

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

RENATA MARIA TINOCO MACHADO

**REALIZAÇÃO DE ENSAIOS PARA A VALIDAÇÃO DE NOVOS
MATERIAIS DE PRÓTESE DE QUADRIL CONFORME AGÊNCIAS
REGULATÓRIAS**

**VOLTA REDONDA
2017**

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

**REALIZAÇÃO DE ENSAIOS PARA A VALIDAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS DE
PRÓTESE DE QUADRIL CONFORME AGÊNCIAS REGULATÓRIAS**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para a obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago na área de concentração de processamento e caracterização de materiais reciclados, compósitos, nanomateriais e biomateriais, linha de pesquisa em materiais cerâmicos.

Aluna:

Renata Maria Tinoco Machado

Orientador:

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago

VOLTA REDONDA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316



FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluna: Renata Maria Tinoco Machado

Realização de Ensaio para a Validação de Novos Materiais de Prótese de Quadril
conforme Agencias Regulatórias

Orientador: prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago.

Banca Examinadora

Prof. Dr.
Presidente da Banca

Prof. Dr.
2º Membro da Banca

Prof. Dr.
2º Membro da Banca

DEDICATÓRIA

Dedico esta pesquisa aos meus familiares pelo apoio e incentivos;

Dedico àqueles que me auxiliaram e cooperaram para o desenvolvimento da pesquisa.

Dedico ao meu professor orientador, por toda ajuda.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças e iluminado meu caminho para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida;

Agradeço a minha família por todo amor, carinho, compreensão e dedicação para que eu pudesse atingir com êxito mais uma etapa importante da minha vida profissional.

A meu Coordenador e Orientador Professor Dr. Roberto Magnano, pelos ensinamentos e dedicação dispensados no auxílio à concretização desse trabalho.

EPÍGRAFE

Mãos que entendem e se estendem nos labores, silenciosas mãos de mil cansaços, que em contato contidos, feito abraços, se enlaçam em lenitivo a tantas dores. Mãos que acalmam, diante dos temores, calando o medo dos primeiros passos, correndo, prescientes, pernas, braços, que anseiam laços pelos seus favores. São mãos que aos céus ascendem nos desvelos, as mãos profissionais cheias de zelos que animam o amanhã nos dias seus. Mãos mágicas, que à luz de um hermeneuta, refletem as mãos do fisioterapeuta. Firmes na Fé que vem das mãos de Deus. (Ronaldo Cunha Lima).

RESUMO

MACHADO, Renata Maria Tinoco. *Realização de ensaios para a validação de novos materiais de prótese de quadril conforme agências regulatórias*. Professor Orientador Dr. Roberto de Oliveira Magnago. Fundação Oswaldo Aranha. Centro Universitário de Volta Redonda, 2017.

Na medicina, a melhoria na qualidade de vida das pessoas leva a uma contínua busca por novas técnicas e produtos que exerçam de forma eficiente, uma função anteriormente limitada ou extinta. No caso de aplicações ortopédicas este conceito se baseia em facilitar os mecanismos de locomoção à articulação das pessoas, quando estas possuem algum tipo de limitação tal como uma fratura ou doenças como osteoporose. Este trabalho busca desenvolver um material compósito a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, visando a fabricação de esferas cerâmicas para cabeças de sistemas de prótese femorais. Nesta dissertação o enfoque será dado à etapa de processamento do material cerâmico e investigação de suas propriedades físicas e mecânicas. Neste contexto, Al_2O_3 de alta pureza foi misturada a um teor de 10% em peso de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nano particulado, e posteriormente homogeneizado e peneirado. A mistura de pós será compactada em prensa uniaxial e posteriormente pré-sinterizada a 1600°C , e caracterizado por difração de raios X, densidade relativa, microestrutura, dureza e tenacidade a fratura.

Palavras-Chave: Próteses Ortopédicas; Prototipagem Rápida; Compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$; Caracterizações, Desenvolvimento.

ABSTRACT

MACHADO, Renata Maria Tinoco. *Conduct of tests for the validation of new hip prosthesis materials according to regulatory agencies*. Professor Orientador Dr. Roberto de Oliveira Magnago. Fundação Oswaldo Aranha. Centro Universitário de Volta Redonda, 2017.

In medicine, the improvement in quality of life leads to a continuous search for new techniques and products which have efficiently, a function previously limited or extinguished. In the case of orthopedic applications based on this concept facilitate articulation mechanisms getting people, when they have some limitations such as a fracture or diseases such as osteoporosis. This work seeks to develop a composite material based on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3), aiming at manufacturing ceramic balls for heads of femoral prosthesis systems. In this thesis focus will be given to processing step of the ceramic and investigation of its physical and mechanical properties. In this context, high-purity Al_2O_3 was mixed to a content of 10 wt% ZrO_2 (Y_2O_3) nanoparticulate and subsequently homogenized and sieved. The powder mixture is compressed into uniaxial press and then pre-sintered at 1600° , and characterized by Xray diffraction, relative density, microstructure, hardness and fracture toughness.

Keywords: orthopedic prostheses; rapid prototyping; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite; characterizations, development.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Referencias das propriedades químicas e mecânicas conforme ISO6872(...)	21
Figura 2 - Componentes acetabulares.	23
Figura 3 - Articulação normal do quadril.	25
Figura 4 - Representação de um quadril danificado	25
Figura 5 - Prótese cromo-cobalto	26
Figura 6 - Prótese de polietileno	27
Figura 7 - Prótese de cerâmica-cerâmica	27
Figura 8 - Haste de metal	28
Figura 9 - Hastes cuneiformes	29
Figura 10 - Classificação dos biomateriais.	33
Figura 11 - