UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara

Nathália Tiem Novo

Obtenção de nanocerâmica de alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio para uso em Odontologia

Araraquara

2022

UNESP - Universidade Estadual Paulista

Faculdade de Odontologia de Araraquara

Nathália Tiem Novo

Obtenção de nanocerâmica de alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio para uso em Odontologia

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Odontologia da Faculdade de Odontologia de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do grau de Cirurgião-dentista.

Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz

Araraquara

2022

N945o

Novo, Nathália Tiem
Obtenção de nanocerâmica de alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio para uso em Odontologia / Nathália Tiem Novo. -- Araraquara, 2022
29 p. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Odontologia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Odontologia, Araraquara
Orientador: Luís Geraldo Vaz

1. Óxido de Alumínio. 2. Testes mecânicos. 3. Cerâmica. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Odontologia, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNESP - Universidade Estadual Paulista

Faculdade de Odontologia de Araraquara

Nathália Tiem Novo

Obtenção de nanocerâmica de alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio para uso em Odontologia

Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz

Assinatura Orientador (a):

Assinatura Aluno (a):

Nathália Tiem Novo

Araraquara, 31 de março de 2022

Dedico este trabalho aos meus pais, **Sidnei** e **Kelly** que sempre fizeram do possível ao impossível para me oferecer o melhor, me apoiam sempre nas minhas escolhas e estão ao meu lado vibrando por todas minhas vitórias e conquistas.

Aos meus irmãos **Daniel** e **Davi** que trazem sempre alegria e felicidade aos meus dias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, que me deu a oportunidade de realizar essa graduação e me ajudar a concluir mais esta etapa da minha vida.

Aos meus pais, **Sidnei** e **Kelly** que sempre estiveram presentes e me apoiaram com tudo o que eu precisei, vibrando e torcendo pelas minhas conquistas. Agradeço o amor, incentivo, força e apoio incondicional.

Aos meus irmãos, **Daniel** e **Davi**, que fazem a minha vida mais feliz e alegre.

À **Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP**, representada pelo diretor **Prof. Dr. Edson Alves de Campos**, e vice-diretora **Profa. Dra. Patricia Petromilli Nordi Sasso Garcia,** que me concedeu a oportunidade de realizar monitoria na disciplina de ergonomia, e todos os **professores** que fazem nossa faculdade ser reconhecida e gratidão por ter feito parte dessa família que irei levar para sempre em meu coração.

Aos meus orientadores, **Prof. Dr. Luis Geraldo Vaz** que sempre se mostrou muito disposto em nos ensinar em suas aulas, e me proporcionou a oportunidade de fazer minha iniciação cientifica, e **Dr. Leandro Fernandes** que sempre esteve disposto a me ajudar com qualquer dificuldade que tivesse, explicando com paciência e atenção. Agradeço por ter feito parte dessa equipe de pesquisa.

À **PIBIC – CNPq**, pela bolsa de Iniciação Científica concedida, possibilitando o andamento e conclusão deste trabalho (Pedido: 207).

À minha grande dupla e amiga, **Letícia Montouro**, com a qual aprendi muito, não somente sobre os atendimentos, os quais ela se mostrou sempre presente e preparada, mas sobre a vida. Tenho enorme admiração pela pessoa que é, e agradeço por ter tornado mais fácil viver essa experiência com você.

Às pessoas por quem tenho carinho especial e fizeram diferença na minha vida ao longo desses anos de graduação, **Daniela, Juliana, Kallen, Karine, Laís, Letícia, Maria Carolina, Mariana, Victória**, que diretamente participaram da minha formação, o meu eterno agradecimento.

À **Turma 92,** que vai me deixar boas lembranças, desejo o sucesso a todos.

“Nós amamos porque Deus nos amou primeiro.”

1 João 4.19*

* Bíblia. Bíblia Sagrada. Nova tradução na linguagem de hoje. São Paulo. Ed. Mundo Cristão; 2009.

Novo NT. Obtenção de nanocerâmica de alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio para uso em Odontologia [Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em Odontologia]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2022.

RESUMO

Diversos são os materiais cerâmicos utilizados em Odontologia tanto para prótese quando para implantes, o principal material cerâmico utilizado é a zircônia tetragonal policristalina. Contudo, na presença de líquido (fluído corporal) apresenta uma transição da fase cristalina tetragonal para monoclínica, com isso ocorre uma expansão de volume de 4-5%, gerando microtrincas que com o processo de carregamento poderá acarretar na fratura da peça. Portanto, novos materiais devem surgir com o objetivo de aumentar a tenacificação à fratura, redução de custos de obtenção e minimizar o efeito da degradação na presença de líquido. O uso de nanocerâmicas pode ser uma alternativa tecnológica aos processos hoje utilizados, podendo ser uma rota de obtenção de materiais para uso em Odontologia. O projeto visa sintetizar uma nanocerâmica composta de alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio e estudar as propriedades mecânicas dessa nanocerâmica, e estudar o efeito sobre a degradação da zircônia. Para caracterizar este biomaterial será realizado os seguintes ensaios: a) módulo de ruptura em flexão em 4 pontos, b) determinação da tenacidade à fratura, c) difratometria de raios x e d) microscopia eletrônica de varredura. Para analisar os resultados será utilizado o módulo de Weibull (m) que indicará o nível de confiabilidade do material. Os resultados experimentais vão demonstrar o comportamento mecânico da nanocerâmica, indicando o seu potencial uso em Odontologia, seja como implante ou como prótese.

Palavras chave: Óxido de Alumínio. Testes mecânicos. Cerâmica.

Novo NT. Obtainment of alumina nanoceramic tenacified with zirconia and doped with magnesium oxide for use in Dentistry [Trabalho de Conclusão de Curso – Graduação em Odontologia]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2022.

