

O COMPÓSITO ZrO_2 - Al_2O_3 PARA APLICAÇÃO COMO IMPLANTE ODONTOLÓGICO ¹

Juliana Kelmy Macário de Faria Daguano ²

Luis Henrique Perdão Teixeira ³

Claudinei dos Santos ⁴

Manuela Harue Koizumi ⁵

Carlos Nelson Elias ⁶

Resumo

No presente trabalho foi estudada a influência da temperatura e do tempo das condições de sinterização no desenvolvimento microestrutural de compósitos cerâmicos à base de ZrO_2 - Al_2O_3 , visando a viabilidade da aplicação deste material como componente de sistemas de implantes. Compósitos de ZrO_2 com adições de 20% de Al_2O_3 foram misturados/moídos, compactados e, em seguida, sinterizados em temperaturas distintas, variando em 1500 e 1600°C. Em cada temperatura, os patamares de sinterização, foram variados de 0 a 480 minutos. Os corpos sinterizados foram caracterizados quanto às fases presentes, microestrutura, densidade relativa, além de dureza e tenacidade à fratura. Realizou-se também testes de avaliação biológica preliminares, sendo estes testes de citotoxicidade baseados em cultura celular de mamíferos. Os valores de dureza e tenacidade não foram muito influenciados quanto à temperatura e ao tempo de sinterização, e essas propriedades mecânicas demonstraram bons resultados para o estudo realizado. A avaliação biológica demonstrou que os materiais obtidos são biocompatíveis, devido ao crescimento celular apresentado durante o teste citotológico, em todas as condições de tempo e temperatura utilizadas. Portanto, esse compósito cerâmico pode ser caracterizado como um biomaterial, adequado para a aplicação em implantes.

Palavras-chave: Biocerâmicas, Sinterização; Propriedades mecânicas.

ZrO_2 - Al_2O_3 COMPOSITES FOR IMPLANTATIONS

Abstract

In the present work the influence of the temperature and sintering time on the microstructural development of ZrO_2 - Al_2O_3 ceramic composite was studied, aiming at the viability of the application of this material as component of Implantation systems. Tetragonal ZrO_2 (Y-TZP) with additions of 20% of Al_2O_3 had been mixed, pressed and sintered at 1500 and 1600°C. In each temperature, the isothermal sintering time had been varied of 0 the 480 minutes. Sintered samples had been characterized by crystalline phases, microstructure, relative density, beyond hardness and fracture toughness. Furthermore, preliminary tests of biological evaluation (Cytotoxicity) were performed. The values of hardness and fracture toughness had not been significantly influenced by temperature and sintering time, and these mechanical properties had demonstrated good results for the carried through study. The biological evaluation demonstrated that these bioceramics are biocompatible, had to the presented cellular growth during the citotoxic test, in all the sintering conditions used. Therefore, this ceramic composite can be characterized as a biomaterial, adjusted for the application in implantations.

Key words: Bioceramics; Sintering; Mechanical properties.

¹ *Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ*

² Aluna de iniciação científica do Departamento de Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

³ Aluno de iniciação científica do Departamento de Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

⁴ Professor do Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

⁵ Aluna de iniciação científica do Departamento de Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia Química de Lorena – DEMAR-FAENQUIL

⁶ Professor do Departamento de Ciência dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia – IME

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais biocompatíveis tem estado em alta no campo de pesquisas. Isso devido ao importante papel que estes materiais representam perante as modernas tecnologias de implantes, atualmente desenvolvidas. Dentre os diversos ramos de novos materiais, um que vem se sobressaindo é o de cerâmicas avançadas, principalmente as que visam implantes odontológicos.⁽¹⁾

A tendência objetivada nas técnicas de cerâmica dental vem sendo a eliminação da infraestrutura metálica das restaurações, já que as cerâmicas apresentam uma melhor estética. Nesse contexto, cerâmicas que apresentem maior tenacidade à fratura, minimizando sua fragilidade, uma boa biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, são potenciais substitutos aos materiais metálicos convencionalmente utilizados. Dentre os novos materiais utilizados para alcançar essas propriedades, cerâmicas a base de alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2) se destacam, já que apresentam essa combinação de propriedades requeridas.⁽²⁻⁴⁾

Cerâmicas a base de zircônia pura apresentam como fase cristalina a condições ambientes, a fase monoclinica. Em temperaturas entre 1170 e 2370°C, encontra-se a fase tetragonal, uma fase intermediária que pode ter sua retração controlada através do uso de estabilizantes intersticiais, como por exemplo a ítria (Y_2O_3).^(4,5) A zircônia tetragonal estabilizada exibe excelentes propriedades mecânicas, sendo estas, boa resistência mecânica e tenacidade à fratura. A introdução da alumina nessa composição é interessante, pois proporciona à composição uma alta dureza, boa biocompatibilidade e resistência ao desgaste.

