1064), cujo princípio de funcionamento se baseia na utilização de um feixe de luz colimado incidindo sobre as partículas dispersas no meio líquido. A determinação do tamanho das partículas é baseado em teorias de difração e modelos matemáticos, realizados pelo próprio aparelho. O equipamento é composto, basicamente, por um reservatório acoplado a um ultrassom, feixes de laser e lentes receptoras de imagem.

#### **Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV)**

O MEV encontra-se entre as técnicas mais utilizadas na caracterização de superfícies. A sua resolução aproxima-se de alguns nanómetros e os instrumentos podem operar a ampliações ajustáveis de 10x a 300000x. Através do MEV não só se pode identificar o formato, tamanho e distribuição de grãos, como também pode fornecer informação sobre a composição química da superfície, recorrendo à observação de eletrões retrodifundidos e à técnica de espectroscopia de dispersão eletrónica (EDS), geralmente acoplada.

No presente trabalho experimental utilizou-se o MEV JEOL JSM-701 e EDS Inca peuta FETx3, OXFORD INSTRUMENTS.

#### **Difração de Raios-X**

A difração de raios-X é uma técnica experimental utilizada para estudar a estrutura cristalina. No presente trabalho, o limite máximo de deteção foi de 5 °.

Os difractogramas apresentados neste trabalho foram obtidos com um difractómetro PW 3020, PHILIPS. Os ensaios foram efetuados para  $2\theta$  entre 10 ° e 110 °, com passo de 0,02 ° e tempo de aquisição de 2 segundos.

### 3.2.2. *Preparação dos corpos em verde*

O processamento coloidal foi o método escolhido para homogeneizar e processar os pós. Este método requer uma suspensão bem dispersa, com elevada concentração de sólidos e baixa viscosidade para facilitar o enchimento dos moldes. A concentração de sólidos foi de 70 %, no entanto, para evitar o aumento da viscosidade da suspensão usou-se Dolapix (solução 5 wt%) como dispersante. Com o intuito de saber qual a melhor concentração de dispersante a ser utilizado, fez-se o estudo reológico para a alumina e extrapolou-se o resultado para os restantes pós (zircónia submicrométrica e nano zircónia). Não se estudou a reologia destes dois últimos pós pois o viscosímetro utilizado para o presente trabalho necessita de uma quantidade elevada de pó para perfazer o total da suspensão necessária ao estudo, não havendo possibilidade de realização. Foram testadas três concentrações (0,3 %, 0,5 %, e 0,7 %) num viscosímetro Fungilab (Smart) para determinar qual a concentração que apresenta viscosidade mais baixa que corresponde ao ponto ótimo de desfloculação. A suspensão foi mantida num agitador magnético aquando as adições dos sólidos, e levadas posteriormente a ultrassom durante 10 minutos. Depois de conseguida uma suspensão homogeneizada, obtiveram-se os corpos em verde através do enchimento por barbotina.

Deste ponto em diante será utilizada a seguinte nomenclatura para os óxidos puros e compósitos: “A” indica alumina, “Z” indica zircónia submicrométrica, e “NZ” indica nano zircónia. O índice XX representa o teor de zircónia (% peso) presente nos compósitos. Por exemplo, A-5Z significa compósito com 5 % em peso de zircónia submicrométrica. Neste trabalho, foram preparadas dez diferentes amostras, sendo que uma delas corresponde a alumina pura, cinco correspondem a zircónia com partículas de tamanhos na escala micrométrica, e quatro correspondem a zircónia com partículas de tamanhos na escala nanométrica (Tabelas 7 e 8).

Tabela 7 – Composições  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  estudadas.

<i>Amostra</i>	<i><math>\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2</math> (wt%)</i>
<i>A100</i>	100:0
<i>A-5Z</i>	95:5
<i>A-11Z</i>	89:11
<i>A-16Z</i>	84:16
<i>A-21Z</i>	79:21
<i>A-26Z</i>	74:26

Tabela 8 – Composições  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nZrO}_2$  estudadas.

<i>Amostra</i>	<i><math>\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2</math> (wt%)</i>
<i>A-5NZ</i>	95:5
<i>A-11NZ</i>	89:11
<i>A-16NZ</i>	84:16
<i>A-21NZ</i>	79:26

Foram produzidos 4 corpos em verde em forma de discos cerâmicos de cada composição, tendo sido produzidos um total de 40 discos cerâmicos (Figura 14).



Figura 14 – Exemplo dos corpos em verde produzidos.

### 3.2.3. Caracterização dos Corpos em verde

#### Densidade geométrica

A determinação da densidade foi realizada em corpos em verde e em corpos sinterizados de todas as composições produzidas.

Utilizaram-se dois métodos na verificação da densidade do material: o método geométrico (corpos em verde) e o método de Arquimedes (corpos sinterizados).

Para medição pelo método geométrico mediu-se a massa do corpo em verde na balança digital (*AND-GR200*), e com o auxílio de um paquímetro digital, marca *Mitutoyo*, foram medidas as dimensões dos corpos em verde.

Calculou-se a densidade a partir da relação entre a massa e o volume (Equação 2).

$$\rho_{\text{geom}} = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Onde,  $\rho_{\text{geom}}$  = densidade geométrica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $m$  = massa da amostra (g); e  $V$  = volume ( $\text{cm}^3$ ).

#### Sinterabilidade

A secagem dos corpos em verde após a sua confecção foi realizada de forma a não ocorrer uma diferença brusca de temperatura criando fissuras e comprometendo as propriedades finais dos corpos cerâmicos. Assim, os corpos em verde foram conservados numa estufa por mais de 24 horas, a  $38\text{ }^\circ\text{C}$ , antes de serem sinterizados.

Todas as amostras foram submetidas a uma etapa de pré-sinterização a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (*Termolab MLM*). Seguidamente testaram-se 2 ciclos de sinterização diferentes,  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , a fim de determinar a temperatura de sinterização mais adequada (ou seja, resultando em menor porosidade) das amostras em estudo. As características de cada ciclo estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 –Características de cada ciclo de sinterização.

<i>Temperatura de Sinterização</i>	<i>1200 °C</i>	<i>1550 °C</i>	<i>1600 °C</i>
<i>Patamar</i>	1 hora	2 horas	2 horas
<i>Velocidade de aquecimento</i>	2 °C/min	2 °C/min	2 °C/min
<i>Arrefecimento</i>	Dentro do forno	Dentro do forno	Dentro do forno

### 3.2.4. Caracterização dos corpos sinterizados

Considera-se a superfície de um material a região de transição entre um material e o seu meio envolvente [48], difere da composição e estrutura média do material.

A caracterização de uma superfície que se pretende que seja usada como biomaterial é muito importante, já que é esta que determina a resposta biológica, condicionada por diversos fatores, tais como a interação com as macromoléculas, e com as células do ambiente que a rodeia [49].

No presente trabalho, para caracterizar a morfologia da superfície dos corpos sinterizados, utilizou-se microscopia ótica (OLYMPUS BH2-UMA) e microscopia eletrónica de varrimento (MEV). Para caracterizar a composição química da superfície utilizou-se a difração de raio X. Na determinação da dureza e tenacidade usou-se um microdurómetro. De modo a determinar a molhabilidade das superfícies foram determinados os respetivos ângulos de contacto. Para a caracterização da tribologia do material, optou-se pelo estudo do desgaste.

### Densidade pelo método de Arquimedes

A determinação da densidade aparente pelo método de Arquimedes foi verificada utilizando um acessório específico da balança AND 200, através da imersão em Etilenoglicol.

## **Retração volúmica**

A análise da retração das amostras foi realizada por medição de volume após sinterização, comparando-se o valor por corpos em verde. As medidas dimensionais obtiveram-se com um paquímetro digital, marca *Mitutoyo*. A retração volúmica foi calculada a partir da equação 3.

$$\text{Retracção} = \frac{\Delta V}{V_0} \times 100 \quad (3)$$

Onde,  $\Delta V$  = É a subtração do volume inicial pelo volume final;  $V_0$  = É o volume inicial.

## **Rugosidade**

A rugosidade para cada tipo de amostra foi obtida através dum rugosímetro Mitutoyo SurfTest-301. Foram realizadas 5 medidas para cada amostra.

Com o intuito de padronizar a comunicação sobre a quantificação das irregularidades, Wennenberg et al., classificou as superfícies de acordo com a rugosidade que apresentavam. As superfícies lisas possuem  $R_a > 0,5 \mu\text{m}$ , superfícies minimamente rugosas  $R_a$  entre 0,5 e  $1 \mu\text{m}$ , superfícies moderadamente rugosas  $R_a$  de 1 a  $2 \mu\text{m}$  e superfícies rugosas com  $R_a$  maior de  $2 \mu\text{m}$  [50].

## **Molhabilidade**

As propriedades interfaciais dos biomateriais influenciam em larga escala o seu desempenho e determinam a resposta biológica por parte do organismo. Têm um papel fundamental nos processos de adesão das células biológicas assim como no comportamento tribológico das próteses [51].

É importante que os materiais protésicos sejam “molhados” pelos fluidos biológicos, porque um material que é facilmente molhável permitirá a formação de uma camada lubrificante, reduzindo a fricção e o desconforto dos doentes [52].

Quando colocamos uma gota de líquido numa superfície sólida, o ângulo  $\theta$  formado pela

superfície sólida e pela tangente à superfície do líquido, num ponto da linha de contacto entre o sólido e o líquido é designado ângulo de contacto. Há duas possibilidades: o líquido pode espalhar-se completamente na superfície (ângulo de contacto  $\theta=0^\circ$ ), ou pode estabelecer-se um ângulo de contacto bem definido (Figura 15).

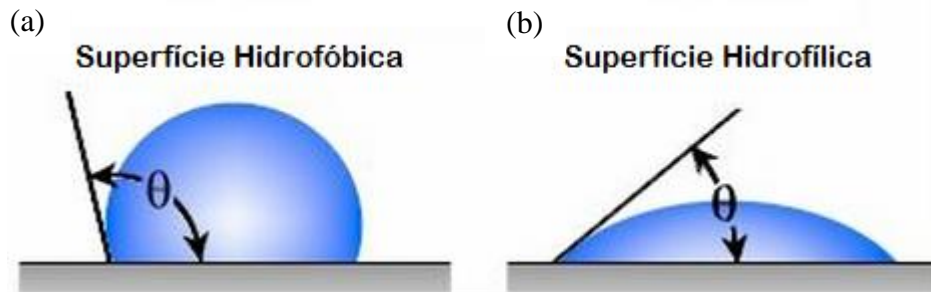


Figura 15 – (a) Superfície hidrofóbica  $\theta > 90^\circ$ ; (b) Superfície hidrofílica  $\theta < 90^\circ$  [53].

Existem vários métodos para a medição de ângulos de contacto, neste trabalho utilizou-se o método da gota sésil, devido à sua simplicidade e rapidez de execução.

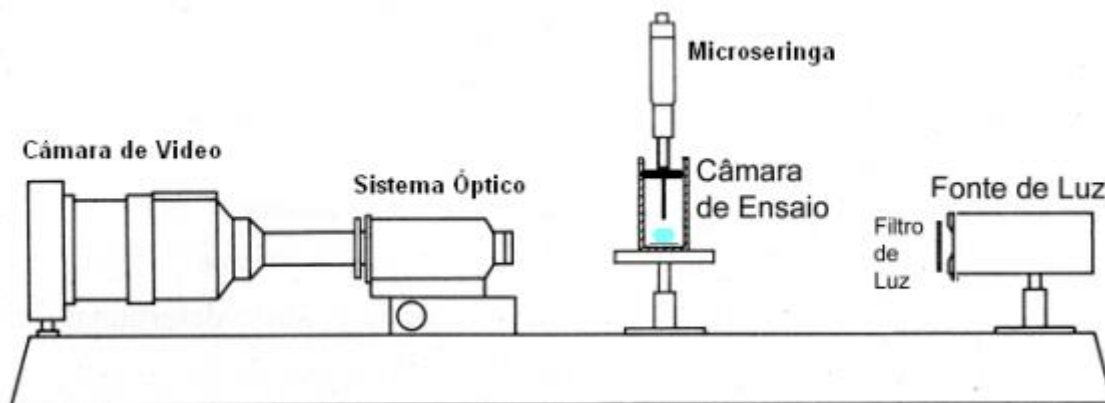


Figura 16 – Esquema experimental de medição de ângulos de contacto [54].

O procedimento seguido para a medição dos ângulos consistiu na deposição de uma gota de líquido sobre a superfície do substrato, colocado na horizontal, determinando-se direta ou indiretamente o ângulo de contacto entre as duas fases. O esquema experimental encontra-se representado na Figura 16. Utilizando uma microseringa, depositou-se uma gota 4-6 ml do líquido sobre o substrato colocado numa câmara fechada, com janelas de quartzo que permitem evitar a distorção ótica. A medição das gotas foi efetuada à temperatura ambiente em atmosfera saturada com o líquido utilizado, de forma a minimizar a evaporação das gotas. A câmara de ensaio é iluminada por luz proveniente de uma fonte, atravessando a

luz à saída da mesma, um filtro difusor. A utilização do filtro garante uma uniformização de luminosidade e em simultâneo evita o aquecimento da gota. A evolução do ângulo de contacto durante a deposição da gota foi monitorizada durante 300 segundos. As imagens são adquiridas através de uma câmara de vídeo (JAI CV – A50) acoplada a um microscópio ótico (Wild M3Z). Os resultados obtidos correspondem a uma média de 8 experiências para cada composição dos corpos sinterizados de  $Al_2O_3-ZrO_2$  micro, e 5 experiências para cada composição dos corpos sinterizados de  $Al_2O_3-ZrO_2$  nano, perfazendo um total de 80 e 50 gotas respetivamente.

Previamente à medição dos ângulos de contacto, todas as amostras foram sujeitas a uma etapa de limpeza com água destilada e posteriormente levadas a ultrassons durante 30 minutos. Depois da lavagem, as amostras foram colocadas num forno vácuo durante um período mínimo de 3 horas, de forma a remover a humidade.

## Bioatividade

Com o intuito de descobrir maneiras alternativas para testar a bioatividade de um material sem recorrer a experimentos em animais, Kokubo et al. [55] propôs, que o principal requisito para que um material artificial se ligue com tecido ósseo vivo é a formação de uma camada de hidroxiapatite na superfície quando implantado em organismos vivos, e também propôs que a formação de apatite *in vivo* pode ser reproduzida numa solução de fluido corporal simulado (SBF – Simulated Body Fluid) cuja concentração é quase a mesma do plasma humano [55].

Os ensaios *in vitro* foram feitos por imersão em SBF. A composição de SBF encontra-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição do SBF (500 ml de solução) [55].

	<i>NaCl</i>	<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	<i>KCl</i>	<i>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O</i>	<i>MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>.CNH<sub>2</sub></i>
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
<b>SBF</b>	3,98	0,176	0,112	0,114	0,152	0,138	0,0356	3,02

## Ensaio mecânicos

Os valores de microdureza dos materiais produzidos foram determinados por ensaio Vickers, com uma carga de 10 kgf aplicada durante 10 segundos.

O equipamento utilizado foi um microdurómetro EMCO test M4U-025. Todas as composições produzidas foram avaliadas. Efetuaram-se 5 ensaios em cada amostra, para verificação da reprodutibilidade.

As indentações obtidas foram observadas em microscópio eletrônico de varrimento e o valor da Microdureza Vickers (HV) foi então calculado através da Equação 4 [56].

$$HV = \frac{\alpha P}{d^2} \quad (4)$$

Onde, HV = Microdureza Vickers; P = Força aplicada (kgf); d = comprimento das diagonais (mm);  $\alpha = 1,8544$  (penetrador de diamante piramidal - ângulo de inclinação de  $136^\circ$ ).

A Figura 17 ilustra uma típica indentação e as suas fissuras e as medidas assinaladas, respetivamente.

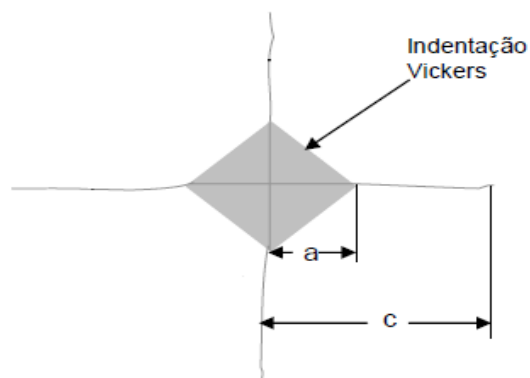


Figura 17 – Pormenor para a distância c, utilizada nos cálculos de tenacidade à fratura.