ABSTRACT

There are several ceramic materials used in dentistry for both prosthesis and implants, the main ceramic material used is polycrystalline tetragonal zirconia. However, in the presence of liquid (body fluid) it presents a transition from the crystalline phase to a monoclinic expansion of 4-5%, generating microcracks that, with the loading process, can change the volume of the loading part. Therefore, new materials must emerge with the objective of increasing fracture toughness, reducing procurement costs and minimizing the effect of degradation in the presence of liquid. The use of nanoceramics can be a technological alternative to the processes used today, and can be a route to obtain materials for use in Dentistry. The project aims to synthesize a nanoceramic composed of alumina tenacified with zirconia and doped with magnesium oxide and to study the mechanical properties of this nanoceramic, and to study the effect on the degradation of zirconia. To characterize this biomaterial, the following tests will be carried out: a) modulus of rupture in bending at 4 points, b) determination of fracture toughness, c) x-ray diffractometry and d) scanning electron microscopy. To analyze the results, the Weibull module (m) will be used, which will indicate the level of reliability of the material. The experimental results will demonstrate the mechanical behavior of nanoceramics, indicating its potential use in dentistry, either as an implant or as a prosthesis.

Keywords: Aluminum oxide. Mechanical tests. Ceramics.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 09

2 PROPOSIÇÃO 10
2.1 Objetivos Específicos 10

3 REVISÃO DA LITERATURA 11
3.1 Alumina: Aspectos Históricos 11
3.2 Alumina: Propriedades Mecânicas e Físico-Químicas 12
3.3 Zircônia 14
3.4 ZTA 15
3.5 Óxido de Magnésio (MgO) 16

4 MATERIAL E MÉTODO 17
4.1 Matérias-Primas 17
4.2 Preparação de Nanozircônia 17
4.3 Preparação de Nanoalumina e Nanomagnésio 17
4.4 Preparação de Nanocerâmica de Alumina Tenacificada com Zircônia 17
4.5 Resistência à Flexão Biaxial 18
4.6 Porosidade Arquimedes 19
4.7 Módulo de Weibull (m) 20

5 RESULTADO 22

6 DISCUSSÃO 25

7 CONCLUSÃO 26

REFERÊNCIAS 27

ANEXO A – CERTIFICADO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA 29

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, na Odontologia, a busca constante pelo uso de materiais metal-free, permitiu que as cerâmicas fossem cada vez mais analisadas, pois com elas é possível reabilitar pacientes com uma estética elevada e propriedades mecânicas satisfatórias.

A zircônia estabilizada com ítria (3Y-TZP) apresenta o efeito da degradação hidrotérmica (LTD) onde pode apresentar a formação de microtrincas.

A alumina não apresenta o efeito da degradação, contudo não apresenta as mesmas propriedades mecânicas da 3Y-TZP como à resistência à flexão e tenacidade à fratura.

Com o objetivo de mimimizar o efeito da degradação hidrotérmica da zircônia e para aumentar a tenacidade à fratura da alumina, o material deste projeto foi uma alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio.

A composição comercial que utiliza a alumina tenacificada com zircônia (ZTA) é dopada com óxido de crômio e apresenta a coloração rósea, com o objetivo de substituir esse aditivo neste projeto utilizou-se o óxido de magnésio. O grande desafio deste projeto foi substituir o óxido de crômio, responsável por causar o endurecimento, melhorando a proteção da zircônia à degradação hidrotérmica, por outro elemento que não confere ao material a coloração rósea, e sim a colocação branca para poder ser utilizada em Odontologia.

Reduzindo a quantidade em massa de zircônia, tem-se menor formação da fase monoclínica e redução da formação de micro trincas pela dispersão na matriz de alumina.

2 PROPOSIÇÃO

O objetivo foi obter uma nanocerâmica de Alumina tenacificada com Zircônia, contudo sem a coloração rosa adquirida quando o Óxido de Crômio é adicionado, substituindo-o então pelo Óxido de Magnésio, para avaliar sua possível aplicação como implante na Odontologia, analisando, principalmente:

2.1 Objetivos Específicos

- Resistência à flexão biaxial (RFB; MPa);
- Porosidade total geométrica (PTG; %);
- Determinação do módulo de Weibull (*m*).

3 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão de literatura foi feita de forma a buscar informações sobre os elementos componentes do estudo, como alumina, zircônia, ZTA, óxido de magnésio, levando em consideração suas propriedades e aspectos históricos, bem como a junção deles formando compostos.

3.1 Alumina: Aspectos Históricos

A Alumina (Al_2O_3), que têm em suas características ser densa, dura e estável em ambiente quimicamente agressivo e temperaturas elevadas, aparentava ser um ótimo pioneiro para os biomateriais. Ela teve seu início como biomaterial em torno de 1930, por Rock M., o qual solicitou a primeira patente[1].

Porém, ela não foi explorada até a década de 1960, quando Lyman W. Smith, desenvolveu o Cerosium, que é aluminato de sílica contendo 65% de porosidade preenchido com resina epóxi, que seria usado como substituto ósseo. Já em 1965 Sandhaus[2] iniciou a era da cerâmica com alumina moderna ao criar um implante dentário com formato de parafuso, com pó de alumina Degussit Al_2O_3. Após, houve o dispositivo conhecido como Tübingen, que possui forma de degrau.

E em 1970, Boutin[3], foi o primeiro a usar a alumina, devido às suas características como elevada estabilidade, inércia química e pouca presença de poros, em cirurgia ortopédica, a artroplasia total de quadril (ATQ), na qual ele implantou juntas de alumina. Em seus mais de 30 anos de uso, mais de 3 milhões de cabeças de esferas de alumina foram implantadas no mundo. Essa cirurgia, é bem-sucedida e se tornou de grande importância, pois ajuda pessoas que tinham dores, incapacidades e limitações em suas atividades, porém muitas vezes o resultado era prejudicado pelo aparecimento da Ostéolise, reabsorção óssea devido aos osteoclastos, que é induzida pela cerâmica. E ao longo do tempo começaram a sofrer desgastes, pois era formado de acetábulo polimérico (Polietileno de alta densidade; PEAD), e cabeça do fêmur de alumina, gerando um desgaste acelerado.

Outras pesquisas foram realizadas obtendo-se um sistema de acetábulo composto de alumina e cabeça do fêmur também de alumina, em que eram fixados com cimento ou parafusadas. Os estudos em relação a essa nova composição se mostraram insatisfatórios para o design e cimentação, porém em jovens obteve bons resultados, tendo alta estabilidade primária no osso cortical.