O desenvolvimento deste trabalho tem por objetivo apresentar uma rota de fabricação dos materiais cerâmicos que visam sua aplicação em sistemas de implantes. E também, o estudo preliminar das propriedades físicas, químicas e biológicas do composto $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, através de análises como densidade relativa à verde, densificação, fases cristalinas presentes, microestrutura, dureza, tenacidade a fratura e citotoxicidade.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Processamento

Utilizando-se como matérias-primas Zircônia (ZrO_2) tetragonal estabilizada com ítria (3%mol) TZ3YSB, adquirida da Tosoh-Japan e alumina (Al_2O_3), tipo SG-1000 da Almatiss (grupo Alcoa), foi preparada uma composição com o percentual de adição de alumina na zircônia, em 20% em peso nas misturas.

Os pós foram misturados em moinho de atrito em meio a álcool isopropílico e agitadas, a 1000 rpm por 4 horas. Durante a moagem, foram utilizados bolas de zircônia sinterizada. Após a moagem, foi efetuada a secagem dessas misturas, em estufa a 80°C, por 12h. Os pós foram em seguida, desaglomerados e foram confeccionados corpos à verde utilizando matrizes cilíndricas com diâmetro de 20mm, por prensagem uniaxial a frio sob pressão de 80 MPa, por 30s.

As amostras foram sinterizadas em temperaturas de 1500°C e 1600°C e tempo de patamar variando entre 0, 120, 360 e 480 para toda a composição. As taxas de aquecimento variaram em função da temperatura alcançada, que foram, 10°C/min até 1100°C, 5°C/min até 1400°C e 3°C/min até a temperatura final. A taxa de resfriamento foi de 5°C/min até 1400°C e de 3°C/min até 1100°C, com o resfriamento feito de forma automática pelo forno.

2.2 Caracterizações

Após compactação das amostras, estas foram caracterizadas quanto à sua densidade relativa à verde. Já as amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto a sua densificação, sendo o cálculo realizado através do método de imersão proposto por Arquimedes.

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ com varredura entre 20° e 80° , com passo de $0,05^\circ$ e velocidade de 2s / ponto de contagem.

As amostras sinterizadas foram analisadas quanto a sua microestrutura, através de microscopia eletrônica de varredura, MEV. As amostras foram lixadas, polidas e sofreram ataque térmico (1300°C por 15 minutos) para revelação dos contornos de grão.

Para determinação das propriedades mecânicas foi utilizado o método de indentação Vickers. Por razões estatísticas, foram realizadas 21 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras polidas, utilizando-se uma carga de 2000 gf aplicada durante dez segundos. Após a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da dureza Vickers do material (HV). A tenacidade à fratura foi calculada a partir dos resultados de dureza obtidos, medindo-se o comprimento de trinca em cada vértice das indentações piramidais. Foi calculado o comprimento médio de trinca para cada uma das 21 indentações para obtenção da tenacidade média das amostras (K_{IC}).

2.3 Testes de Avaliação Biológica

Os testes de avaliação biológica “in vitro” foram realizados segundo as normas de procedimentos metodológicos ISO 10993-5.⁽⁶⁾ No teste de citotoxicidade utilizam-se extratos dos materiais a serem testados em contato com uma cultura de células de mamíferos, em micropalcos para cultura celular, e a avaliação da citotoxicidade foi realizada utilizando-se o método de incorporação do corante vital vermelho neutro.⁽⁷⁻⁹⁾

Após preparo de cada extrato e devida aplicação sobre a placa, esta foi então mantida em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO_2 por 24h. Decorrido este período os meios foram trocados por Meio-uso fresco contendo $50\mu\text{g}$ do corante vermelho neutro/mL e a placa foi incubada por 3h para a incorporação do corante. Após esta etapa a placa foi lavada duas vezes com PBS e uma vez com a solução de lavagem e em seguida cada poço recebeu $200\mu\text{L}$ da solução de extração. A placa, após ser agitada por 10 min foi levada para leitura de densidade óptica num leitor de ELISA em 540nm.