A avaliação de tenacidade à fratura foi efetuada por análise das marcas de dureza produzidas anteriormente.

O cálculo de tenacidade à fratura foi feito através da Equação 5 [57].

$$K_{c,i} = tg\Psi \frac{P}{(\pi c)^{3/2}} \quad (5)$$

Onde,  $K_{i,c}$  = Tenacidade à fratura do material ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^{1/2}$ );  $P$  = Carga aplicada (N);  $c$  = Tamanho da fissura (m), na Figura 17, pode ver-se como foi retirado o valor  $c$ .

### Ensaio de Desgaste

Para avaliar a influência das diferentes composições no desgaste do dente natural, foram efetuados 25 ensaios de desgaste com movimento recíproco com 5 mm de amplitude à temperatura corporal ( $37\text{ }^\circ\text{C}$ ) utilizando o protótipo cuja representação esquemática é dada na Figura 18. Os ensaios consistiram em fazer deslizar a cúspide contra uma amostra de cada composição produzidas (“pino-sobre-placa”). Os ensaios decorreram durante 6 horas com uma carga de 2 N imersos em solução de saliva artificial.

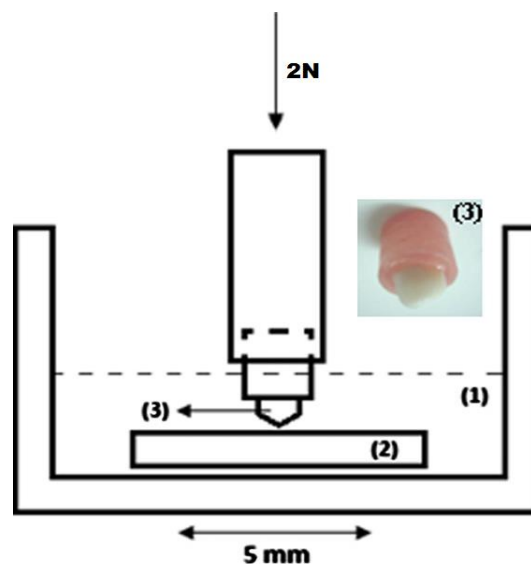


Figura 18 – Representação esquemática do ensaio de desgaste. (1) saliva artificial; (2) placa de compósito; (3) cúspide do dente molar.

## **Preparação das cúspides**

Foram selecionados dentes molares para obtenção das cúspides. De seguida as cúspides foram montadas em resina acrílica à base de polimetacrilato de metilo (PMMA) conforme a Figura 19. Depois do conjunto cúspide/resina estar seco, procedeu-se à nomenclatura dos mesmos, sendo que cada dente correspondeu a um número diferente. Após a montagem, o conjunto foi colocado em água destilada durante 1 dia para garantir a hidratação dos mesmos.



Figura 19 – Cúspides dos dentes molares montadas em resina acrílica.

Os conjuntos foram pesados com o auxílio de uma microbalança para determinar a massa. O conjunto foi pesado antes e após os ensaios de desgaste e colocados numa estufa durante 48 horas a uma temperatura de 35 °C para garantir o mesmo nível de hidratação em todos os conjuntos. De seguida foram efetuadas as pesagens (5 pesagens por conjunto) e analisadas, por microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento, a superfície das cúspides desgastadas.

## **Preparação da saliva artificial**

A saliva artificial é um ponto essencial quando se pretende reproduzir um desgaste na cavidade oral. Assim sendo, utilizou-se saliva artificial com a fórmula de Roger et al. [58]. Durante o ensaio, a saliva foi mantida à temperatura corporal (37 °C). A composição da saliva

artificial é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição da saliva artificial (500 ml de solução) [58].

<i>HCl</i>	<i>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></i>	<i>MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</i>	<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	<i>NaNO<sub>3</sub></i>	<i>CaCO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O</i>	<i>NH<sub>4</sub>Cl</i>	<i>Glucose</i>
(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)
0,225	0,165	0,02	0,122	0,09	0,04	0,15	1,25

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

## 4.1. Caracterização dos pós

### 4.1.1. Alumina CT 3000SG

Na Figura 20 é mostrada a curva de distribuição de tamanho de partícula para o pó de alumina utilizado.

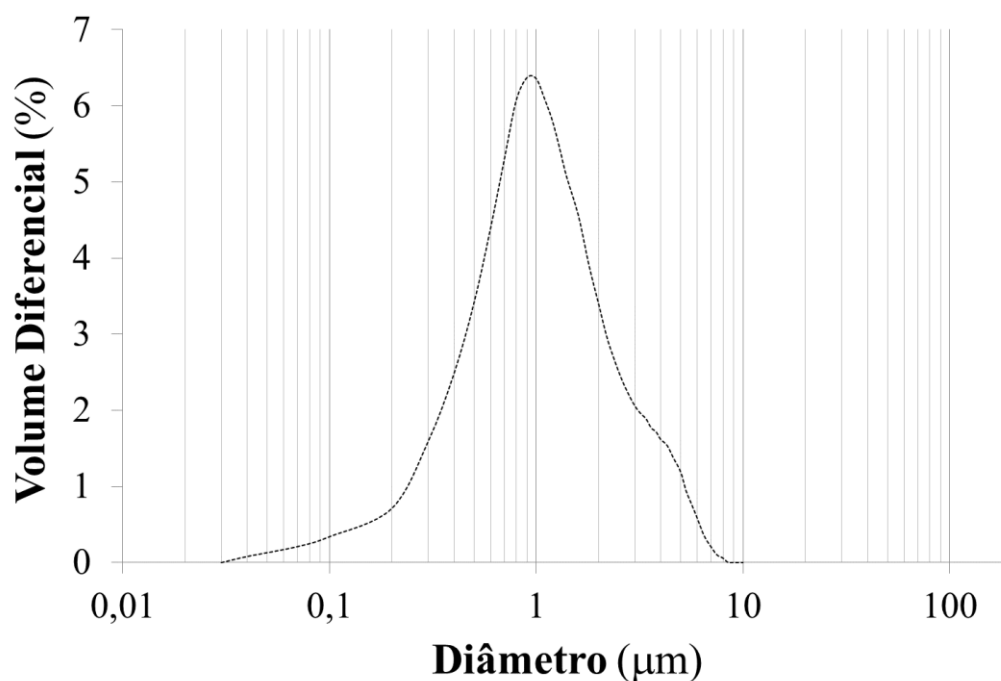


Figura 20 – Distribuição de tamanho de partícula para a alumina.

O pó apresenta distribuição monomodal, com largura igual a 2,80. O valor de  $D_{50}$  obtido (0,9 µm) é semelhante ao indicado pelo fabricante (0,80 µm).

Tabela 12 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de alumina utilizado neste trabalho.

<i>Alumina (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	
<i>D<sub>10</sub></i>	0,28
<i>D<sub>50</sub></i>	0,90
<i>D<sub>90</sub></i>	2,80
<i>Largura de distribuição*</i>	2,80

\*  $D_{90}-D_{10}/D_{50}$

Na Figura 21 apresenta-se a micrografia obtida através do microscópio eletrônico de varrimento do pó de alumina.

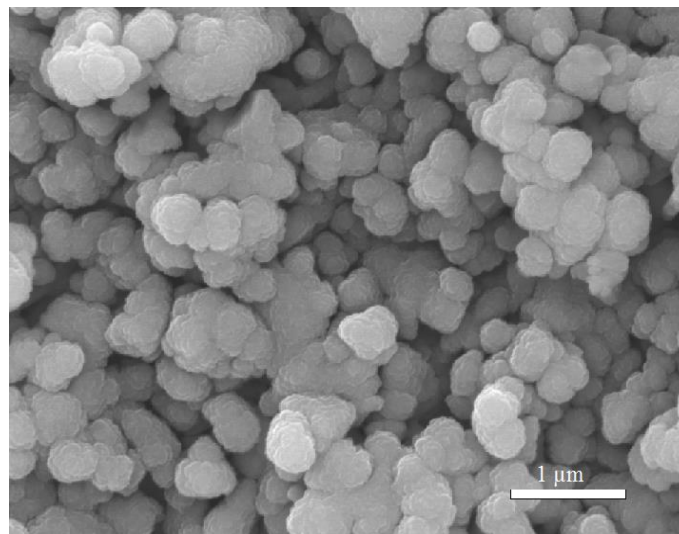


Figura 21 – Micrografia do pó de alumina.

O pó estudado apresenta aglomerados, em alguns casos agregados de partículas. A presença de agregados dificulta o empacotamento das partículas do pó durante a etapa de compactação e conseqüentemente na densificação do corpo sinterizado. É possível verificar a presença de partículas submicrométricas e com forma arredondada.

Na Figura 22 pode-se observar o difratograma da alumina utilizada. Está presente apenas

uma fase cristalina ( $\alpha$ -alumina), não mostrando nenhum tipo de contaminante dentro do limite de resolução do equipamento utilizado (5 % em volume, de acordo com o fabricante).

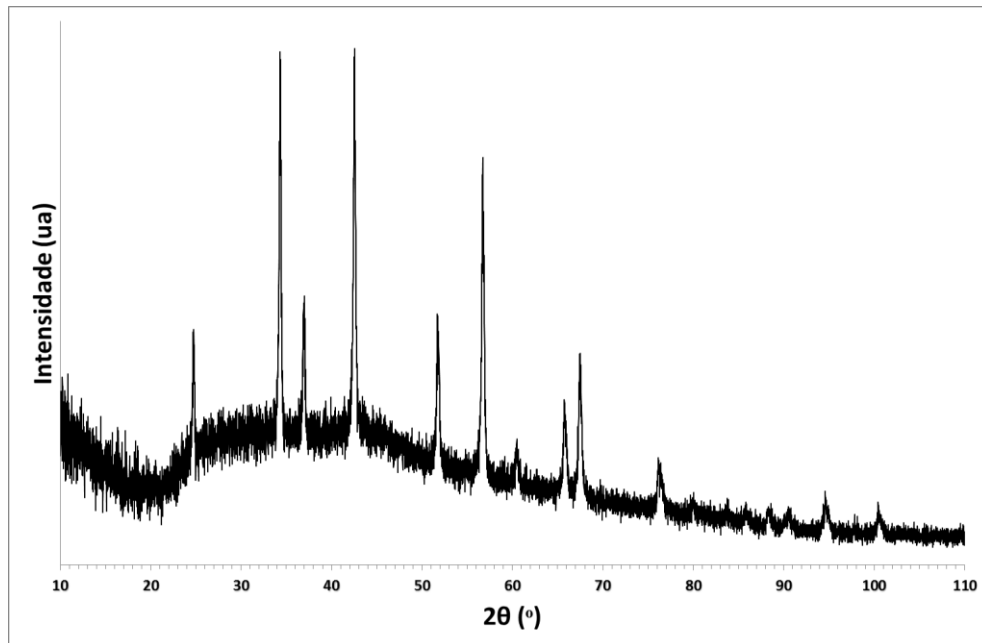


Figura 22 – Difratograma da alumina.

#### 4.1.2. Zircónia

Na Figura 23 é mostrada a curva de distribuição de tamanhos de partículas para o pó de zircónia submicrométrica.

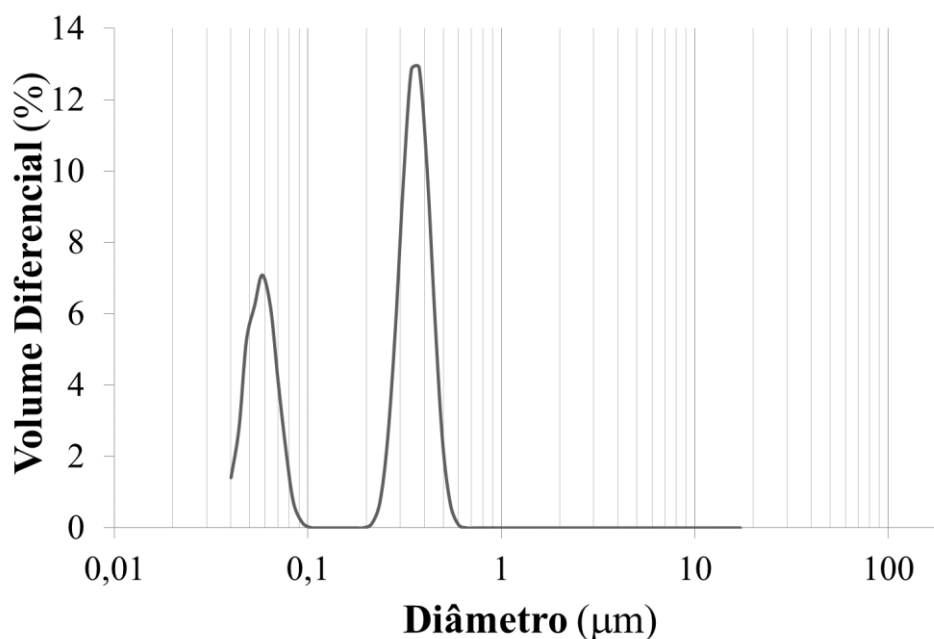


Figura 23 – Distribuição de tamanho de partícula para a zircónia submicrométrica.

A zircónia submicrométrica apresenta distribuição bimodal com valor mais frequente de 0,06 µm e 0,35 µm.

O valor médio de  $D_{50}$  determinado é de 0,33 µm, significativamente mais baixo do que o valor fornecido pelo fabricante (0,7 µm).

Tabela 13 – Tamanhos de partículas do pó de zircónia submicrométrica preparado neste trabalho.

<i>Zircónia</i> <i>Micrométrica (µm)</i>	
<i>D<sub>10</sub></i>	0,05
<i>D<sub>50</sub></i>	0,33
<i>D<sub>90</sub></i>	0,45
<i>Largura de</i> <i>Distribuição*</i>	1,21

\* $D_{90}-D_{10}/D_{50}$

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) do pó de zircónia micrométrica revelou que a morfologia do pó é composta na sua maioria por grãos esféricos, e por aglomerados formados por pequenas partículas como pode ser verificado na figura abaixo (Figura 24).

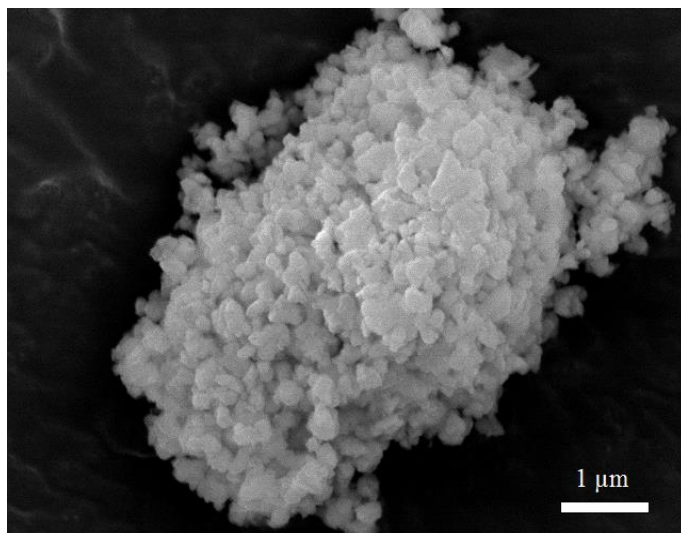


Figura 24 – Micrografia do pó zircónia submicrométrica.

#### 4.1.3. Nano Zircónia

Na Figura 25 apresenta-se a micrografia obtida através do microscópio eletrónico de varrimento do pó de nano zircónia.

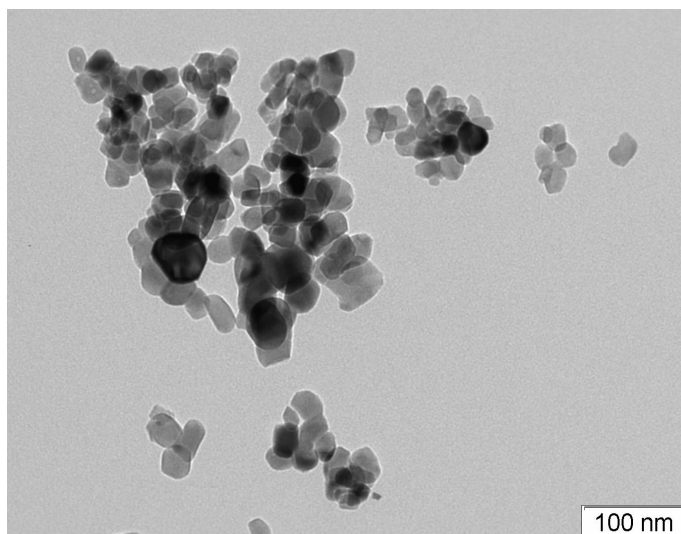


Figura 25 – Micrografia do pó de zircónia nanométrica.