Estudos de melhoria do material continuaram sendo realizados para aumentar a confiabilidade dos produtos através do aumento da densidade cerâmica, resultado obtido pela homogeneização e redução do tamanho do grão, e pelo aumento a pureza do material.

A alumina de segunda geração foi obtida através da melhoria na seleção das matérias-primas, tendo a introdução dos pós de alta pureza e melhorias no controle do processo.

A alumina de terceira geração, também conhecida como de grau médico, foi alcançada, em 1995, devido a introdução da marcação a laser, prensagem isostática a quente (HIP), tratamento térmico em pressões extremamente altas (cerca de 1000 MPa) com temperatura ligeiramente abaixo da de sinterização, e testes de prova de componentes no processo de fabricação, que é a realização de um teste não destrutivo, e essa alumina está até hoje no mercado.

3.2 Alumina: Propriedades Mecânicas e Físico-Químicas

A alumina (Al_2O_3) apresenta fortes ligações iônicas e covalentes entre o Al^{3+} e o O^{2-}, que dão ao material um alto ponto de fusão, dureza e resistência a ataques ácidos inorgânicos fortes, como o ácido fluorídrico.

Devido a presença de ânions O2 na camada superficial, há a quimissorção de grupos hidroxila (OH+) e ligação de moléculas de água ou proteínas. Isso quer dizer que a superfície apresenta alta molhabilidade. A alumina tem alta dureza (entre 2000-2200 GPa), o que a torna resistente a arranhões de corpos estranhos. Essas duas características, molhabilidade e dureza, são requisitos importantes para que o desgaste das peças de alumina seja baixo.

A densidade e a porosidade da alumina também devem ser levadas em consideração, pois ambas são importantes para o desempenho mecânico de cerâmicas. Pois, uma alta porosidade e baixa densidade pode permitir maior penetração de líquidos e gases na superfície e no interior da cerâmica, e isso influência na resistência a longo prazo da alumina. Ela apresenta baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão e alta dureza, o que torna seu processo de usinagem mais complexo.

A alumina, porém, tem como desvantagem a sua resistência moderada à tração e flexão, e o comportamento de fragilidade de fratura, a qual é uma das maiores preocupações ao se projetar componentes com essa composição. Em metais, a

energia da trinca é dissipada pelo escoamento na ponta da trinca, porém em componentes de alumina, as falhas nos locais de altas tensões podem ocorrer sem deformações prévias, como defeitos superficiais, falhas internas e entalhes. A resistência à flexão teve seu aumento de 400 MPa para 630 MPa nos componentes de alumina pura, ao adicionarem processos como melhoria na seleção de matérias-primas e no processo de sinterização, pois houve redução do tamanho do grão e aumento da densidade.

A biocompatibilidade é necessária para a utilização do material in vivo, então alguns testes in vitro foram realizados para descobrir valores de citotoxicidade, carcinogenicidade, genotoxicidade, hipersensibilidade tardia e toxicidade. Esses testes foram realizados por meio de cultura de células, usando diferentes linhagens celulares, como macrófagos, linfócitos, fibroblastos e osteoblastos, colocados em diferentes condições celulares durante os testes e materiais em formas diferentes, pó e cerâmica densa, e tiveram ausência de liberação de alumina e reatividade celular muito baixa.

Nesses testes foi observado que a concentração do pó é relevante para a resposta celular, pois a citotoxicidade foi observada através de linfócitos humanos estimulados com fitohemoaglutinina na presença de pó de zircônia e alumina. Conclui-se que o tamanho da partícula também é relevante, pois as nanométricas foram as mais citotóxicas.

Esses testes in vivo foram realizados com cerâmicas em diferentes formas e locais do corpo, para analisar as reações tanto em tecidos moles, quanto em ossos, e possível toxicidade sistêmica. Ao serem implantados em tecido mole, uma camada de tecido conjuntivo circunda essa cerâmica densa de alumina, que posteriormente se transformam em uma membrana fibrosa. Em osso, há o contato sem interposição fibrosa, é observado apenas uma fina camada de proteoglicano na interface osso-biomaterial.

A toxicidade aguda relacionada à injeção de partículas de alumina é caracterizada ausente, pois a quantidade de granulócitos e linfócitos observados é menor do que em metais, não induzindo a fibrose.

Através do estudo foi observado ausência de toxicidade aguda ou sistêmica ao implantar a alumina em osso. Ademais, obteve ausência de reações teciduais adversas aguda à cerâmica após injeção subcutânea, intramuscular ou intraperitoneal e intra-articular em ratos com pó de alumina e zircônia.

Em relação a carcinogenicidade, há apenas um caso de possível efeito carcinogênico descrito por Ryu et al.[4], onde associaram o implante cerâmico de alumina com o sarcoma de tecido mole. Contudo, Griss[5] analisaram testes in vivo a longo prazo e não relataram a presença de tumores devido a presença de alumina, nem reação carcinogênica após injeção subcutânea de pó de alumina em ratos.

Sandhaus[2] conseguiu resultados promissores para implantes dentários com alumina. Porém, a alumina ainda apresentava alta rigidez, o que poderia levar a fratura do implante devido à alta carga oclusal que não era corretamente transferida ao osso, além disso, eram implantes muito volumosos.

3.3 Zircônia

A zircônia é conhecida desde os tempos antigos e tem seu nome derivado de uma palavra árabe “Zargon”, que significa cor dourada. Ela é um dióxido de metal (ZrO_2) que foi identificada em 1789 por Martin Heinrich Klaproth, e teve seu uso como pigmento de cerâmica. Helmer[6] foi o pioneiro em utilizar a zircônia em aplicações como biomaterial.

Porém, o seu desenvolvimento como cerâmica (ZrO_2) teve início nos anos oitenta, onde buscava se desenvolver cabeças esféricas capazes de superar os limites mecânicos das cerâmicas de alumina[7].

A Zircônia é obtida através da extração dos minerais badeleíta, sendo o próprio Óxido de Zircônia (ZrO_2) e zirconita. Para se extrair esses óxidos, pode ser realizado reações de decomposição com álcalis, como o sódio, ou reações de cloreto, ou com reações de cálcio, controlando-se a temperatura e atmosfera.