Detalhes maiores das etapas do procedimento experimental podem ser encontradas em trabalho anterior.⁽¹⁰⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterizações após Compactação das Misturas $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os valores médios de densidade relativa à verde foram de 46,7% contra 43% das amostras de zircônia pura.

Esses resultados são importantes para discutir os resultados de densificação após sinterização. De uma forma geral, quanto maior a densidade relativa à verde, maior o número de contatos entre as partículas. Assim, a sinterização por fase sólida é facilitada.^(11,12)

3.2 Densificação

A Figura 1 apresenta os resultados de densidade relativa em função da temperatura e do tempo de sinterização.

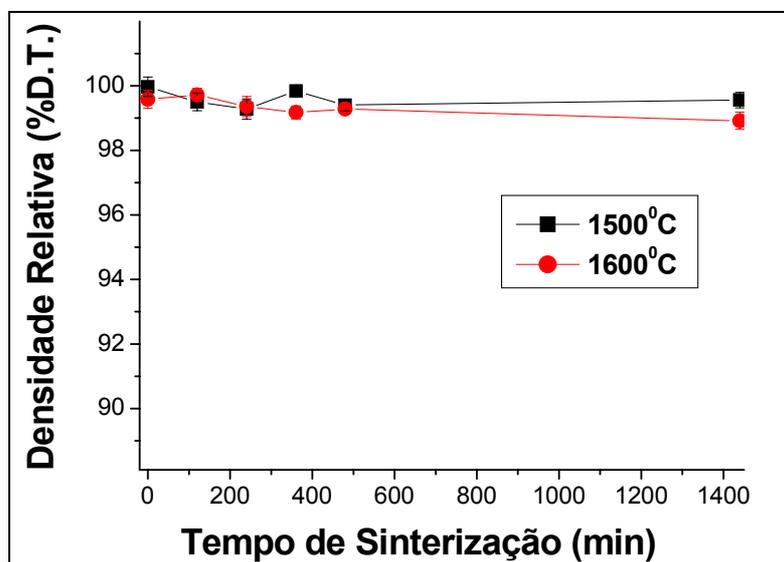


Figura 1. Influência da temperatura de sinterização e do tempo de isoterma, na densificação dos compósitos $ZrO_2-Al_2O_3$ 80:20.

Observa-se que não há influência considerável do tempo de sinterização na densificação, haja visto que todas as condições de sinterização apresentaram resultados de densidade relativa acima de 99%, o que favorece as propriedades mecânicas desse material.

As amostras após sinterização apresentaram as seguintes características, citadas na Tabela 1:

Tabela 1. Resultados da sinterização de amostras cerâmicas da composição 80:20.

Composição	Retração Linear (%)	Retração Volumétrica (%)	Perda de Massa (%)
$ZrO_2-Al_2O_3$	$22,20 \pm 0,9$	$52,4 \pm 0,5$	$2,92 \pm 0,22$

Os valores de retração linear e perda de massa não alteraram significativamente, em função da temperatura de sinterização. Esses parâmetros estão sendo utilizados na confecção de matrizes de compactação para fabricação de pilares cerâmicos, visando prever as reduções do material após a sinterização em condições idênticas de sinterização.

3.2.1 Fases cristalinas

A Figura 2, apresenta os difratogramas de raios X, de amostras 80:20 sinterizadas em diferentes condições.