A observação do pó por MEV mostra que o pó estudado apresenta aglomerados, em alguns casos agregados de partículas. A presença de agregados dificulta o empacotamento das partículas do pó durante a etapa de compactação e conseqüentemente na densificação do corpo sinterizado.

Como visto anteriormente a zircónia exibe três formas polimórficas distintas. A Figura 26 apresenta os difratogramas dos pós de zircónia (ambas estabilizadas com ítria), utilizados neste trabalho.

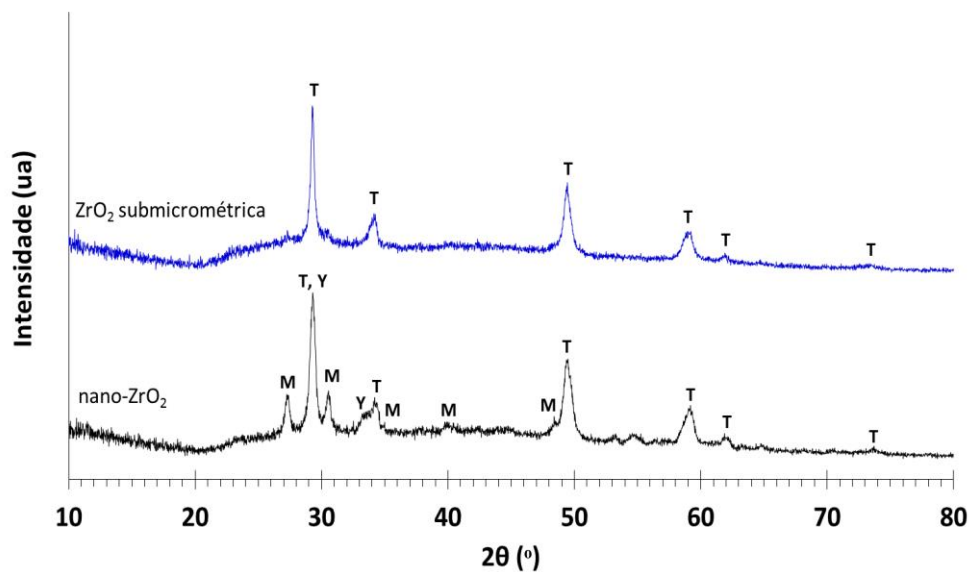


Figura 26 – Difratogramas das zircónias utilizadas (T: Tetragonal; M: Monoclínica).

Pode-se observar que o pó de zircónia micrométrica possui uma única fase cristalina, a fase tetragonal. Relativamente à zircónia nanométrica, esta apresenta duas fases cristalinas: uma fase tetragonal em quantidade maioritária e uma pequena quantidade da fase da zircónia monoclinica.

## 4.2. Parâmetros para o processamento coloidal

Uma vez que o objetivo do trabalho passa por verificar diferenças entre cerâmicos com zircónia submicrométrica e nano-zircónia, far-se-á uma análise comparativa dos dois corpos cerâmicos, optando por apresentar sempre os resultados comparativos.

A Figura 27 representa as diferentes concentrações de Dolapix estudadas para que possa

ser possível a análise da concentração que apresentaria viscosidade mais baixa correspondente à suspensão mais estável. Observando o figura conclui-se que a concentração de 0,5 % Dolapix é a concentração que apresenta o resultado desejável e portanto a concentração utilizada para todas as suspensões preparadas neste trabalho.

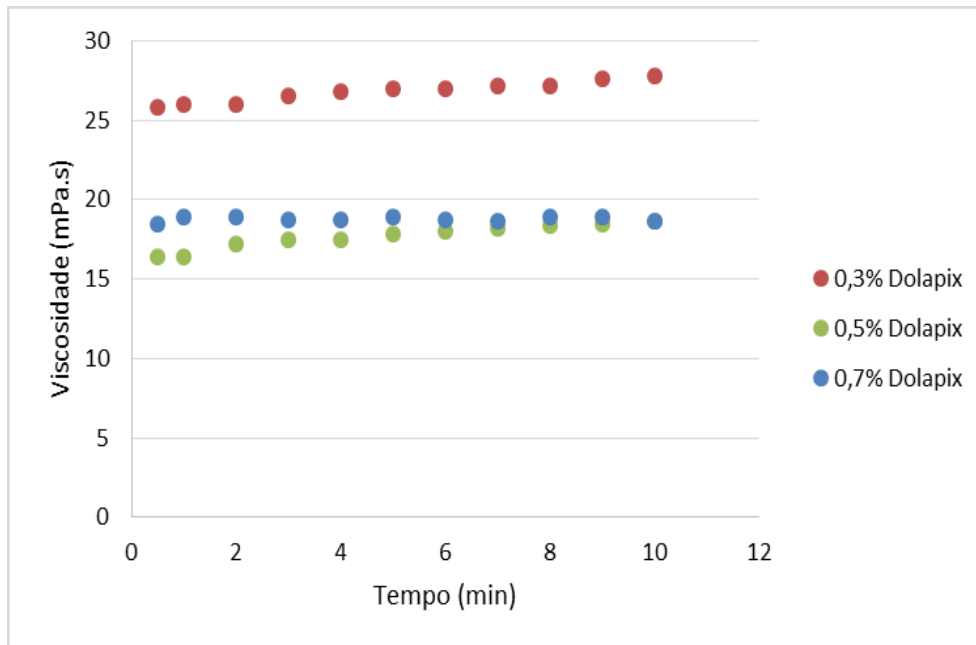


Figura 27 – Concentrações de Dolapix estudadas para a alumina.

### 4.3. Caracterização dos corpos sinterizados

#### 4.3.1. Microestrutura

#### Micrografias dos corpos sinterizados

A análise microestrutural foi efetuada apenas relativamente aos compósitos posteriormente estudados quanto ao comportamento de desgaste. Assim, os compósitos seleccionados são A100, por ter uma matriz composta unicamente por alumina; A-5Z e A-26Z por serem os compósitos com menor e maior composição de zircónia micrométrica; e A-5NZ, por ter na sua composição nano zircónia. Todas as amostras foram polidas até um acabamento de 3  $\mu\text{m}$ .

A Figuras 28 compara as imagens obtidas por MEV dos corpos cerâmicos em estudo sinterizados a 1600 °C, podendo ser observada uma adequada densificação dos materiais, apesar da presença de alguns poros. É possível observar que na amostra A100 há uma maior presença de porosidade do que nos compósitos A-5Z e A-26Z, em boa concordância com os valores de porosidade apresentados na Tabela 14. É possível observar as partículas de  $ZrO_2$  (regiões claras) bem dispersas na matriz de alumina (regiões escuras) sem a formação de aglomerados grandes, evidenciando a eficiência do método de dispersão utilizado no trabalho.

Na figura 28d, é possível observar que as partículas de  $ZrO_2$  (regiões claras) não estão bem dispersas na matriz de alumina, há formação de aglomerados grandes, e a porosidade é bastante visível evidenciando que o método de dispersão e densificação para este pó de zircônia nanométrica não foi eficaz.

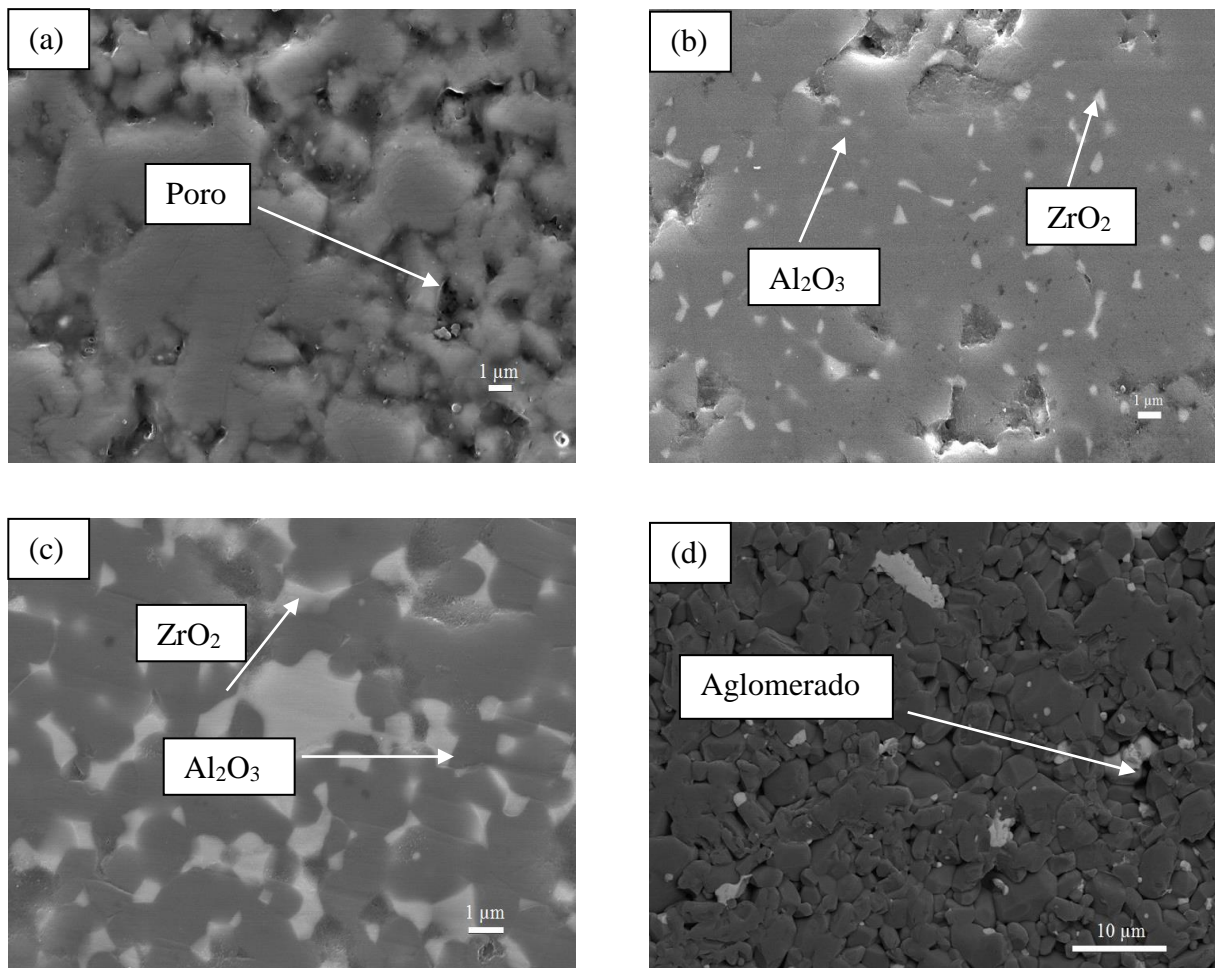


Figura 28 – Microscopia eletrônica de varrimento dos corpos sinterizados. (a) A100; (b) A-5Z; (c) A-26Z; (d) A-5NZ.

De todos os compósitos, o A-5NZ obteve piores resultados de densificação.

## Densidade

A literatura afirma que propriedades como dureza, resistência à flexão, tenacidade à fratura e resistência à degradação são fortemente influenciadas pela densidade, pois os poros internos reduzem a seção resistente e atuam como concentradores de tensão, além de permitir o acesso das moléculas de água às camadas mais profundas do material [43].

Na Figura 29 apresentam-se as diferentes temperaturas estudadas (1200 °C, 1550 °C, e 1600 °C) e a porosidade para cada temperatura de todas as composições que contêm zircónia submicrométrica.

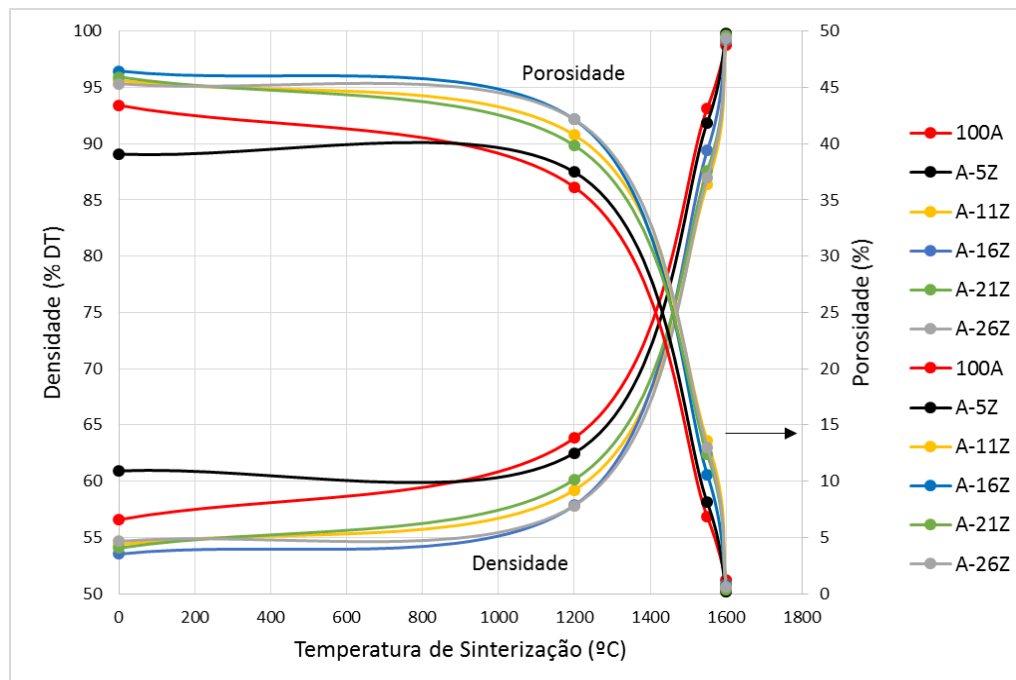


Figura 29 – Densidade teórica correspondente a diferentes temperaturas de sinterização para os corpos sinterizados contendo zircónia submicrométrica.

A temperatura é de fundamental importância quando se pretende que o problema dos poros nos corpos sinterizados seja resolvido. Observando-se a Figura 29, verifica-se que a temperatura que corresponde a uma porosidade mais baixa, é a temperatura de 1600 °C que ronda os 99,5 % DT com uma porosidade de 0,3 %. Para a temperatura de 1550 °C a densidade é relativamente mais baixa, ( $\approx 90$  %) e consequentemente a porosidade é maior, ronda os 10%. Tendo em conta estes resultados, a temperatura de sinterização mais adequada

será a de 1600 °C uma vez que obteve uma densificação mais eficaz, resultando numa estrutura com porosidade mais baixa (Tabela 14). Outros autores estudaram e comprovaram o sucesso desta temperatura na densificação do compósito [59] [60] [61].

Na Figura 30, observam-se os valores de densidade e porosidade, mas agora relativamente aos compósitos que contêm zircónia nanométrica.

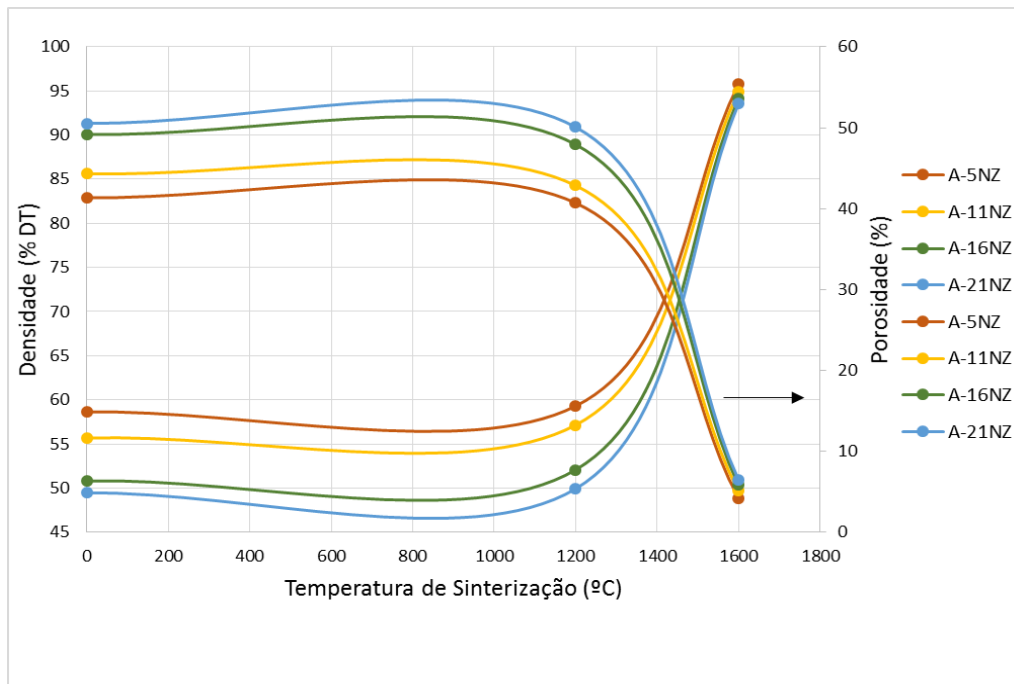


Figura 30 – Densidade teórica correspondente a diferentes temperaturas de sinterização para os corpos sinterizados contendo zircónia nanométrica.