O Óxido de Zircônia em sua fase pura apresenta três estruturas polimórficas, que ficam estabilizadas em diferentes temperaturas, são elas: monoclínica, tetragonal e cúbica. A transformação da fase tetragonal para monoclínica gera uma expansão volumétrica de 4-5 %, e da fase tetragonal para fase cúbica há um aumento volumétrico de 2,31%[8].

Quando a Zircônia, que está na fase tetragonal, sofre um resfriamento passando para a fase monoclínica, há uma expansão volumétrica, que excede os limites elásticos e de fratura, a peça cerâmica pode colapsar.

Para que isso não ocorra, óxidos são adicionados, de forma que a fase tetragonal fique metaestável em alta temperatura e que permaneça estável à temperatura ambiente.

A Zircônia pode ser estabilizada totalmente na fase cúbica através da adição de óxidos de magnésio, cálcio, ítrio, que são sinterizadas em temperaturas elevadas (acima de 1800°C) e realizado resfriamento rápido em seguida, para que não haja a transformação de fases. A zircônia tetragonal policristalina (3Y-TZP) com a adição de Y_2O_3 inicia a metaestabilidade a partir de 1300ºC, contudo obtém as melhores propriedades mecânicas entre 1450-1500 ºC.

As primeiras cerâmicas desenvolvidas foram focadas na zircônia parcialmente estabilizada com magnésia, tendo a fase tetragonal presente, contudo ela apresentava características que influenciavam negativamente para as propriedades de desgastes. Com isso, teve se então o foco no desenvolvimento da zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítrio (Y-TZP), que possui grãos tetragonais de tamanho submicrônico, menores que 0,5 µm, e é usada hoje em dia como material padrão de aplicação clínica.

A quantidade de zircônia que irá se manter em fase tetragonal à temperatura ambiente depende dos tamanhos dos grãos, distribuição homogênea, concentração do óxido estabilizador de ítrio e a resistência exercida pela matriz sobre os grãos.

Quando há uma pressão sobre os grãos devido a uma trinca avançando no material, os grãos que estão próximos a ela passam para a fase monoclínica, com isso há o aumento da tenacidade, porque a energia da trinca é dissipada devido a transformação de fases, e, pois, a fissura tem que avançar com a compressão feita pela expansão de volume dos grãos.

Para que que a zircônia permaneça em sua fase tetragonal estável são necessários alguns fatores dentre eles: a) tamanho do grão, e b) concentração do óxido estabilizante. Contudo, mesmo assim, em temperaturas acima de 100°C em ambientes úmidos, a zircônia pode passar da fase tetragonal estável para monoclínica espontaneamente. E com isso, pode-se observar a diminuição da densidade do material e redução da resistência e tenacidade da cerâmica[9].

3.4 ZTA

Com o passar do tempo, as fábricas de implantes estavam em busca do desenvolvimento de cerâmicas que fossem mais confiáveis e apresentassem maior longevidade. Com isso, obteve-se o desenvolvimento de uma cerâmica que não apresentava problemas de degradação em umidade quando implantada, obtida através da inserção de zircônia na matriz de alumina. Apesar da zircônia obter dureza

menor (1200 GPa), comparado a alumina (2000–2200 GPa)[8], ela apresenta o dobro de tenacidade e resistência à flexão[10]. A ZTA apresenta tenacidade de até 12 $MPam^{-1/2}$ e resistência à flexão de até 700 MPa[11].

Na ZTA, para que haja a transição de fases de tetragonal para monoclínico, a rigidez da matriz de alumina deve ser superada, e ela é superior à da zircônia. Por causa da diferença de elasticidade entre a matriz de alumina e as partículas de zircônia, as trincas se movem atrás das partículas de zircônia que estão menos rígidas, dissipando a energia da trinca, pois há a transformação da fase tetragonal para monoclínica. Com isso, há um aumento da tenacidade do material, conforme foi descrito por De Aza et al.[12].

Contudo, o aumento da tenacidade e resistência à flexão causado pela presença de zircônia, gera diminuição da dureza.

O compósito composto de alumina e zircônia mais usado é o BIOLOX® delta, da empresa CeramTec, mais de 1 milhão de componentes foram lançados no mercado mundial em 2010[13]. Ele apresenta matriz de alumina em que os grãos medem em média 4,5 μm, e uma segunda fase de grãos Y-TZP em que os grãos medem 0,3 μm, e a terceira fase composta por cristais em forma de plaquetas de aluminato de estrôncio que medem no máximo 5 μm.

Contém em sua formulação, 80% em volume de alumina, 17% em volume de dióxido de zircônia, 2% em volume de plaquetas de estrôncio aluminato e 1% em volume de óxido de crômio, este é adicionado para conferir a coloração rosa a peça.

3.5 Óxido de Magnésio (MgO)

O MgO tem coloração branca, que é ideal para a aplicação do mesmo como infraestrutura de próteses odontológicas, e é conhecido por retardar reações de presa rápida, ele é um cátion bivalente com baixa solubilidade em zircônia na temperatura de sinterização, formam cerâmicas em grãos tetragonais em uma matriz cúbica em alta temperatura. A atuação na alumina é evitar o crescimento anormal de grão que induz em uma redução da propriedade mecânica[14].

O MgO é usado como aditivo de sinterização para controlar o crescimento descontínuo de grãos deletérios e obter ótimos resultados em termos de densidade e tamanho de grão. Ele é usado como dopante que melhora a sinterização do material, pois promove a união das cerâmicas[15].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados serão apresentados como, as matérias-primas e o preparo das substâncias. E os métodos discutidos são a porosidade Arquimedes, a resistência à flexão biaxial e o módulo de Weilbull.

4.1 Matérias-Primas

a) Oxicloreto de zircônio IV octahidratado-($ZrOCl_2.8H_2O$, PA, ACS, Exôdo, Brasil), b) (Ácido nítrico, HNO_3, 65%-PA, Synth, Brasil), c) cloreto de alumínio [$Al(Cl)_3$] em álcool isopropílico (C_3H_8O, Quemis, PA, Brasil), d) hidróxido de amônio, NH4OH, Synth, PA, Brasil, e e) polivinil butiral-PVB; Butivar B-98, Sigma-Aldrich, EUA).

4.2 Preparação de Nanozircônia

A zircônia poderá ser obtida pelo método sol-gel com a mistura de 1 mol de agente precursor de zircônia, para um mol de agente catalizador ácido nítrico e mistura-se os componentes por 2 horas.

4.3 Preparação de Nanoalumina e Nanomagnésio

Prepara-se a nanoalumina pela dissolução de cloreto de alumínio em álcool isopropílico, e adiciona-se acetato de magnésio, após mistura por 30 minutos, adiciona-se o agente precipitante hidróxido de amônio e mistura-se os componentes por 2 horas.

4.4 Preparação de Nanocerâmica de Alumina Tenacificada com Zircônia

Após a preparação individual dos nanomateriais (itens 4.2 e 4.3) é feita a lavagem/filtração para a retirada de contaminantes, em seguida são misturados por 2 horas, na proporção de 21% em massa de nanozircônia (ZrO_2) e 78,3% em massa de nanoalumina (Al_2O_3) e 0,7% em massa de nanomagnésio.

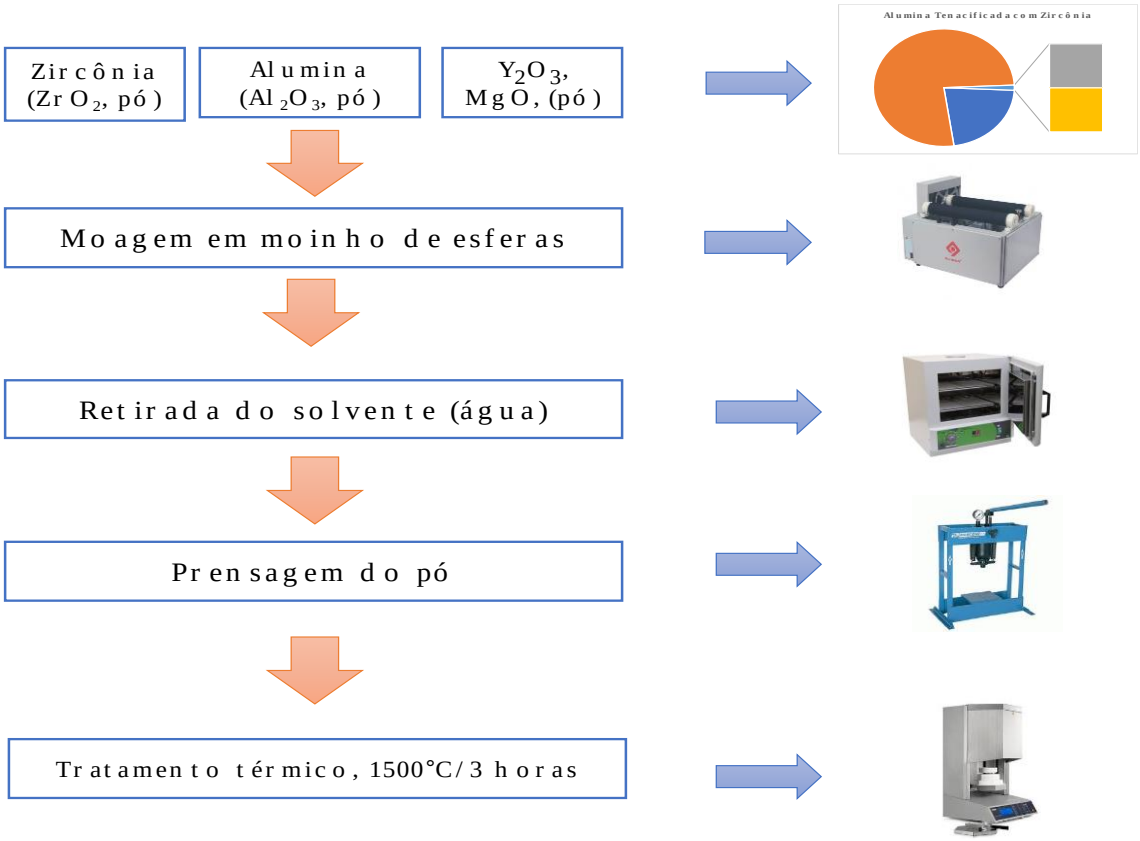
Esta mistura passa por etapa de secagem e tratamento térmico em 500°C/ 1h. A este pó é adicionado o álcool isopropílico e o polímero PVB que atuará como um agente ligante, conferindo plastificação e resistência para a peça a verde após a conformação.

A mistura contendo os nanomateriais e o polímero são secados com ar quente para a retirada parcial do solvente e uma secagem em estufa a 60°C por 12 horas para secagem completa.

A amostra na forma de pó contendo o polímero, deverá ser finamente desaglomerada em almofariz de porcelana e passado em peneiras de malha 200 mesh. O pó segue para a etapa de prensagem uniaxial para obter as dimensões com a forma de discos de 15 de diâmetro por 2 mm de espessura com pressão de 100 MPa e seguem para a etapa de tratamento térmico realizado em 1500°C/3 h.

A caracterização será feita por flexão biaxial, difratometria de raios X (DRX), porosidade Arquimedes e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 1 - Fluxograma do processo



Fonte: Elaboração própria.

4.5 Resistência à Flexão Biaxial

O ensaio para a determinação da resistência a flexão biaxial (ISO 6872:2015, 2015)(16). O dispositivo utilizado apresenta um apoio para as amostras contendo três

esferas (2,5 ± 2 mm de diâmetro), distribuídas numa circunferência de diâmetro de 11 ± 1 mm e posicionada a 120º. Com o dispositivo, a haste de teste deve estar perfeitamente alinhada com o centro da amostra. Os discos devem apresentar diâmetro de 12 ± 2 mm e espessura de 1,2 ± 0,2 mm. A carga foi aplicada centralmente no espécime por meio um pistão de ponta chata com um diâmetro de 1,4 ± 0,2 mm, a uma velocidade de 0,5 $mm.min^{-1}$. Para o cálculo do módulo de ruptura biaxial, em MPa utilizou-se a equação 1:

$$\sigma = -0{,}2387\, P \frac{(X-Y)}{b^2} \qquad (1)$$

Onde: σ é o módulo de ruptura biaxial (MPa), P é a carga total na fratura (N); b é espessura da amostra (mm). X e Y são valores calculados a partir das equações 2 e 3:

$$X = (1+\upsilon) ln(\frac{r_2}{r_3})^2 + [\frac{1-\upsilon}{2}](\frac{r_2}{r_3})^2 \qquad (2)$$

$$Y = (1+\upsilon)[1+ ln(\frac{r_1}{r_3})^2 + (1-\upsilon)(\frac{r_1}{r_3})^2 \qquad (3)$$

Onde: ν é valor do coeficiente de Poisson (se o valor não for conhecido será utilizado 0,25), r_1 é o raio do círculo de apoio (mm), r_2 é o raio da área de aplicação da carga e r_3 é o raio do corpo de prova.

4.6 Porosidade Arquimedes

Ao iniciar, a amostra deve estar completamente seca (sugestão: 24 h a 110ºC) e com a temperatura equalizada. Ao colocar a amostra cerâmica seca no prato da balança, obtêm-se o parâmetro *massa seca* (M_S) que pode ser descrito pela soma das massas dos componentes da amostra:

$$M_S = M_{Sólido} + M_{PF} + M_{PA} \qquad (4)$$

Onde: $M_{Sólido}$ é a massa da parte sólida da amostra, M_{PF} é a massa dos poros fechados e M_{PA} a massa dos poros abertos. A massa de poros (M_P) equivale à massa do fluido que preenche os poros (ar, neste caso). Supondo que os valores de M_{PF} e M_{PA} sejam muito pequenos em comparação com o de $M_{Sólido}$ (M_{PF} = 0 e M_{PA} = 0), vem que

$$\boxed{M_S = M_{Sólido}} \qquad (5)$$

Em seguida, a amostra cerâmica é colocada em um líquido chamado *fluido de imersão*, para que ele preencha todos os poros abertos da amostra. Após o tempo de saturação (24 horas), a amostra é retirada e sua massa imersa (M_I) é registrada com a ajuda de um porta-amostra colocado dentro do fluido de imersão.

De posse das massas seca (M_s), úmida (M_u) e imersa (M_I) é possível calcular a densidade aparente (Equação 6) a densidade relativa (Equação 7) e a porosidade total (Equação 8).

$$DA = \frac{M_S}{\left(\frac{M_U - M_I}{\rho_F}\right)} \qquad (6)$$

$$\boxed{DR(\%) = \frac{DA \text{ ou } DAG}{\rho_{Sólido}}} \qquad (7)$$

$$\boxed{PT(\%) = 100\% \times \left[1 - \left(\frac{DA}{\rho_S}\right)\right]} \qquad (8)$$

4.7 Modulo de Weibull (m)

Para a possibilidade de utilização da estatística de Weibull deverá ser realizado o ensaio mecânico em ao menos 15 amostra e idealmente em 30 amostras, assim será possível calcular o módulo de Weibull que é estimado a partir de dados da resistência à tração por compressão diametral e em seguida os resultados são classificados estatisticamente. Começando pela classificação de dados de resistência de um lote de amostras em ordem crescente e atribuir a cada amostra uma probabilidade de falha (P_f) conforme a Equação 9, baseada nesta classificação.

$$P_f = \frac{i-0,5}{N} \qquad (9)$$

Onde: *i* é o 1°, 2°, 3° … i^n; N é o número de amostras do lote e P_f é a probabilidade de falha.

Transformar as variáveis P_f e σ em lnln [1/(1-P_f)] e lnσ, respectivamente. Este é o logaritmo natural duplo de 1/(1-P_f) e o logaritmo natural de σ. Construir um gráfico com lnln [1/(1-P_f)] na ordenada (eixo Y) e lnσ correspondente na abscissa (eixo X). Calcular o ajuste da regressão linear para a linha reta, ou seja, $Y = mx$ + constante.

Convém que a regressão seja feita de modo que o quadrado dos desvios verticais dos pontos dos dados a partir da linha seja minimizado. Em outras palavras, regredir a função de duplo log das probabilidades sobre o log da tensão.

O módulo de *Weibull* (*m*) é igual à inclinação do ajuste da regressão linear (isto é, *m*). Diversos estudos com materiais cerâmicos, incluindo vidros, dependem fortemente do processamento, inclusões e do grau de acabamento superficial, tipicamente apresentam $3 < m < 15$, e isto representa que um material com $m = 15$,

apresenta menor variabilidade dos resultados mecânicos quando comparado com um material com m = 3. Materiais cerâmicos utilizados em Odontologia normalmente apresentam módulo de *Weibull* (*m*) na faixa de 10[17], portanto, ao obter valor de *m* para esta nova composição será possível obter um material com confiabilidade para ser utilizado em aplicações em Odontologia.

O módulo de *Weibull* (*m*) pode ser calculado pelo método da regressão linear da equação 6.

$$ln.\ln\left(\frac{1}{1-Pf}\right) = m.\,ln\sigma - mln\,\sigma_0 \qquad (6)$$

Onde: P_f é a probabilidade de falha, σ é a tensão aplicada, σ_0 é a resistência característica (geralmente considerada a resistência média) e *m* é o módulo de *Weibull* podendo variar de zero até infinito.

A função distribuição de *Weibull* está relacionada com a probabilidade de falha (P_f) ou de sobrevivência, de um volume (V) ou de uma área, sendo necessário saber o módulo de *Weibull* (*m*) e a resistência característica de *Weibull* (σ_0) sendo esta a resistência observada quando a probabilidade de falha é de 63,2%[16] para uma amostra e uma configuração de carregamentos particulares, a expressão pode ser vista pela equação 7.

$$P_S = 1 - P_f = \exp[-\int_V \left(\frac{(\sigma-\sigma_{min})}{\sigma_0}\right)^m dV] \qquad (7)$$

5 RESULTADOS

A Tabela 1 demonstra os resultados obtidos pelo ensaio de resistência à flexão biaxial em máquina de ensaio mecânico EMIC DL 2000, (EMIC-INSTRON, São José do Pinhais, Brasil) utilizando célula de carga de 2kN com velocidade de ensaio de 0,5 $mm.min^{-1}$.