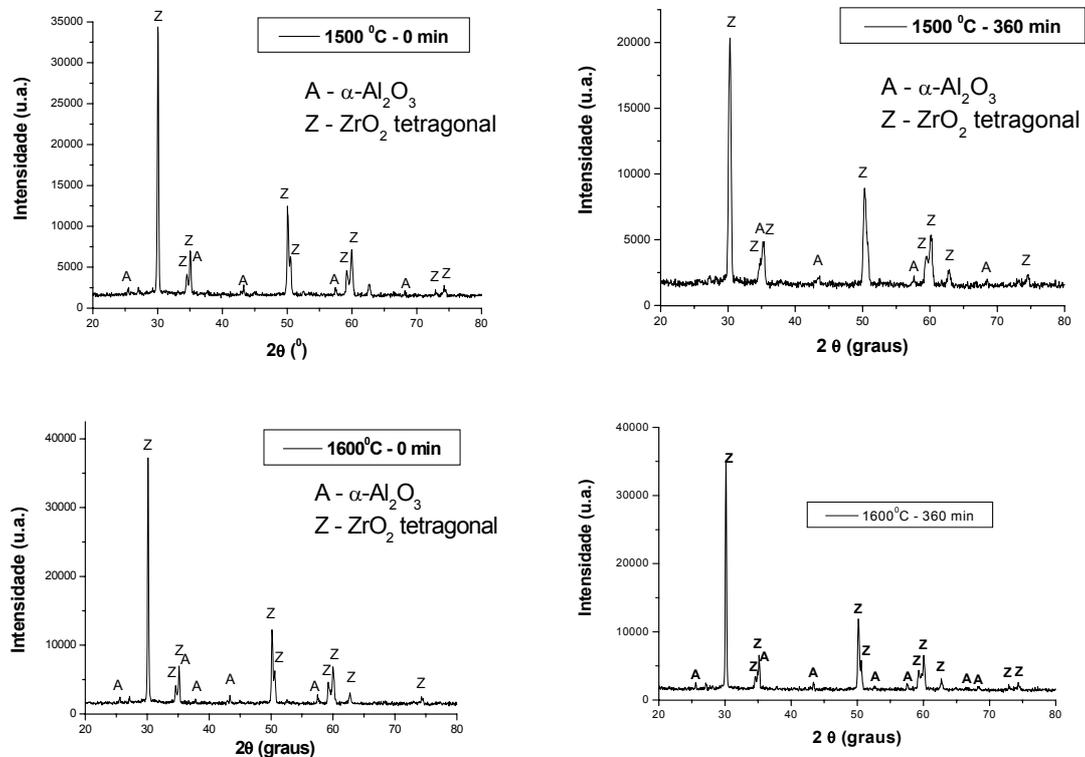


Figura 2. Difratogramas de raios X da mistura 80:20, sinterizado a 1500°C e 1600°C, com 0 e 360 minutos de isoterma.

As amostras sinterizadas em diferentes condições de temperatura e tempo apresentaram apenas as fases Al₂O₃ e ZrO₂ Tetragonal, independente das condições utilizadas, indicando que o tempo e a temperatura de sinterização não influenciam nas transformações de fases desse material. É observado que não há presença da fase zircônia monoclinica nos difratogramas apresentados, significando que as amostras permitiram total transformação da fase residual monoclinica de zircônia em fase tetragonal, o que notadamente melhora as propriedades mecânicas do material.⁽⁴⁾

3.2.2 Microestrutura

A Figura 3.(a,b,c), apresenta microestruturas características dos compósitos sinterizados a 1600 °C, em diferentes tempos de sinterização.

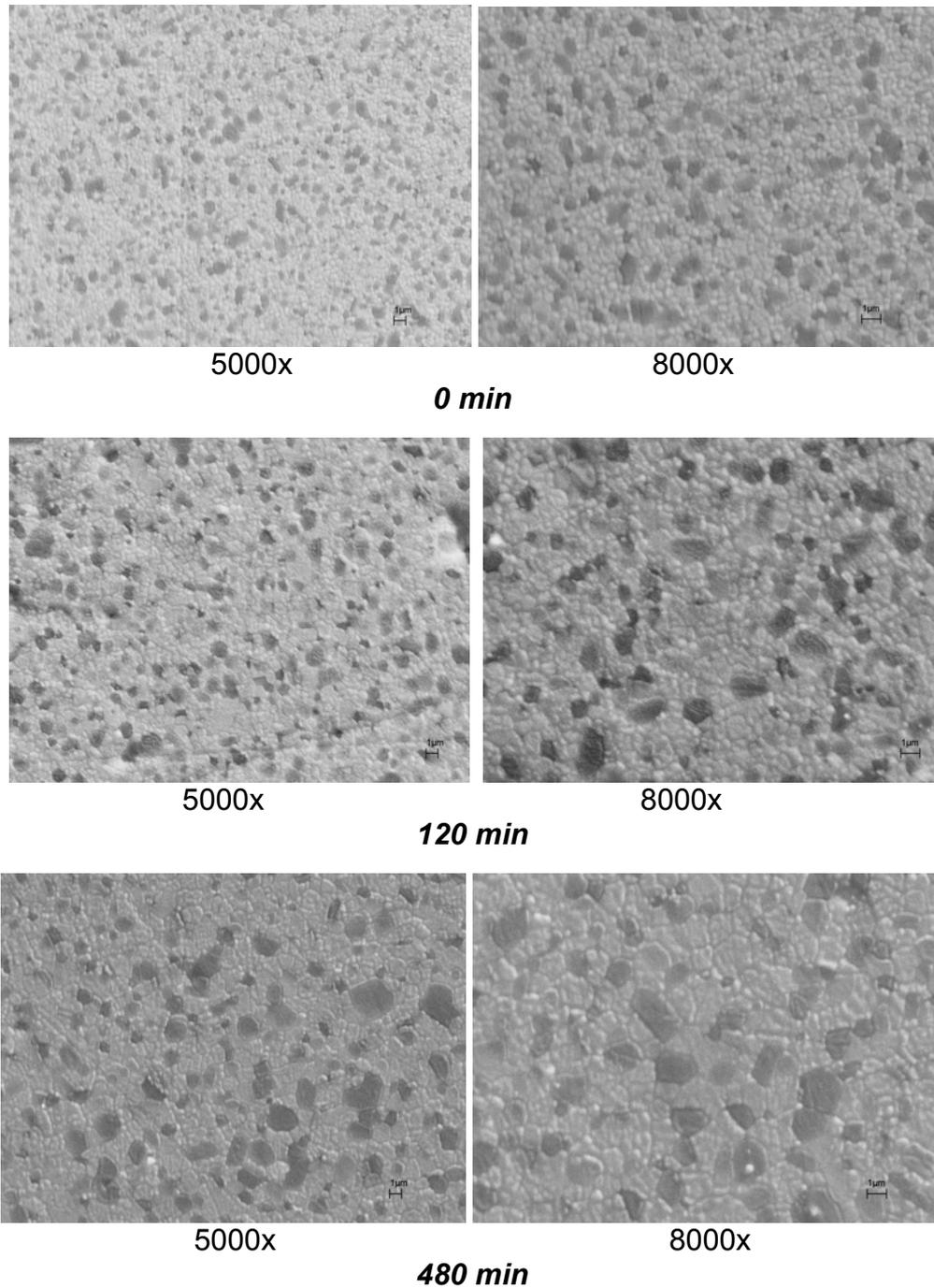


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura de amostras sinterizadas a 1600°C, com patamares em 0 (a), 120 (b) e 480 minutos (c).

Um aumento do tamanho de grão em função do tempo utilizado é bem observado para ambas as fases. Este crescimento é interessante até um certo ponto, pois o aumento médio do crescimento de grão gera uma conseqüente redução dos números de contorno de grão, e portanto, uma redução na tenacidade à fratura, pois a trinca possui preferencialmente crescimento intergranular.

Os resultados da Dureza Vickers e tenacidade à fratura, em função do tempo e da temperatura de sinterização, são apresentados respectivamente nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Resultados de microdureza das amostras sinterizadas.

Tempo de sinterização (min)	1500 °C		1600 °C	
	Dureza (HV)	Desvio Padrão	Dureza (HV)	Desvio Padrão
0	1437,9	7,6	1481	16,5
120	1509,1	9,4	1519,8	7
360	1453,6	20,2	1484,5	15,6
480	1345,4	15,2	1410,8	10,5

Tabela 3. Resultados de tenacidade à fratura das amostras sinterizadas.

Tempo de sinterização (min)	1500 °C		1600 °C	
	K_{IC}	Desvio Padrão	K_{IC}	Desvio Padrão
0	7,00	0,2	7,31	0,5
120	7,82	0,3	8,02	0,3
360	7,01	0,2	8,01	0,2
480	6,42	0,3	6,86	0,1

Como foi visto anteriormente, independente do tempo e da temperatura utilizada, os níveis de densificação foram sempre superiores a 99%, além disso, esses parâmetros influenciaram a dureza e tenacidade do material, da seguinte forma: com o aumento dos tempos de sinterização e conseqüente aumento do tamanho dos grãos e redução do número de grãos por uma mesma unidade de área, observa-se uma leve redução dos valores de dureza e tenacidade à fratura dos materiais. Essa redução na tenacidade é resultado do menor caminho para propagação das trincas que, preferencialmente, percorrem os contornos de grão.

3.3 Avaliação Biológica

Para a avaliação citotoxicológica, foi calculada a média das leituras de densidade óptica de cada diluição e feita a comparação com a média do controle de células, obtendo-se a porcentagem de sobrevivência das células em cada diluição. Projetando-se em gráfico a porcentagem de sobrevivência em função da diluição do extrato obteve-se uma curva, da qual pode-se encontrar o índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) do material. $IC_{50\%}$ significa a concentração do extrato que lesa ou mata 50% da população celular no ensaio de citotoxicidade.