Todos os compósitos com zircónia nanométrica sofreram uma pré-sinterização a 1200 °C e sinterização de 1600 °C uma vez comprovada a eficácia desta temperatura de sinterização nos compósitos contendo zircónia submicrométrica. No entanto, para compósitos que contenham nanopartículas, a temperatura de 1600 °C parece não ser suficientemente elevada uma vez que se obteve uma densidade máxima de 95 % com porosidade a rondar os 5 %.

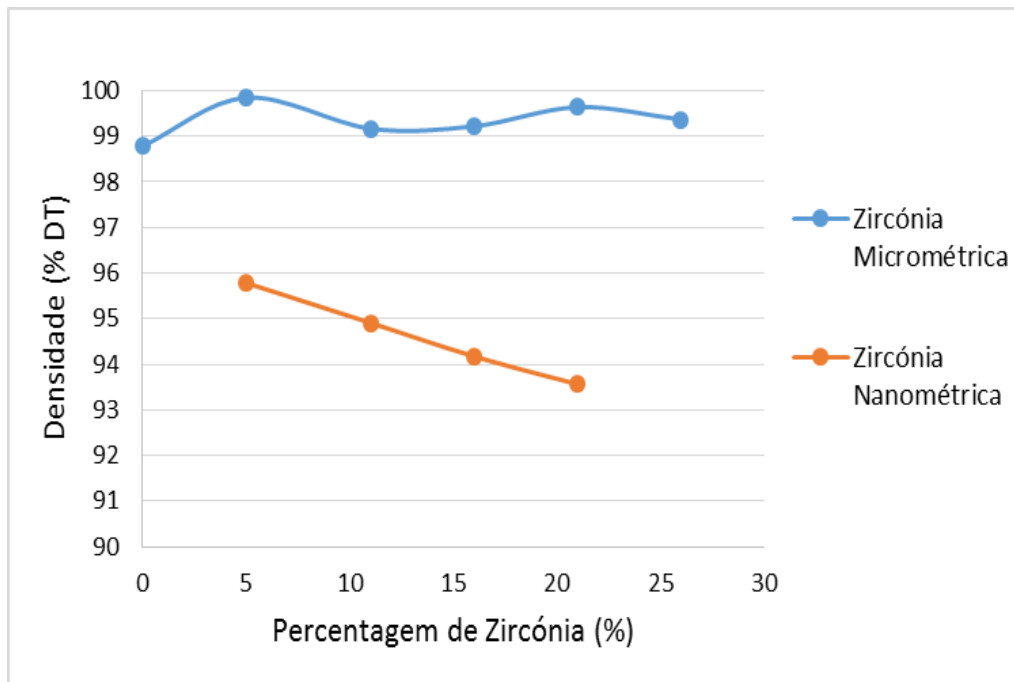


Figura 31 – Densidade teórica micro vs densidade teórica nano para todas as composições estudadas.

Na Figura 31 pode fazer-se a análise comparativa dos compósitos micro e nano e observar-se que efetivamente para uma mesma temperatura de sinterização (1600 °C), as densidades teóricas diferem substancialmente. Nos compósitos micro, a densidade teórica mantém-se mais ou menos constante (aproximadamente 99,5 %) à medida que se adiciona zircónia. O mesmo não acontece nos compósitos nano, que para além de terem uma densidade relativamente inferior aos compósitos micro, esta não se mantém constante. Há uma descida acentuada da densidade à medida que se aumenta o teor de zircónia nano. Esta descida pode ser explicada por Liu et al. (1998), que investigaram o efeito das inclusões nanométricas de  $ZrO_2$  numa matriz de alumina. Estes investigadores notaram que a adição de zircónia nanométrica provoca diminuição na sinterização do compósito. Este aspeto foi explicado pelos autores como um efeito que as inclusões causam na matriz de alumina durante os estágios iniciais de sinterização, dificultando o rearranjo, bem como da maior energia de ativação durante a sinterização exibida pela zircónia [4] [62]. No presente trabalho, este resultado pode dever-se também à má dispersão dos pós contendo zircónia nanométrica.

Observando-se estes resultados juntamente com as micrografias dos corpos sinterizados (Figura 28) é possível analisar que a técnica utilizada para a mistura dos pós de alumina e de zircónia nanométrica na desaglomeração dos aglomerados das nano partículas não foi eficiente. A reaglomeração pode ter ocorrido durante a etapa de secagem da mistura dos dois

pós [4].

## Retração Volúmica

A Figura 32 apresenta os resultados da retração linear das amostras sinterizadas em função do teor de zircónia nas amostras. Pode-se observar que a perda de volume foi muito pequena para todos os casos analisados, não tendo grande variação em função da mudança do tipo de zircónia utilizada (zircónia micrométrica e nanométrica) e da quantidade de zircónia adicionada.

Considerando que as amostras foram processadas e sinterizadas seguindo a mesma sequência, foi observado que para se ter um bom resultado nos corpos sinterizados, no caso da zircónia micrométrica o teor de zircónia adicionado deverá no máximo ser de 21 % pois a partir desse valor a retração diminui, sugerindo-se que a partir desse valor a compactação é menos eficiente. No caso da zircónia nanométrica, o máximo teor de zircónia a adicionar deverá ser por volta dos 16 %.

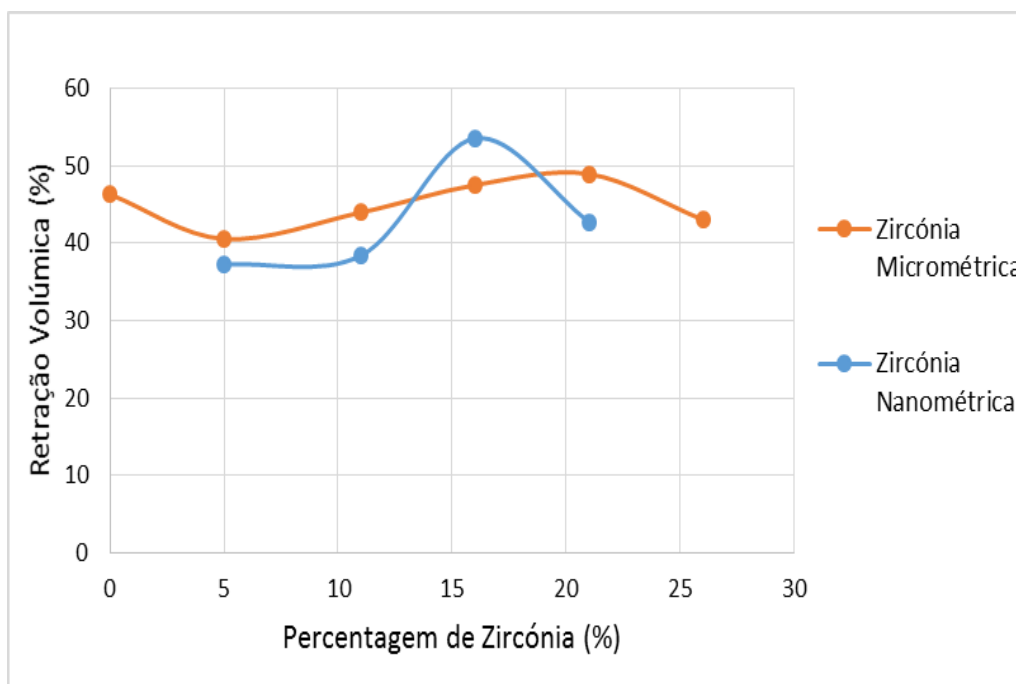


Figura 32 – Retração volúmica dos corpos sinterizados micro e nano.

Em resumo, a Tabela 14 mostra os valores de densidade teórica real e relativa; de

porosidade e de retração linear para todas as amostras em estudo neste trabalho. Os valores de densidade teórica foram todos calculados pela Regra das Misturas.

Tabela 14 – Densidade, porosidade e retração volúmica.

	$\rho^*$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ Relativa (%)	Porosidade (%)	Retração Volúmica (%)
<i>A100</i>	3,95	98,78	1,22	46,31
<i>A-5Z</i>	4,01	99,85	0,15	40,55
<i>A-11Z</i>	4,09	99,17	0,83	43,98
<i>A-16Z</i>	4,15	99,22	0,78	47,51
<i>A-21Z</i>	4,22	99,64	0,36	48,94
<i>A-26Z</i>	4,29	99,40	0,60	43,03
<i>A-5NZ</i>	4,01	95,78	4,22	37,27
<i>A-11NZ</i>	4,09	94,91	5,09	38,41
<i>A-16NZ</i>	4,15	94,17	5,83	53,55
<i>A-21NZ</i>	4,22	93,56	6,44	42,76

\*Densidade obtida pela regra das misturas.

### 4.3.2. Caracterização Superficial

#### Rugosidade

Nas tabelas 15 e 16 apresentam-se os valores de rugosidade de todos os compósitos produzidos e também de zircónia comercial (polida e não polida) utilizada como referência neste trabalho.

Os valores de rugosidade são aproximadamente contantes em todos os compósitos. No entanto, o valor de rugosidade para a zircónia comercial polida é bastante mais baixo, e o valor de rugosidade para a zircónia comercial não polida é significativamente mais alto, revelando que o polimento de todas as amostras é essencial para o estudo em causa.

Tabela 15 – Valores de rugosidade das amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  produzidas.

<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	
<i>A100</i>	<i>A-5Z</i>	<i>A-11Z</i>	<i>A-16Z</i>	<i>A-21Z</i>	<i>A-26Z</i>	
<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	
$R_a$	$0,22 \pm 0,07$	$0,71 \pm 0,13$	$0,92 \pm 0,27$	$0,72 \pm 0,26$	$0,53 \pm 0,20$	$0,54 \pm 0,22$
$R_z$	$2,09 \pm 0,34$	$2,09 \pm 0,34$	$2,09 \pm 0,34$	$2,59 \pm 0,72$	$1,60 \pm 0,69$	$2,42 \pm 2,25$
$R_q$	$0,84 \pm 0,13$	$0,84 \pm 0,13$	$0,84 \pm 0,13$	$0,93 \pm 0,34$	$0,66 \pm 0,29$	$0,73 \pm 0,37$

Tabela 16 – Valores de rugosidade para as amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{ZrO}_2$  e zircónia commercial.

<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	<i>Amostra</i>	
<i>A-5NZ</i>	<i>A-11NZ</i>	<i>A-16NZ</i>	<i>A-21NZ</i>	<i>ZrO2 Comercial</i> <i>(Polida)</i>	<i>ZrO2 Comercial</i> <i>(Não polida)</i>	
<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	<i>Média (μm)</i>	
$R_a$	$0,28 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,07$	$0,31 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,13$	$0,08 \pm 0,02$	$1,67 \pm 0,54$
$R_z$	$2,56 \pm 1,12$	$2,93 \pm 0,55$	$2,22 \pm 0,40$	$2,77 \pm 0,21$	$0,29 \pm 0,09$	$10,01 \pm 3,48$
$R_q$	$3,75 \pm 1,76$	$0,46 \pm 0,10$	$0,41 \pm 0,07$	$0,52 \pm 0,16$	$0,10 \pm 0,03$	-

## Molhabilidade

A fim de comparar a molhabilidade das composições estudadas, realizaram-se medidas dos ângulos de contacto para os compósitos com zircónia micrométrica e compósitos com zircónia nanométrica. Começou por determinar-se a variação do ângulo de contacto ao longo do tempo (300 segundos), utilizando água destilada. Os resultados apresentados na Figura 33 resultam da média de 8 medidas do ângulo de contacto para as amostras A100, A-5Z e A-5NZ, apenas se apresentam estes resultados porque todas as composições apresentam o mesmo comportamento ao longo dos 300 segundos e seria exaustiva a apresentação de todos os compósitos no mesmo gráfico. Antes da medição, as amostras foram sujeitas à etapa de limpeza e secagem mencionadas anteriormente (ver secção 3.2.4), tendo as medições sido efetuadas sempre num período inferior a 24 h após a limpeza.

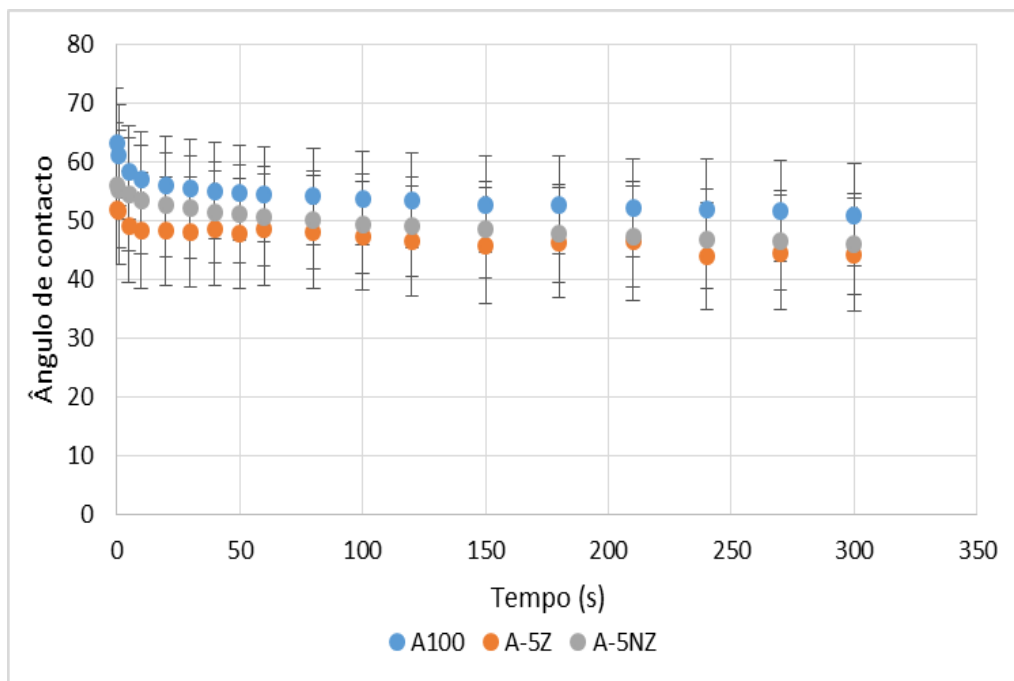


Figura 33 – Ângulos de contacto de corpos sinterizados contendo zircónia nanométrica.

Efetuada uma comparação entre os resultados obtidos nas amostras, observa-se uma expressiva linearidade. Verifica-se que tanto a amostra com 100 % alumina, como os compósitos com zircónia micrométrica, e compósitos com zircónia nanométrica, resultam num ângulo de contacto de aproximadamente 50 °, apenas com uma ligeira diminuição nos instantes iniciais do teste ( $\approx 5$  segundos iniciais). Esta variação estará associada

eventualmente à contaminação superficial. Este valor de molhabilidade mostra que todas as composições são hidrofílicas ( $\theta < 90^\circ$ ) como é possível verificar na Figura 15 (secção 3.2.4) [53].

Na Figura 34 encontram-se os valores médios apresentados por todas as amostras ao fim de 100 segundos de teste. Optou-se por este valor, pois como é possível observar na Figura 33, o ângulo mantém-se constante ao fim deste tempo. O valor de molhabilidade da zircónia comercial foi obtido através do trabalho efetuado por Pina, C et al [63] que mostra um ângulo de contacto consideravelmente maior ( $\approx 70^\circ$ ), mas ainda assim com uma superfície hidrofílica.