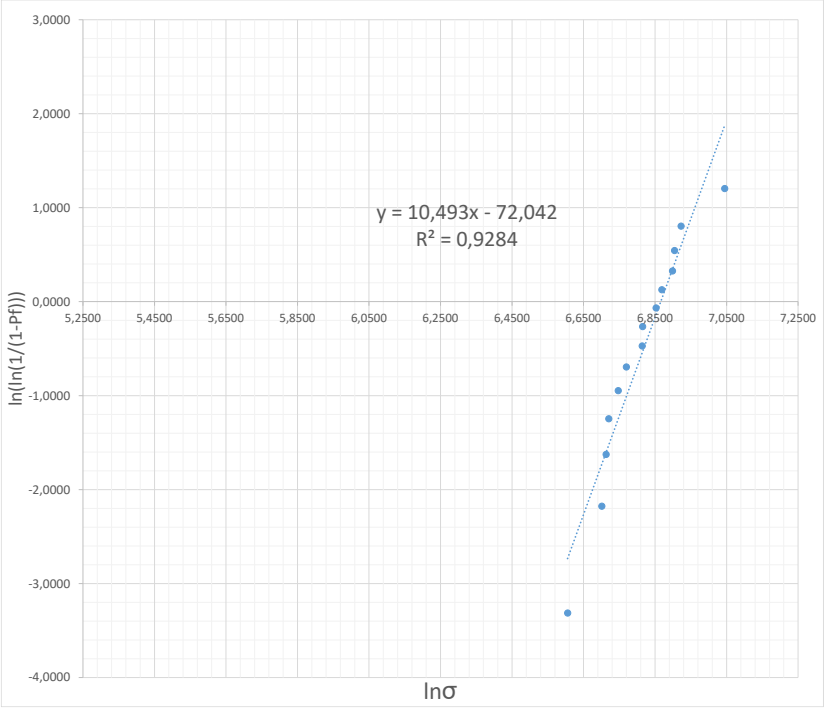
Tabela 1 - Resistência à flexão biaxial 2 da alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio

Corpos de prova	F (N)	Poisson (Teórico)	r1	r2	r3	b	X	Y	Tensão de ruptura biaxial (MPa)
1	595,49	0,25	5,50		6,07	1,08	-5,40	1,77	868,14
2	539,00	0,25	5,50		6,07	1,01	-5,40	1,77	898,10
3	512,15	0,25	5,50		6,09	1,06	-5,40	1,76	779,51
4	553,79	0,25	5,50		6,03	0,99	-5,38	1,80	961,58
5	588,28	0,25	5,50		6,08	1,05	-5,40	1,77	918,61
6	568,97	0,25	5,50		6,08	1,01	-5,40	1,76	960,24
7	621,74	0,25	5,50		6,06	1,00	-5,39	1,78	1071,28
8	463,99	0,25	5,50	0,7000	6,05	0,81	-5,39	1,79	1210,84
9	555,78	0,25	5,50		6,04	1,05	-5,38	1,79	857,92
10	592,68	0,25	5,50		6,07	1,08	-5,40	1,77	874,83
11	582,71	0,25	5,50		6,03	1,00	-5,38	1,80	998,59
12	602,50	0,25	5,50		6,04	0,99	-5,38	1,80	1046,04
13	647,92	0,25	5,50		6,06	1,03	-5,39	1,78	1052,04
14	620,37	0,25	5,50		6,04	1,02	-5,38	1,79	1014,66
15	620,00	0,25	5,50		6,06	1,07	-5,39	1,78	927,09
r1 = raio do círculo de suporte (mm); r2 = raio da área da carga (mm); r3 = raio da amostra (mm)									
b = espessura da amostra na origem da fratura (mm)									

Fonte: Elaboração própria.

A tabela 2 demonstra o módulo de Weibull da alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio, e o resultado obtido foi de 0,9284.

Tabela 2 – Módulo de Weibull da alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio



Fonte: Elaboração própria.

A tabela 3 demonstra o resultado dos testes de porosidade arquimedes da alumina tenacificada com zircônia e dopada com óxido de magnésio.

Tabela 3 - Resultados da porosidade arquimedes dos corpos de prova da composição ZTA dopada com óxido de magnésio

Amostra	Média da Espessura (mm) (1)	Média do Diâmetro (mm) (1)	Massa (g)	Volume (mm^3)	Densidade aparente geométrica ($g.cm^{-3}$)	Densidade téorica (2) ($g.cm^{-3}$)	Porosidade Total Geométrica (PTG)
1	1,08	12,14	0,5156	0,1255	4,1095	4,2467	3,23
2	1,01	12,14	0,4654	0,1174	3,9656	4,2467	6,62
3	1,06	12,17	0,4707	0,1233	3,8174	4,2467	10,11
4	0,99	12,07	0,4606	0,1136	4,0548	4,2467	4,52
5	1,05	12,15	0,4642	0,1214	3,8231	4,2467	9,97
6	1,01	12,17	0,4650	0,1170	3,9731	4,2467	6,44
7	1,00	12,12	0,4685	0,1150	4,0722	4,2467	4,11
8	0,81	12,10	0,3653	0,0932	3,9198	4,2467	7,70
9	1,05	12,09	0,4644	0,1209	3,8426	4,2467	9,52
10	1,08	12,14	0,4719	0,1246	3,7865	4,2467	10,84
11	1,00	12,05	0,4683	0,1141	4,1041	4,2467	3,36
12	0,99	12,07	0,4778	0,1137	4,2015	4,2467	1,06
13	1,03	12,13	0,4742	0,1186	3,9991	4,2467	5,83
14	1,02	12,08	0,4808	0,1173	4,0972	4,2467	3,52
15	1,07	12,11	0,4950	0,1232	4,0165	4,2467	5,42

(1) n = 3 medidas usando paquímetro digital Mitutoyo 150 mm com resolução de 0,01 mm.