Na Figura 4, mostra-se o resultado dos testes de citotoxicidade obtido para amostras de zircônia-alumina sinterizadas em temperaturas diferentes.

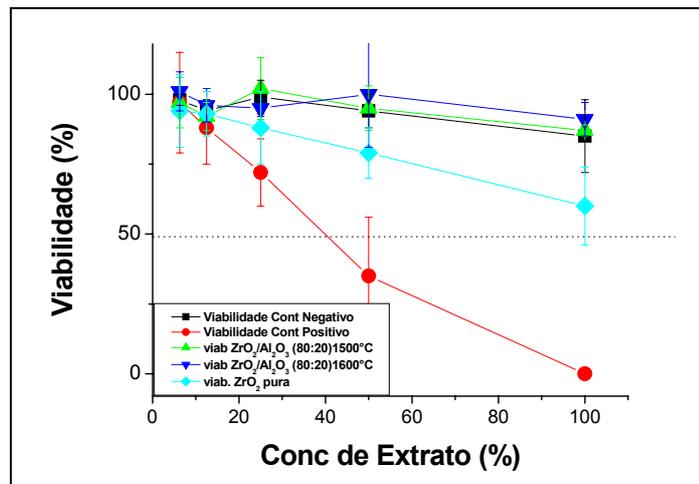


Figura 4. Gráfico da análise da citotoxicidade do ZrO₂-Al₂O₃

Essa análise mostrou um ótimo resultado, pois a viabilidade (%) a partir de 80% corresponde a uma ótima biocompatibilidade do material, e a amostra apresentou viabilidade em torno de 90%. Além disso, percebe-se também que não há diferença significativa na biocompatibilidade para materiais sinterizados em diferentes temperaturas.

4 CONCLUSÕES

Visando o uso do material estudado para aplicações como implantes odontológicos, pôde-se concluir que as amostras sinterizadas e posteriormente analisadas, apresentam propriedades interessantes como alta densidade relativa (baixo nível de porosidade) e boa resistência mecânica. Verificou-se que a temperatura de sinterização não influi muito nos resultados de densidade relativa e propriedades mecânicas (HV e K_{IC}). Em contrapartida, o aumento do tempo gera redução dessas propriedades, devido ao aumento do tamanho médio de grão (TMG).

Com relação aos testes de citotoxicidade, foram obtidos ótimos resultados, mostrando que o material em estudo apresenta grande tendência a ser um material biocompatível. Este fato é muito importante já que busca-se um material para posterior aplicação em próteses dentárias. Ainda sobre a avaliação biológica, constatou-se que o tempo de sinterização (1500°C ou 1600°C) não apresentou interferência significativa nos resultados, sendo assim, o material possui ótimas características biológicas em qualquer uma dessas condições.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao IPEN e à FAPESP (proc. 04/04386-1 e 05/51485-8), pelo apoio e incentivo à realização do trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 ANUSAVICE, K. J., **Phillips, materiais dentários**, 645 p., 11ª ed., 2005
- 2 HENCH, L.L., **Bioceramics**, J Am Ceram Soc. 1998; 81(7): 1705-1728.
- 3 HENCH, L.L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramic**. Singapura: World Scientific, 1993. Cap 1, p.1-23. (Advanced Series in Ceramics, 1).
- 4 STEVENS, R., **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
- 5 PICONI, C., BURGER, W., RICHTER, H.G. et al. **Y-TZP ceramics for artificial joint replacements**. Biomaterials, 19, p. 1489-1494, 1998
- 6 ISO document 10993-5, 1992 Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods.
- 7 WILLIAMS, D. F. **Biofuncionalidade and biocompatibilidade**. Medical and Dental Materials. New York: VCH, 1992.
- 8 BLACK, J. **Biological performance of materials fundamentals of biocompatibilidade**. New York: Marcel Dekker, 1992.
- 9 LEITÃO, E.; BARBOSA, M. A.; GROOT, K. **In vitro testing of surface-modified biomaterials**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 9, p. 543-548, 1998.
- 10 SANTOS, C., RIBEIRO, S., DAGUANO, J.K.M.F., ROGERO, S.O., STRECKER, K., SILVA, C.R.M. **Development and cytotoxicity evaluation in SiAlONs ceramics**. Mat. Sci. Eng. C, 2006, in press.)
- 11 GERMAN, R.M. **Sintering Theory and Practice**, John Wiley and Sons, 1996, 550p.
- 12 GERMAN, R. M, **Liquid Phase Sintering**, New York, Plenum Press, 1985: 127-155.