A molhabilidade de uma superfície sólida é afetada por dois fatores: a estrutura química da superfície e a sua rugosidade. Entre os modelos teóricos que descrevem o efeito da rugosidade no valor do ângulo de contacto, os mais conhecidos são os de Wenzel (1936) e Cassie-Baxter (1944). O modelo de Wenzel assume que o líquido estabelece contacto com toda a superfície rugosa, preenchendo as suas depressões, sendo o aumento do ângulo de contacto originado pelo aumento da área de superfície associada a uma maior rugosidade. Em oposição ao modelo anterior, o modelo de Cassie-Baxter assume que o líquido não molha completamente a superfície rugosa, devido à permanência de ar entre as depressões da superfície [53].

Com base na Figura 34 verifica-se que existem algumas amostras com uma elevada dispersão em termos de barra de erro. Esta situação pode derivar de vários fatores, nomeadamente, reduzido número de ensaios, contaminação da superfície e erro do operador na deposição de gotas sobre as amostras.

Não foi possível comparar os ângulos de contacto medidos com valores da literatura de forma direta, na medida em que não se encontraram medidas de molhabilidade em materiais semelhantes às produzidas.

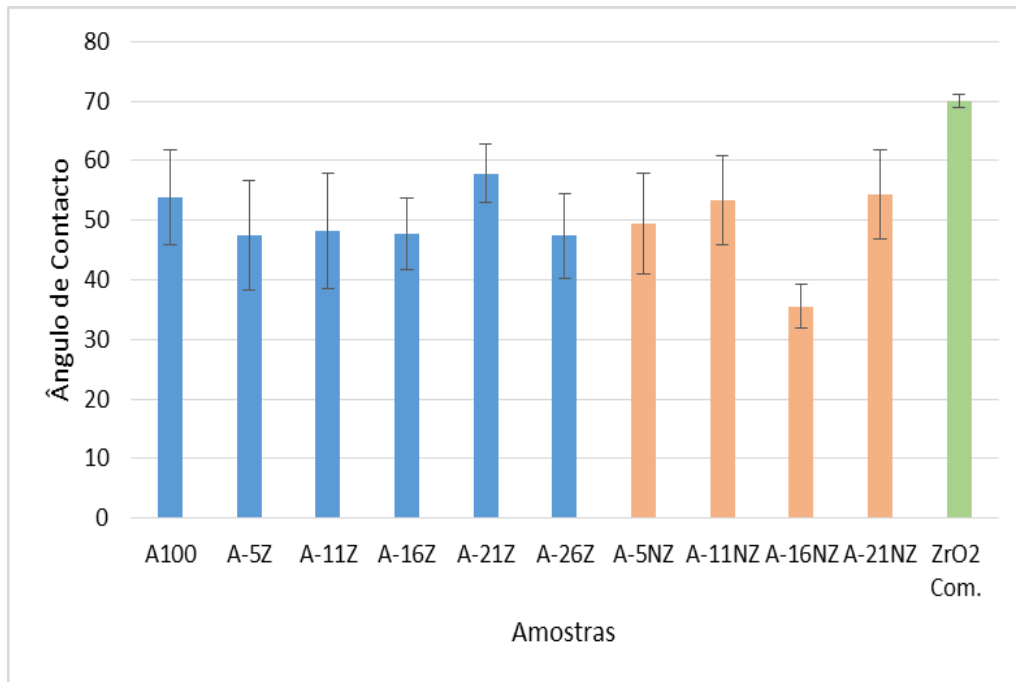


Figura 34 – Comparação de resultados de ensaios de molhabilidade entre as composições estudadas ao fim de 100 segundos.

### Bioatividade

Os compósitos foram imersos em SBF e mantidos a aproximadamente 37 °C durante 4 semanas. A Figura 35 mostra os compósitos A100, A- 5Z e A-26Z depois de imersos em SBF.

A partir destes resultados, pode dizer-se que os compósitos produzidos não apresentam formação de hidroxiapatite na sua superfície, objetivo pretendido uma vez que se tratam de materiais para implantes dentários.

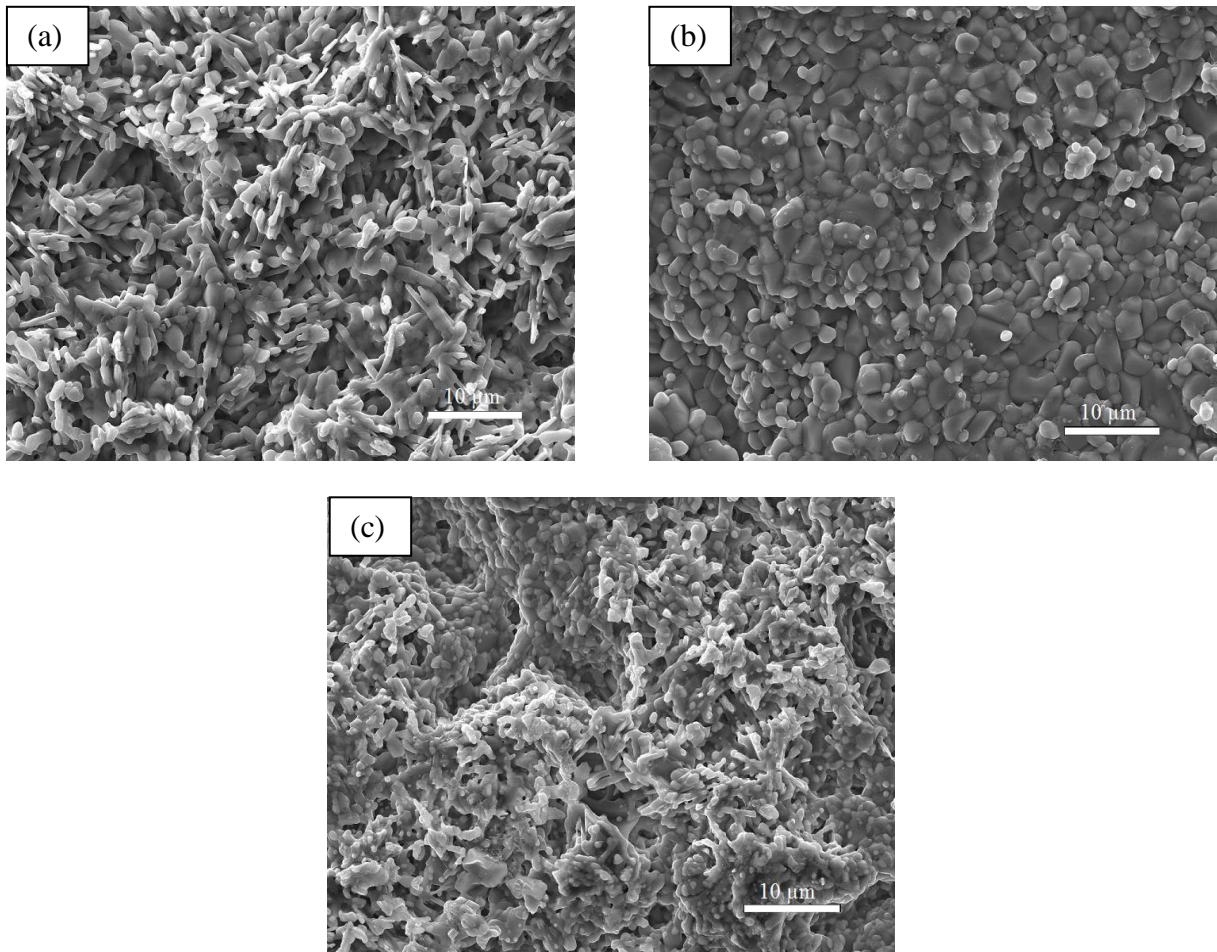


Figura 35 – Microscopia eletrônica de varrimento dos corpos sinterizados imersos em SBF.

(a) A100; (b) A-5Z; (c) A-26Z.

#### 4.3.3. *Propriedades Mecânicas*

Na micrografia da Figura 36 obtida por MEV é apresentada a imagem de impressão Vickers, após o ensaio de dureza dos compósitos com zircônia micrométrica com carga aplicada de 10 kgf.

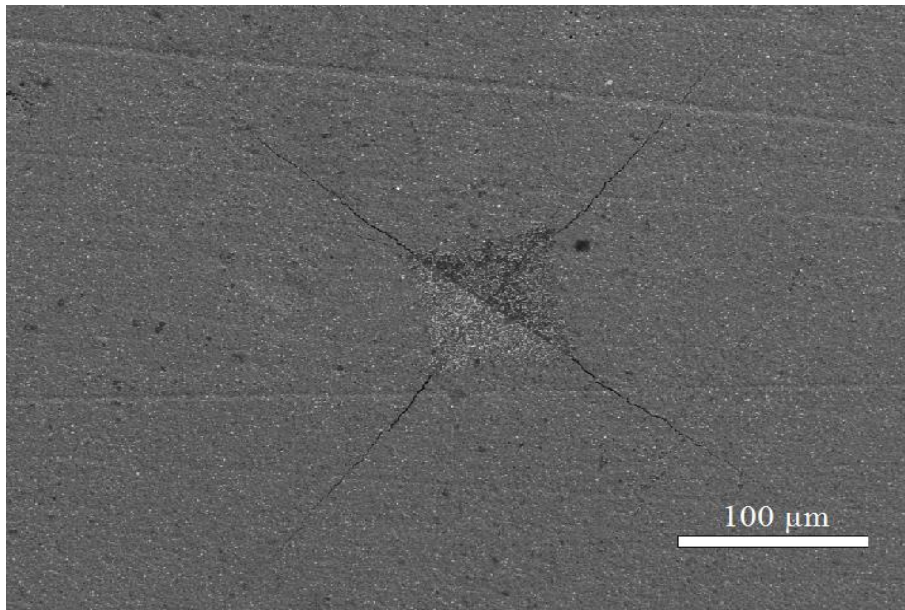


Figura 36 – Imagem representativa de uma indentação no compósito A100.

A dureza e tenacidade dos materiais foi calculada através das equações 4 e 5.

O objetivo da adição de zircónia à matriz de alumina é o aumento da tenacidade à fratura do material. Os valores de dureza e tenacidade para a alumina são 2200 HV e 4 MPa.m<sup>1/2</sup>; e para a zircónia são 1200 HV e 7-10 MPa.m<sup>1/2</sup>, respetivamente [2].

Os valores de dureza obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 17 e relacionados com a porosidade na Figura 37.

Os valores de dureza obtidos deviam estar influenciados pela porosidade do cerâmico sinterizado. No entanto, como se pode ver pela Figura 37 não é possível estabelecer uma relação entre a porosidade e a dureza dos compósitos em estudo. Na verdade, o facto da porosidade ser baixa, levaria a uma densificação maior, e consequentemente num aumento de dureza como estudado por vários autores [61] [64].

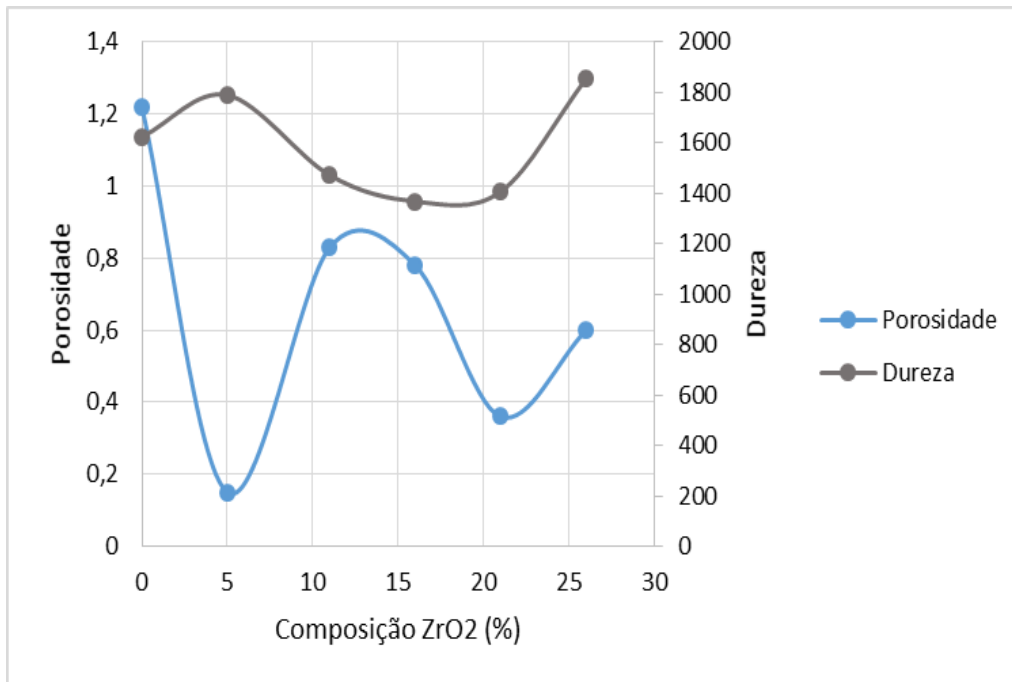


Figura 37 – Resultados de dureza e porosidade obtidos nos compósitos.

Os valores de tenacidade à fratura obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 17 e relacionados com a porosidade na Figura 38. Pode-se observar que nenhum dos compósitos apresentou um aumento na tenacidade à fratura relativamente ao valor da alumina.

A presença de agregados de zircónia na estrutura do compósito cerâmico sinterizado pode agir como uma falha. Isto normalmente resulta em regiões na matriz de alumina que eliminam o efeito da tenacidade, pois produzem regiões de densidade diferentes da matriz durante a sinterização. A formação duma região menos densa pode gerar fissuras que degradam a resistência mecânica do material, enfatizando a necessidade de uma distribuição homogênea da segunda fase (zircónia) na matriz (alumina).

Para se estudar a tenacidade à fratura real destes cerâmicos (relacionada apenas às características intrínsecas do material) é necessário a eliminação dos poros, um objetivo não completamente alcançado.

Os valores obtidos podem não revelar o esperado devido a vários fatores tais como a carga aplicada não ser adequada; a temperatura de sinterização ser elevada levando a um aumento do tamanho de grão; erros de medição do operador; entre outros.

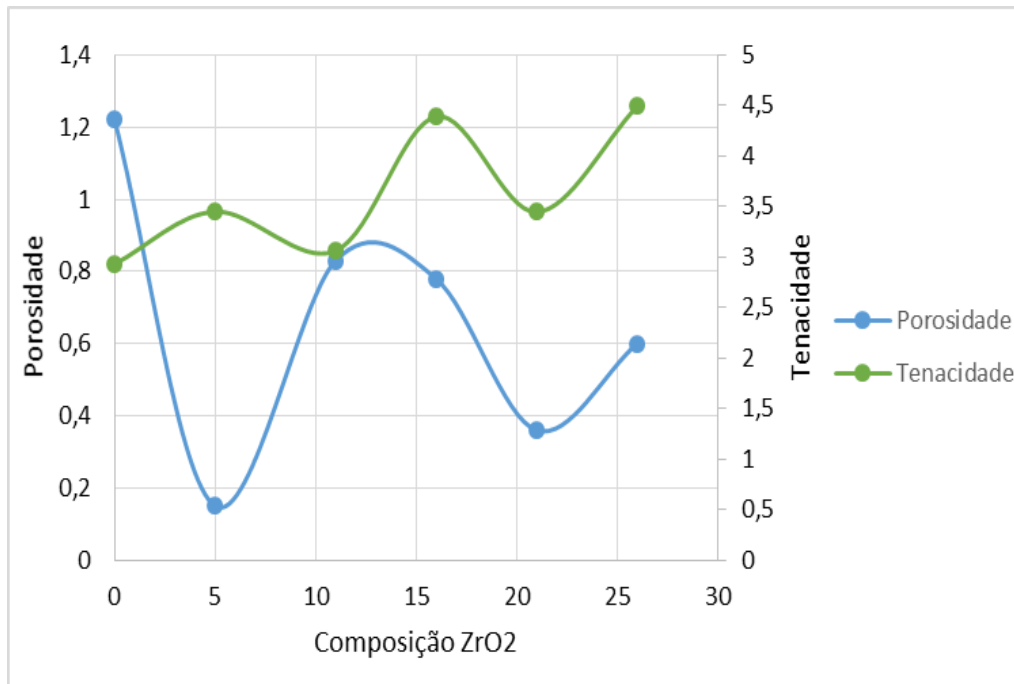


Figura 38 – Resultados da tenacidade e porosidade obtidos nos compósitos.

Tabela 17 – Propriedades mecânicas dos compósitos com zircônia submicrométrica sinterizados a 1600 °C.