(2) A densidade teórica pode ser calculada pela seguinte relação:

$$\rho_{ZTA:MgO} = \Phi_{alumina} \times \rho_{alumina} + \Phi_{zircônia} \times \rho_{zircônia} + \Phi_{óxido\ de\ estrôncio} \times \rho_{óxido\ de\ estrôncio} + \Phi_{óxido\ de\ magnésio} \times \rho_{óxido\ de\ magnésio}$$

Onde: $\Phi_{alumina}$ = 76,1%; $\Phi_{zircônia}$ = 22,5 %; $\Phi_{óxido\ de\ estrôncio}$ = 0,7%; $\Phi_{óxido\ de\ magnésio}$ = 0,70%

$\rho_{zircônia}$ = 6,05 $g.cm^{-3}$; $\rho_{alumina}$ = 3,97 $g.cm^{-3}$; $\rho_{óxido\ de\ estrôncio}$ = 4,70 $g.cm^{-3}$; $\rho_{óxido\ de\ magnésio}$ = 3,58 $g.cm^{-3}$

Fonte: Elaboração própria.

6 DISCUSSÃO

A ZTA sintetizada neste projeto apresentou um módulo de Weibull de 10,43 onde para materiais cerâmicos é considerado um bom resultado, melhor do que o apresentado na pesquisa de Teixeira[18] que obteve m=11. Apresentou também porosidade total geométrica entre 3 até 10%, indicando que o aditivo a base de óxido de magnésio foi eficiente para controlar o crescimento do tamanho de grão da alumina e auxiliou no processo de sinterização comprovado em alguns corpos de prova com baixa porosidade total geométrica e pela microestrutura da superfície. A resistência a flexão biaxial do material ficou na média com 965 MPa, indicando a sua excelente resistência em flexão, o estudo de Teixeira[18] obteve 685 MPa, portanto, sendo um número superior.

7 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o material apresentou excelente resistência à flexão biaxial, baixa porosidade total geométrica e a distribuição da zircônia na alumina foi justamente no ponto de maior fragilidade que é o contorno de grão, com isso houve ganho frente a energia de fratura do material. Além disso, o óxido de magnésio forneceu a coloração branca ao material, portanto, ele pode ser aplicado na odontologia como infraestrutura em próteses dentárias.

REFERÊNCIAS*

1. Piconi C, Maccauro G, Muratori F, Brach Del Prever E. Alumina and zirconia ceramics in joint replacements. J Appl Biomater Biomech. 2003; 1(1): 19–32.
2. Sandhaus S. Bone implants and drills and taps for bone surgery. British patent. 1967; 1(83): 769.
3. Boutin P, Christel P, Dorlot J -M, Meunier A, de Roquancourt A, Blanquaert D et al. The use of dense alumina–alumina ceramic combination in total hip replacement. J Biomed Mater Res. 1988; 22(12): 1203-32.
4. RK R, Jr BE, HB S, WR M. Soft tissue sarcoma associated with aluminum oxide ceramic total hip arthroplasty: a case report. Clin Orthop Relat Res. 1988; 216: 207–12.
5. Griss P, von Andrian-Werburg H, Krempien B, Heimke G. Biological activity and histocompatibility of dense Al2O3/MgO ceramic implants in rats. J Biomed Mater Res. 1973; 7(3): 453–62.
6. Helmer J, Driskell T. Research on bioceramics: symposium on use of ceramics as surgical implants. South Carolina: Clemson University; 1969.
7. Christel P, Meunier A, Dorlot J -M, Crolet J -M, Witvoet J, Sedel L et al. Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopedic surgery. Ann N Y Acad Sci. 1988; 523(1): 234-56.
8. Ducheyne P, Healy KE, Grainger DW, Hutmacher DW, Kirkpatrick CJ. Comprehensive biomaterials. Amsderdam: Elsevier; 2011. v.1.
9. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials. 1999; 20(1): 1–25.
10. Piconi C, Burger W, Richter HG, Cittadini A, Maccauro G, Covacci V et al. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements. In: Biomaterials. 1998; 19(16): 1489-94.
11. He C, Wang YS, Wallace JS, Hsu SM. Effect of microstructure on the wear transition of zirconia-toughened alumina. Wear. 1993;162–164(Part a): 314-21.
12. De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. Key Eng Mater. 2002; 23(3); 937-45.
13. Cui X, Lee VA, Raphael Y, Wiler JA, Hetke JF, Anderson DJ et al. Surface modification of neural recording electrodes with conducting polymer/biomolecule blends. J Biomed Mater Res. 2001; 56(2): 261-72.
14. Bae IJ, Baik S. Abnormal grain growth of alumina. J Am Ceram Soc. 1997; 80(5): 1149–56.

* De acordo com o Guia de Trabalhos Acadêmicos da FOAr, adaptado das Normas Vancouver. Disponível no site da Biblioteca: http://www.foar.unesp.br/Home/Biblioteca/guia-de-normalizacao-atualizado.pdf

15. Garvie RC, Urbani C, Kennedy DR, McNeuer JC. Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics. J Mater Sci. 1984;19(10): 3224-8.

16. ISO 6872:2015. Dentistry - ceramic materials. Geneva: ISO; 2015.

17. Guazzato M, Albakry M, Swain MV, Ironside J. Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia. Int J Prosthodont. 2002; 15(4): 339–46.

18. Teixeira L, Santos C, Daguano J, Koizumi M, Elias C. Sintering and mechanical properties of the Y-TZP/AL2O3 composites. Cerâmica. 2007; 53 (327), 227-33.

ANEXO A – CERTIFICADO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA COM BOLSA PIBIC

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Certificado

Certifico que **Nathalia Tiem Novo**, portador do CPF número 410.941.838-06, realizou iniciação cientifica na Modalidade **Bolsa PIBIC Reitoria**, no período de 01/09/2020 a 31/08/2021, na Unesp, Faculdade de Odontologia de Araraquara, sob a supervisão Professor(a) Luis Geraldo Vaz, ao desenvolver o projeto intitulado **"Efeito da dopagem de óxido de nióbio em uma zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria."**

São Paulo, 14/03/2022

Edson Cocchieri Botelho
Pró-Reitor de Pesquisa
Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquisa Filho"