<i>Amostra</i>	<i>HV</i>	<i>K<sub>I,C</sub> (MPa.m<sup>1/2</sup>)</i>
<b>100A</b>	1624,3	2,93
<b>A-5Z</b>	1789,9	3,45
<b>A-11Z</b>	1472,0	3,06
<b>A-16Z</b>	1368,2	4,39
<b>A-21Z</b>	1406,7	3,45
<b>A-26Z</b>	1855,4	4,49

O mais importante passo para a melhoria da resistência e fiabilidade dos cerâmicos é reduzir o tamanho das fissuras e defeitos. Isto pode ser alcançado através duma microestrutura adequada, de elevada densidade. A microestrutura desejada pode ser obtida através do uso de pós com as seguintes características: elevada pureza, tamanho de partícula inicial pequeno, uma pequena distribuição de tamanho de partículas e ainda com um controlo rigoroso nas etapas de processamento.

#### 4.3.4. Comportamento ao desgaste

##### Microestrutura das cúspides desgastadas

De forma a compreender os mecanismos de desgaste decorrentes dos ensaios tribológicos realizados, observaram-se as cúspides do dente natural no microscópio ótico e microscópio eletrônico de varrimento. As imagens obtidas são apresentadas em seguida.

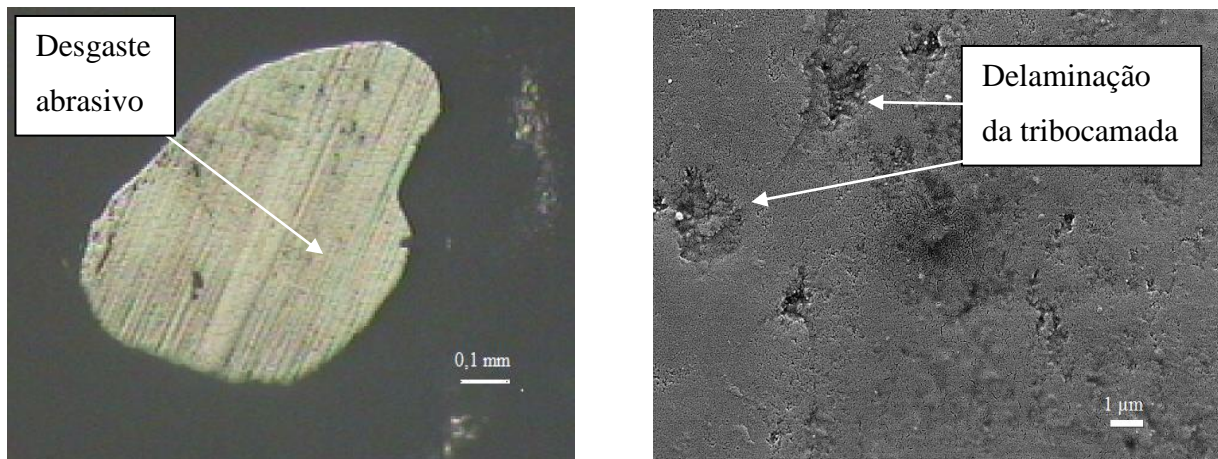


Figura 39 – Cúspide desgastada no ensaio com A100 observada em a) microscópio ótico; b) microscópio eletrônico de varrimento.

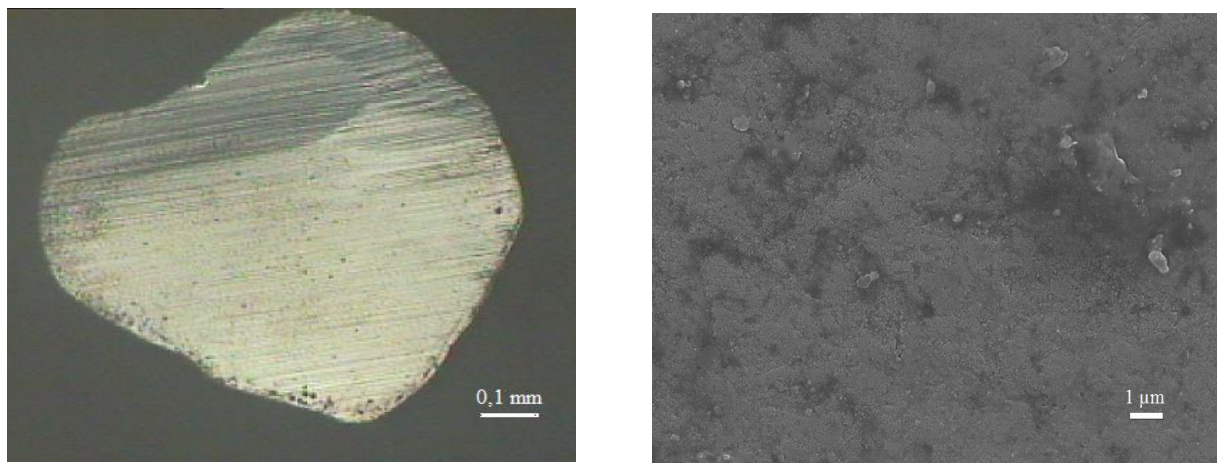


Figura 40 – Cúspide desgastada no ensaio com A-5Z observada em a) microscópio ótico; b) microscópio eletrônico de varrimento.

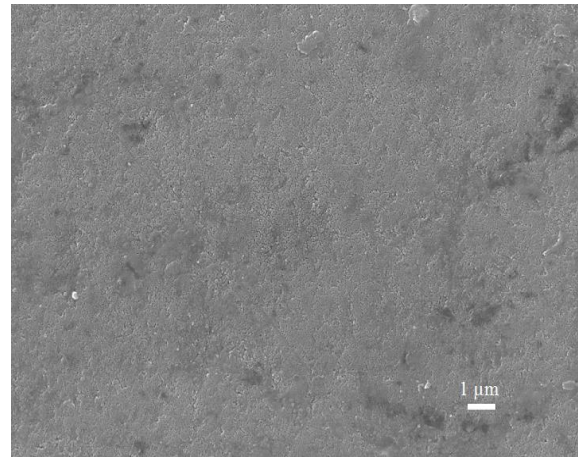
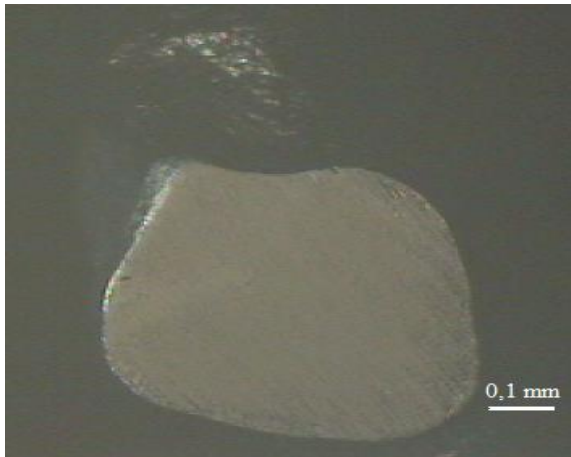


Figura 41 – Cúspide desgastada no ensaio com A-26Z observada em a) microscópio ótico; b) microscópio eletrônico de varrimento.

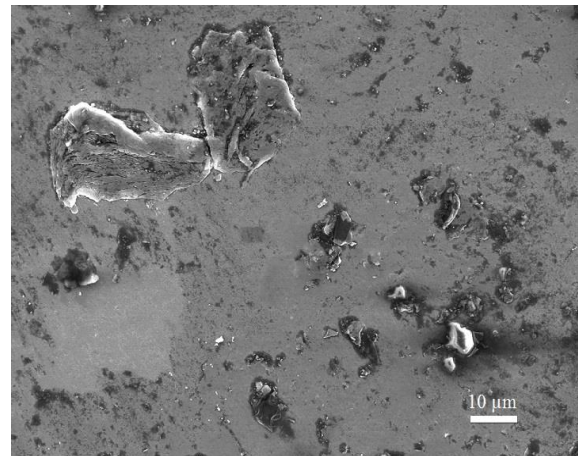
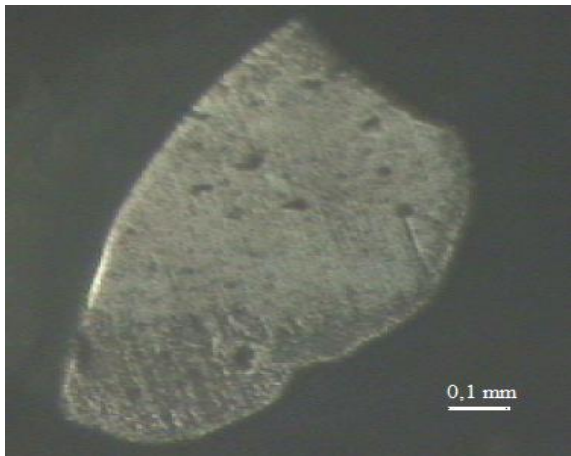


Figura 42 – Cúspide desgastada no ensaio com A-5NZ observada em a) microscópio ótico; b) microscópio eletrônico de varrimento.

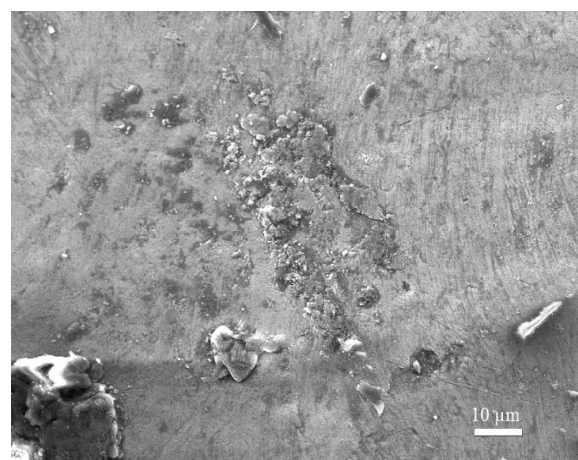
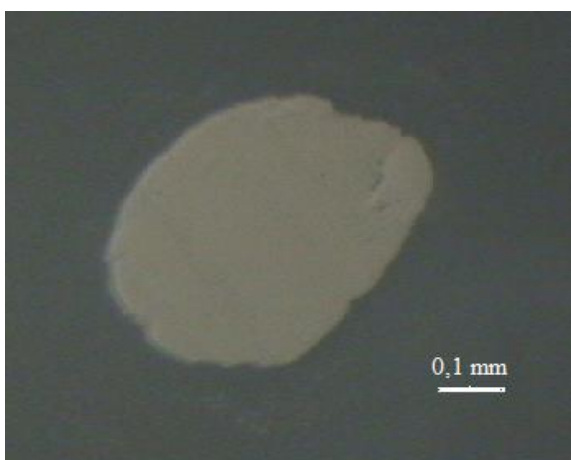


Figura 43 – Cúspide desgastada no ensaio com zircônia comercial observada em a) microscópio ótico; b) microscópio eletrônico de varrimento.

A observação das imagens no microscópio ótico sugere a existência de desgaste por abrasão devido aos riscos apresentados na superfície da cúspide. Este parece ser mais intenso nos compósitos A-5Z e A-5NZ. No entanto, as imagens observadas no MEV apontam para outro tipo de desgaste (desgaste por fadiga) devido às partículas soltas observadas nas figuras.

Segundo Oh et al. (2002), diferentes fatores influenciam a capacidade de desgaste dos cerâmicos tais como fatores físicos (resistência à fratura, resistência à fricção, dureza), fatores microestruturais (porosidade, tamanho de grão), características da superfície (polimento), e fatores ambientais (pH salivar). O desgaste dos cerâmicos ocorre por fratura e não por deformação plástica como acontece nos metais [65].

Na figura 39 pode ver-se que partes do dente são delaminadas, o que sugere uma delaminação da tribocamada formada na cúspide do dente. A delaminação resulta do desgaste por fadiga pois advém da formação de fendas na superfície sujeita a ciclos repetidos levando à separação do material.

Nas Figuras 42 e 43 nota-se a presença de partículas advindas de outro material que não o dente. Para que se verifica-se a veracidade desta afirmação foi realizado um EDS (energy dispersive x-ray spectroscopy) que revelou a presença de alumina e silício (ainda que em pouca quantidade), comprovando a transferência de material levando a um possível aumento de coeficiente de atrito. Estas partículas talvez se tenham misturado com partículas do dente desgastado e através de uma reação química formou-se a tribocamada. De facto, o esmalte é constituído por cristais nanométricos de hidroxiapatite que apresentam uma espessura e largura de cerca de 30 nm e 60 nm respetivamente com comprimentos que variam entre os 100 a 500 nm [66].

Para que a compreensão dos mecanismos de desgaste presentes neste estudo ficassem mais claros, optou-se pela esquematização dos mesmos (Figura 44).

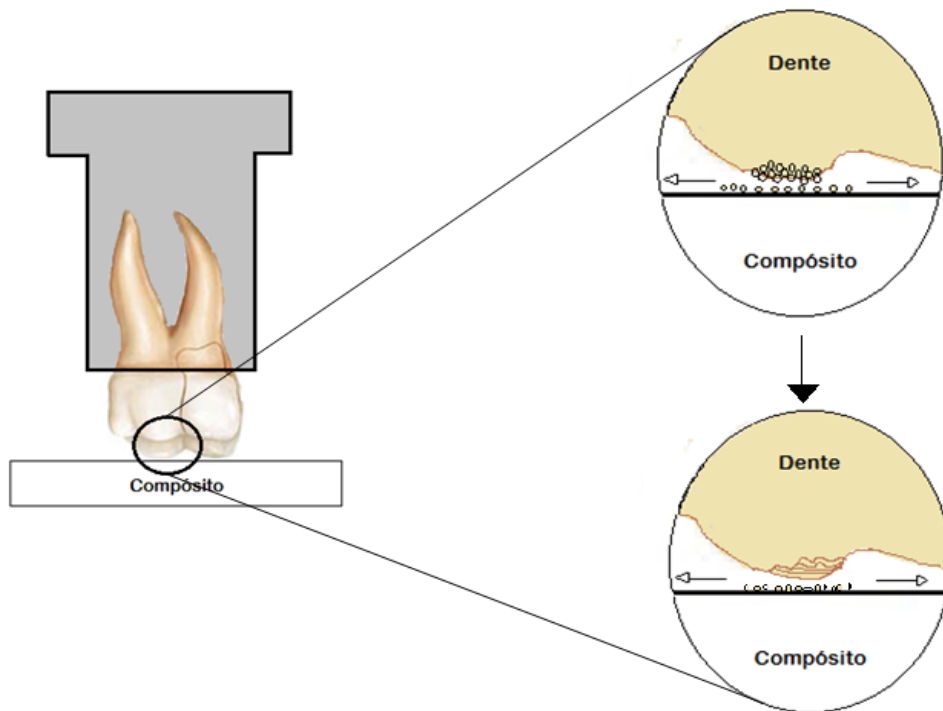


Figura 44 – Esquema dos tipos de Desgaste existentes durante o ensaio.

- 1- O dente ao desgastar-se forma partículas de desgaste nanométricas devido à sua estrutura.
- 2- As partículas de desgaste ficam aderidas à superfície do dente. Esta adesão poderá ser devida a diferenças de energia de superfície entre os materiais em contacto, ou forças de natureza eletrostática (potencial zeta).
- 3- As partículas por ação mecânica e provavelmente também química são compactadas na superfície formando uma camada compacta.
- 4- Devido a oscilações de carga à superfície, existe a formação de fissuras que conduzem ao arrancamento lamelar da camada.
- 5- Este processo é dinâmico, sendo constantes estas ações.

### **Desgaste das Cúspides**

Para calcular a área desgastada das cúspides testadas, agruparam-se as 5 cúspides correspondentes a cada tipo de material a ser testado.

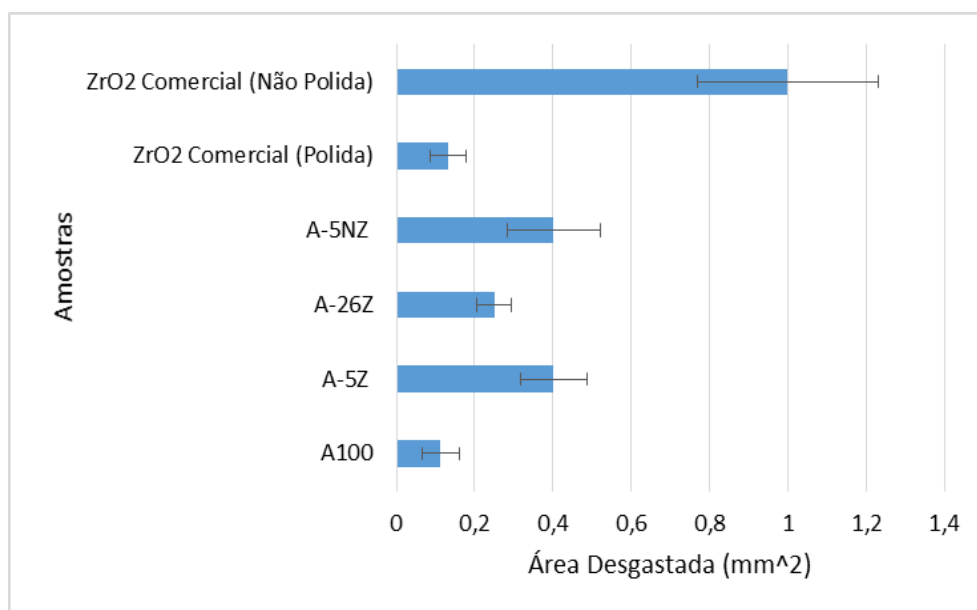


Figura 45 – Áreas desgastadas das cúspides.

Na Figura 45 observa-se desgaste elevado para a zircónia comercial não polida com desgaste de 1 mm<sup>2</sup>, seguido pelos compósitos contendo 5 % de zircónia submicrométrica e 5 % de zircónia nanométrica, os dois com desgaste de 0,4 mm<sup>2</sup>.

Vários fatores podem ter influência quando se discute o desgaste. O coeficiente de atrito, a rugosidade e o ângulo de contacto do material são alguns deles.

Na Figura 46 está representado o coeficiente de atrito em função do tempo correspondente aos ensaios de desgaste. Cada ponto corresponde à média de 5 ensaios. Pode observar-se que existe uma diferença significativa entre a zircónia comercial (não polida) e o resto das amostras. Esta apresenta um valor de coeficiente de atrito de aproximadamente 0,5. É visível também um comportamento linear no decorrer do ensaio não havendo variações significativas do coeficiente de atrito dos compósitos contendo zircónia submicrométrica compósitos contendo zircónia nanométrica, e zircónia comercial (polida) apresentando estes um valor de coeficiente de atrito de aproximadamente 1,3.

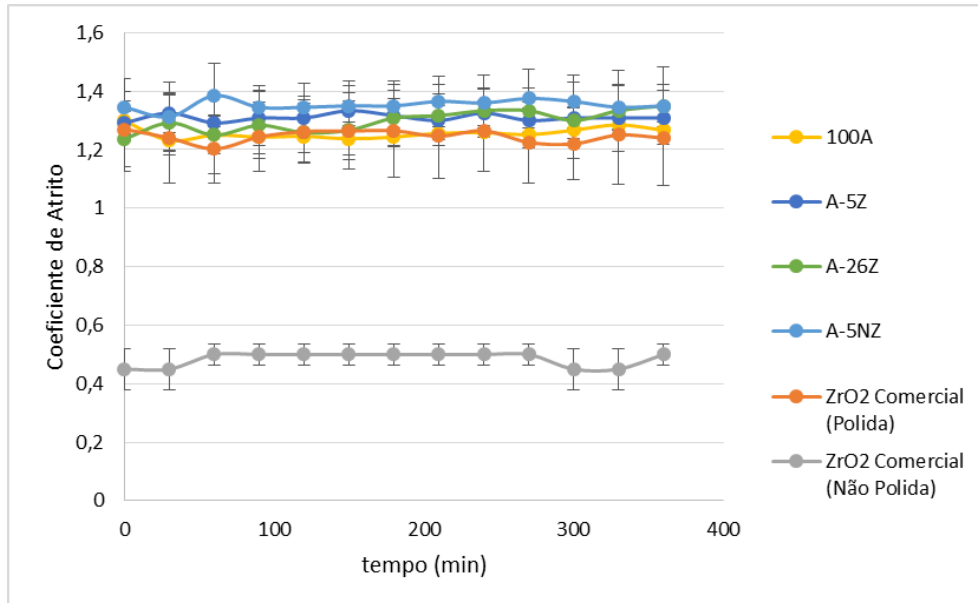


Figura 46 – Valores do coeficiente de atrito.

Na Figura 47 são apresentados os valores médios de coeficiente de atrito para cada amostra. É possível verificar com mais detalhe o valor do coeficiente de atrito e a diferença significativa da amostra de zircónia comercial não polida.

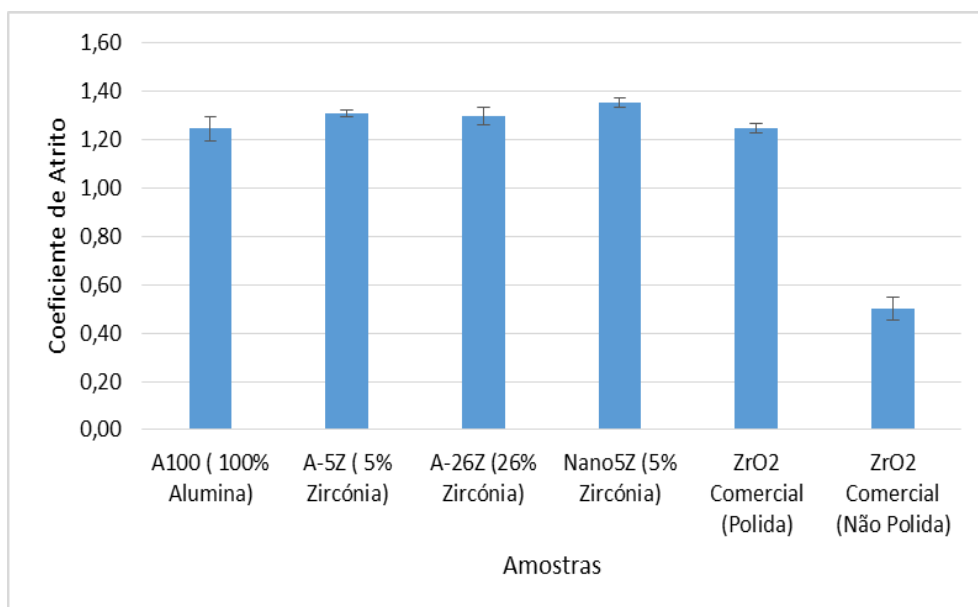


Figura 47 – Valores do coeficiente de atrito.

Na Figura 48 pode observar-se que o coeficiente de atrito não tem qualquer tipo de influência no desgaste das cúspides. Para coeficientes de atrito altos ( $\approx 1,3$ ) têm-se valores de

desgaste baixos, e para um coeficiente de atrito baixo ( $\approx 0,5$ ), tem-se um valor de desgaste significativamente alto. Isto é passível de acontecer uma vez que o coeficiente de atrito é influenciado pela carga, pelos parâmetros geométricos tais como a textura abrasiva e a forma da estrutura em contacto, e a área das superfícies em contacto [65].

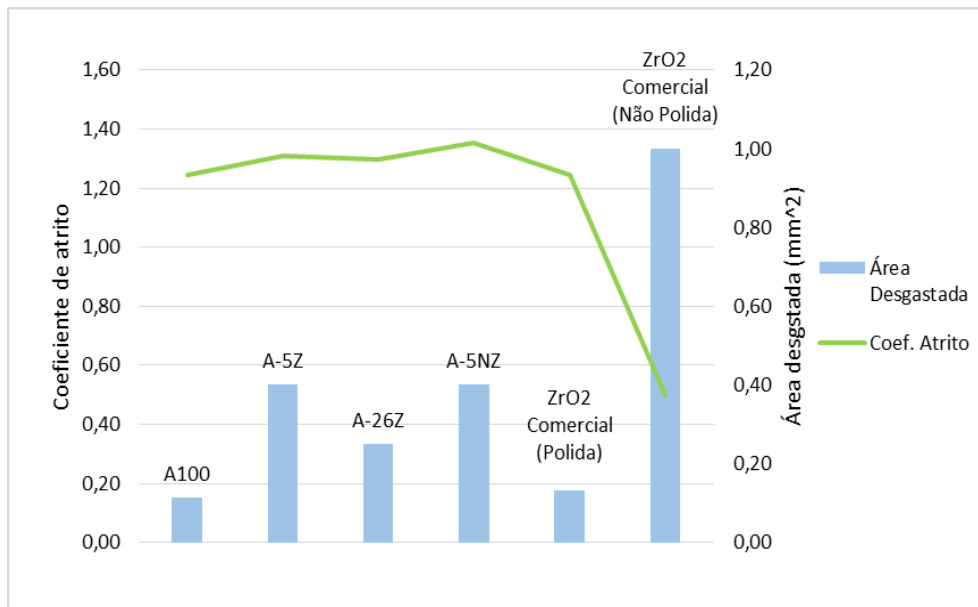


Figura 48 – Coeficiente de atrito vs área desgastada.

Em relação aos valores de rugosidade dos materiais produzidos, observa-se a partir da Figura 49 que existe de facto uma relação. O desgaste é mais elevado quando o valor de rugosidade é maior.

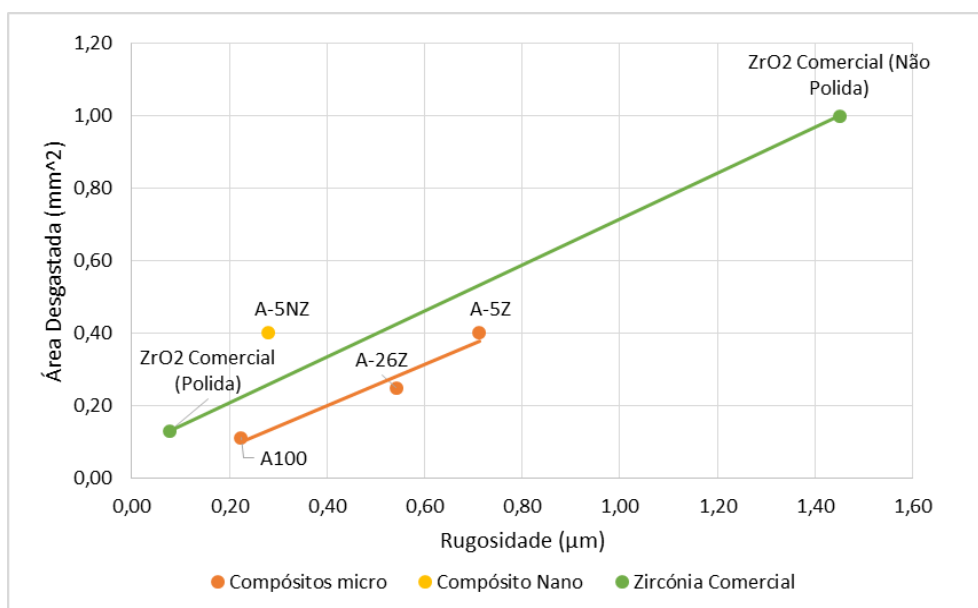


Figura 49 – Rugosidade vs área desgastada.

Nos compósitos micro verifica-se que à medida que a rugosidade aumenta, o desgaste aumenta também. O mesmo se verifica na zircónia comercial. É importante referir que não podem ser comparadas as mesmas percentagens de zircónia nano, com zircónia micro, uma vez que não têm o mesmo tipo de acabamento (ver Figura 28 na secção 4.3.1), o material constituinte e a área superficial são diferentes. Daí que, como se pode ver na Figura 49, o compósito nano tem um valor de rugosidade baixo e ainda assim tem um desgaste significativamente mais alto comparativamente aos compósitos micro. Isto pode dever-se à má consolidação do material contendo zircónia nanométrica, levando ao arrancamento de partículas do material e a um posterior aumento no desgaste. Este comportamento de rugosidade proporcional ao desgaste foi estudado por Hutching, onde o autor afirma que o desgaste vai aumentando consoante o aumento da rugosidade da superfície em estudo [67]. Também Ghazal et al, sugerem que o desgaste do dente é significativamente influenciado pela rugosidade do material oposto, com um desgaste significativamente elevado do dente quando  $R_a > 0,75 \mu\text{m}$ , estando em boa concordância com os resultados obtidos neste trabalho [68].

No Figura 50 observa-se o coeficiente de atrito e a rugosidade correspondentes a cada amostra estudada.

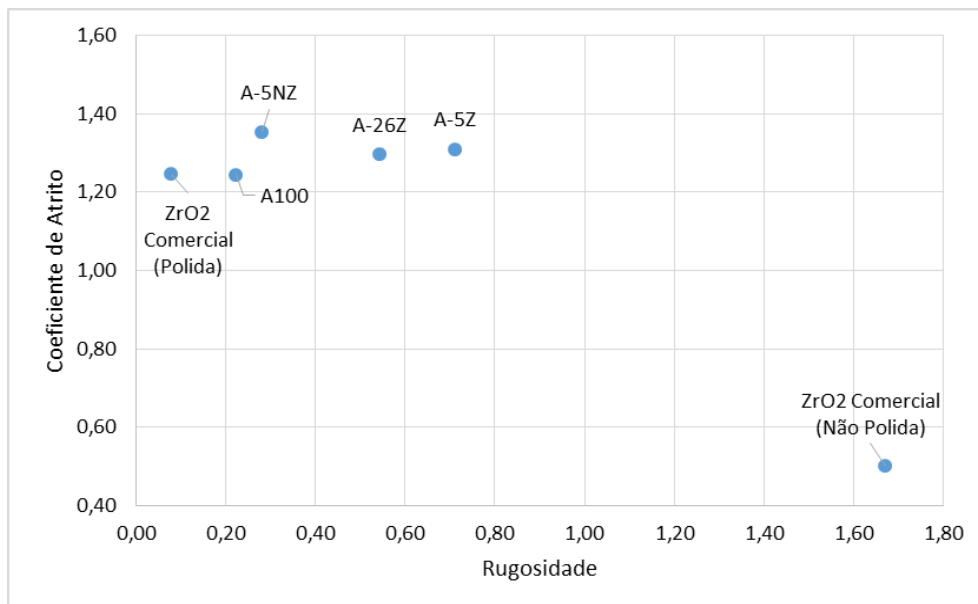


Figura 50 – Coeficiente de atrito vs rugosidade.

A resistência ao atrito é influenciada por vários parâmetros: morfologia dos materiais em contacto (textura, forma e área das superfícies de contacto), ambiente envolvido, superfícies rugosas, cargas elevadas e altas velocidades de deslizamento. Todos estes fatores têm sido

apresentados como um potencial para o aumento do coeficiente de atrito, resultando, em alguns casos, em maior desgaste [65].

Os valores altos de coeficiente de atrito ( $\approx 1,3$ ) correspondem a uma rugosidade baixa, e os valores baixos de coeficiente de atrito correspondem a uma rugosidade alta. Isto pode dever-se porque quando se está numa escala muito pequena, as forças adesivas dominam em relação às forças exteriores. Quando dois pequenos objetos estão em contacto, as forças de Van der Waals, as forças eletrostáticas, a tensão de superfície e as forças capilares, contribuem para a adesão dessas superfícies [67].

Relativamente aos ângulos de contacto, os resultados estão apresentados na Figura 51.

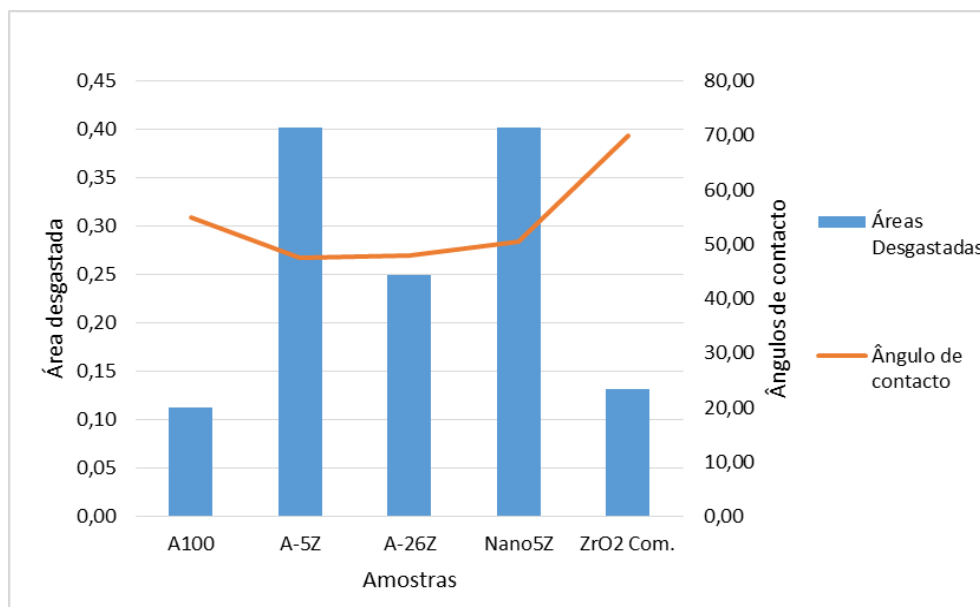


Figura 51 – Ângulo de contacto vs área desgastada.

Sendo a boca um meio aquoso, a hidrofiliicidade é uma propriedade importante quando se trata da caracterização superficial de materiais. A hidrofiliicidade é conhecida por afetar consideravelmente as propriedades tribológicas em escala micro e nano. Enquanto superfícies hidrofílicas têm alta energia de superfície e, assim, sustentam a alta aderência e atrito, superfícies hidrofóbicas correspondem a baixa energia de superfície e mantêm a baixa adesão e atrito [63].

De acordo com Figueiredo Pina et al, o desgaste dentário é influenciado pelo ângulo de contacto. Os resultados mostraram que houve um ligeiro aumento de desgaste com o aumento do ângulo de contacto dos materiais produzidos nesse estudo [63]. Contudo, no presente

trabalho, observando-se a Figura 51 o desgaste é menor quando o ângulo de contacto aumenta (ainda que os ângulos de contacto não variem muito entre si). Esta diferença de resultados é provavelmente devido a contaminação superficial ou erro do operador.



# Capítulo 5

## Conclusões

No presente trabalho desenvolveram-se compósitos do sistema alumina/zircónia por vazamento coloidal. Os compósitos foram caracterizados e posteriormente submetidos a ensaios de desgaste do tipo ‘pino-sobre-placa’ para avaliação das propriedades tribológicas.

A caracterização dos compósitos foi realizada utilizando as seguintes técnicas: análise de distribuição granulométrica por difração laser; difração de raios-x; avaliação de densidade geométrica e pelo método de arquimedes; microscopia eletrónica de varrimento; ensaio de dureza. Os resultados obtidos sugerem as seguintes conclusões:

- O estudo reológico de suspensões de alumina mostrou que a quantidade de Dolapix necessária para se obter desfloculação mais eficiente foi de 0,5 % em peso.
- As suspensões de alumina/zircónia submicrométrica desfloculadas com a mesma quantidade de Dolapix foram eficientemente dispersas e resultaram em corpos com distribuição homogéneas das duas fases cerâmicas presentes.
- A dispersão de suspensões de alumina/zircónia nanométrica com a mesma quantidade de Dolapix resultou na presença de aglomeradas de zircónia.
- A sinterização 1600 °C é eficiente no processo de densificação dos corpos cerâmicos produzidos.
- No que diz respeito às propriedades mecânicas, pode concluir-se que nenhum dos compósitos apresentou significativo aumento de dureza e de tenacidade à fratura relativamente ao valor da alumina.

Em seguida, o desgaste dentário foi avaliado através de ensaios do tipo ‘pino-sobre-placa’ em que cúspides de molares humanos foram utilizadas como pinos e os materiais produzidos foram utilizados como placas. Os ensaios foram efetuados em saliva artificial mantida a 37°C. Através destes ensaios obtiveram-se as seguintes conclusões:

- Os compósitos com zircónia nanométrica não apresentaram comportamento tribológico melhorado, possivelmente devido à dispersão pouco eficiente das nanopartículas e à densificação incompleta.

- As cúspides dos dentes molares humanos apresentaram elevado desgaste, em contrapartida os compósitos estudados revelaram desgaste pouco relevante, o que poderá dever-se, entre outros fatores, à sua maior dureza.
- O desgaste dentário é influenciado pela rugosidade superficial dos corpos em contacto.
- O coeficiente de atrito depende do estado de acabamento superficial da superfície antagonista. Os valores elevados de coeficiente de atrito podem explicar-se com base na carga aplicada. Para cargas mais baixas, as forças de adesão de Van der Waals passam a desempenhar um papel importante na força tangencial e contribuem assim para um aumento no coeficiente de atrito.
- O mecanismo de desgaste sugerido neste trabalho passa pela formação de uma tribocamada, sendo em alguns casos notória a fratura e produção de partículas de forma lamelar.
- Os resultados sugerem que a compactação dos compósitos e a rugosidade superficial são fatores determinantes no desgaste dentário.
- Não se obteve uma relação direta entre dureza e desgaste, e tenacidade e desgaste.

Os resultados obtidos mostram a viabilidade do sistema alumina/zircónia para a utilização como material dentário com adequada resistência ao desgaste. Os resultados mostram a relevância da eficiente dispersão das partículas de reforço e da densificação dos materiais cerâmicos nas propriedades de desgaste dos materiais obtidos. Confirmam também que a dispersão é particularmente difícil à escala nanométrica, dificultando todas as operações posteriores. As dificuldades encontradas abrem perspectivas de trabalho futuro muito interessantes relativamente ao eficiente processamento de misturas de pós com diferentes escalas dimensionais.



# Capítulo 6

## Trabalhos Futuros

Um fator a ser estudado nos compósitos ZTA é a utilização dos aditivos de sinterização utilizados nos cerâmicos de alumina, principalmente a magnésia. Fazer-se uma comparação entre aditivos, e concluir qual o melhor e em que condições.

Estudo da dispersão dos pós para as partículas de zircónia submicrométrica e zircónia nanométrica. O estudo neste trabalho em relação à dispersão dos pós foi feito apenas para alumina e usado por conseguinte para os pós de zircónia submicrométrica e zircónia nanométrica. Talvez por esta abordagem os resultados possam estar comprometidos. Daí que um estudo aprofundado sobre estes pós seja importante.

Estudo da nano-zircónia com outro tipo de processamento (neste trabalho usou-se o vazamento coloidal), e outras temperaturas.

# Capítulo 7

## Bibliografia

1. Martins, L.M., et al., *Comportamento biomecânico das cerâmicas odontológicas: revisão*. Cerâmica, 2010. **56**: p. 148-155.
2. C. Piconi and G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*. Biomaterials, 1999. **20**: p. 1-25.
3. Jia, Y., et al., *Macroporous ZrO<sub>2</sub> ceramics prepared from colloiddally stable nanoparticles building blocks and organic templates*. J Colloid Interface Sci, 2005. **291**(1): p. 292-5.
4. Pierri, J.J., et al., *Dispersão de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> visando produção de nanocompósitos de ZrO<sub>2</sub> em matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Cerâmica, 2005. **51**: p. 08-12.
5. Bergmann, C.P. and A. Stumpf, *Dental Ceramics*. Biomaterials, 2013. **Chapter 2**.
6. L.L., H., *Bioceramics - From concept to clinic*. Am.Ceram.Soc.Westerville, 1991. **74**(7): p. 1487 - 510.
7. Thompson, J.Y., B.R. Stoner, and J.R. Piascik, *Ceramics for restorative dentistry - critical aspects for fracture and fatigue resistance*. Materials Science and Engineering, 2007. **27**: p. 565 - 569.
8. Ben-Nissan, B., *Natural bioceramics: from coral to bone and beyond*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2003. **7**(4-5): p. 283-288.
9. Holand, W., *Biocompatible and bioactive glass-ceramics - state of the art and new directions*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **219**: p. 192-197.
10. Zheng, J. and Z.R. Zhou, *Effect of age on the friction and wear behaviors of human teeth*. Tribology International, 2006. **39**(3): p. 266-273.
11. J. Zheng, et al., *On the friction and wear behaviour of human tooth enamel and dentin*. Wear, 2003: p. 967-974.
12. Smith, T.M., et al., *Modern human molar enamel thickness and enamel -dentine junction shape*. Archives of oral biology, 2006. **51**: p. 974-995.
13. Jones, F.H., *Teeth and bones applications of surface science to dental materials and relater biomaterials*. Surface Science Reports, 2001. **42**: p. 75-205.
14. Low, I.M., N. Duraman, and U. Mahmood, *Mapping the structure, composition and mechanical properties of human teeth*. Materials Science and Engineering: C, 2008. **28**(2): p. 243-247.
15. Z. R. Zhou and J. Zheng., *Tribology of dental materials: a review*. Journal of physics D: applied physics, 2008. **41**: p. 22.
16. Dowson, D., *Bio-tribology*. Faraday Discussions, 2012. **156**: p. 9.
17. Jin, Z.M., et al., (v) *Biotribology*. Current Orthopaedics, 2006. **20**(1): p. 32-40.
18. Vailati, F. and U.C. Belser, *Classification and treatment of the anterior maxillary dentition affected by dental erosion - the ace classification*. The International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry, 2010. **30**.
19. J. Robert Kelly, Ichiro Nishimura, and Stephen D. Campbell, *Ceramics in dentistry historical roots and currents perspectives*. The Journal of prosthetic dentistry, 1996. **75**.
20. Raigrodski, A.J., *Contemporary materials and technologies for all ceramic fixed partial dentures A review of the literature*. The Journal Of Prosthetic Dentistry, 2004. **92**: p. 557-62.
21. Guazzato, M., et al., *Influence of grinding, sandblasting, polishing and heat treatment on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina-reinforced dental ceramic*.

- Biomaterials 2004. **25**: p. 2153-2160.
22. Guazzato, M., et al., *Strength, fracture toughness and microstructures of a selection of all-ceramic material. Part II. Zirconia based dental ceramics*. Dental Materials, 2004. **20**: p. 449-456.
  23. L.L., H., *Bioceramics - From concept to clinic*. J.Am.Ceram.Soc. Westerville. **74**(7): p. 1487-510.
  24. Yang, H., et al., *synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO<sub>2</sub> nanopowders*. Journal of alloys and compounds, 2008. **458**: p. 474-478.
  25. Chevalier, J., *What future for zirconia as a biomaterial?* Biomaterials, 2006. **27**(4): p. 535-43.
  26. Griffith. A. A, *The phenomena of rupture and flow in solids*. 1968. **61**: p. 871.
  27. Fonseca, S.T., *Processamento e caracterização de pós e de cerâmica de alumina total e parcialmente nanoestruturadas*. 2007.
  28. Davis, K., *Material Review: Alumina*. School of Doctoral Studies (European Union) Journal, 2010.
  29. D. Sarkar, S. Adak, and N.K. Mitra, *Preparation and characterization of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites, Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture*. Composites: Part A, 2006. **38**: p. 124-131.
  30. Tadokoro, B., J. Yan, and J.J. Mecholsky, *Fractographic analyses of zirconia-based fixed partial dentures*. 2008.
  31. Ruhle, M., N. CLAUSEN, and A. Hever, H., *Transformation and microcrack toughening as complementary process in ZrO<sub>2</sub> toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of American Ceramic Society, 1986. **69**: p. 195-197.
  32. Rafael Andreiuolo, Silvia Alencar Gonçalves, and Katia Regina H. Cervantes Dias, *A zircónia na Odontologia Restauradora*. Rev. bras. odontol, 2011. **68**: p. 49-53.
  33. M. V. da Silva, et al., *Ceramic armors for ballistic applications: a review*. Cerâmica, 2014. **60**: p. 323-331.
  34. Gleiter, H., *Nanostructured Materials-Basic Concepts, Microstructure and Properties*. Acta Materialia, 2003. **48**: p. 1-29.
  35. Y., Z. and e. al., *Recent development of polymer nanofibers for biomedical and biotechnological applications*. Journal of materials science:materials in medicine, 2005. **16**: p. 933-946.
  36. Pierri, J.d., *Caracterização do nanocompósito de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com inclusões nanométricas de ZrO<sub>2</sub> visando sua aplicação como reforço em próteses odontológicas de cerâmica livre de metal*. Tese Mestrado, 2008.
  37. Wang, H.Z., L. Gao, and J.H. Guo, *The effect of nanoscale SiC particles on the microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*. . Ceram Intl, 2000. **26**: p. 391-396.
  38. Wilson, K.S., K. Zhang, and J.M. Antonucci, *Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites*. Biomaterials, 2005. **26**(25): p. 5095-103.
  39. Wilson, K.S. and J.M. Antonucci, *Interphase structure-property relationships in thermoset dimethacrylate nanocomposites*. Dent Mater, 2006. **22**(11): p. 995-1001.
  40. Ferkel, H. and R.J. Hellmig, *Effect of nanopowder deagglomeration on the densites of nanocrystalline deramic green bodies and their sintering behaviour*. Nanostructured Materials, 1999. **11**: p. 617-622.
  41. Groza, J.R., *Nanosintering*. Nanostructured Materials, 1999. **12**: p. 987-992.
  42. Hotta, Y., et al., *Slip casting using wet-jet milled slurry*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 753-757.
  43. Maleksaeedi, S., et al., *In situ vibration enhanced pressure slip casting of submicrometer alumina powders*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(16): p. 3059-3064.
  44. Bergstrom, L., *Colloidal Processing of Ceramics*. Institute for surface chemistry, 2001.
  45. Barnes, H.A., J.E. Hutton, and K.W.F.R. S., *An introduction to rheology*. 1993. **3**: p. 1-38.
  46. Pina, C., *Vazamento de Suspensões*. Instituto Superior Técnico 1994.
  47. Rao, S.P., S.S. Tripathy, and A.M. Raichur, *Dispersion studies of sub-micron zirconia*

- using Dolapix CE 64. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007. **302**(1-3): p. 553-558.
48. E. Gnecco and E. Meyer, *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. Springer, 2007.
  49. Buddy D. Ratner, et al., *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*. Academic press, 1996.
  50. Ann Wennenberg and Tomas Albrektsson, *On Implant Surfaces- A Review of Current Knowledge and Opinions*. *Int.J.Oral.Maxillof.Implants.*, 2009. **24**: p. 63-74.
  51. Hulterstrom, A.K., A. Berglund, and I.E. Ruyter, *Wettability, water sorption and water solubility of seven silicone elastomers used for maxillofacial prostheses*. *J Mater Sci Mater Med*, 2008. **19**(1): p. 225-31.
  52. M. G. J. Waters, R. G. Jagger, and G. L. Polyzois, *Wettability of silicone rubber maxillofacial prosthetic materials*. *THE JOURNAL OF PROSTHETIC DENTISTRY*, 1999. **81**(439-443).
  53. ramé-hart, *contact angle goniometers and tensiometers*.
  54. Nunes, B.M.F., *Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iônica: Estudo da molhabilidade*. Tese Mestrado, 2008.
  55. Kokubo, T., H.-M. Kim, and M. Kawashita, *Novel bioactive materials with different mechanical properties*. *Biomaterials*, 2003. **24**(13): p. 2161-2175.
  56. A. Iost and R. Bigot, *Indentation size effect reality or artifact*. *Journal of materials science:materials in medicine*, 1996. **31**: p. 3573-3577.
  57. Lawn. B. R and F.E. R, *J. Mat. Science*, 1975(2016).
  58. Roger, P., et al., *Characterization of Streptococcus salivarius growth and maintenance in artificial saliva*. *J Appl Microbiol*, 2011. **111**(3): p. 631-41.
  59. Inácio, M., A., et al., *Estudo da influência das inclusões de 3Y-ZrO<sub>2</sub> em compósitos cerâmicos de alumina-zircônia para aplicação como ferramenta cerâmica*. 2<sup>o</sup> Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais.
  60. Ahmad, R., J.-H. Ha, and I.-H. Song, *Particle-stabilized ultra-low density zirconia toughened alumina foams*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. **33**(13-14): p. 2559-2564.
  61. J. K. M. F. Daguano, et al., *O Compósito ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Aplicação como Implante Odontológico*. *Revista matéria*, 2006. **11**: p. 455-462.
  62. G.J Liu, et al., *Processing and Mechanical Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites*. *Materials Research Bulletin*, 1998. **33**: p. 281-288.
  63. C.G. Figueiredo-Pina, et al., *Effect of feldspar porcelain coating up on the wear behavior of zirconia dental crowns*. *Wear*, 2013. **297**: p. 872-877.
  64. J, K., M, F, Daguano,, et al., *O Compósito ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Aplicação como Implante Odontológico*. *Revista Matéria*, 2006. **11**: p. 455-462.
  65. Won-suck. Oh, Ralph. DeLong, and Kenneth. J. Anusavice, *Factors affecting enamel and ceramic wear: A literature review*. *THE JOURNAL OF PROSTHETIC DENTISTRY*, 2002: p. 451-459.
  66. Lewis, R. and R.S. Dwyer-Joyce, *Wear of human teeth: a tribological perspective*. *Proceedings of the I MECH E Part J Journal of Engineering Tribology*, 2005. **219**(1): p. 2-19.
  67. I. M. Huthings, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. 1992.
  68. M, G., S. Z. Albashaireh,, and K. M, *Wear resistance of nanofilled composite resin and feldspathic ceramic artificial teeth*. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 2008. **100**: p. 441-448.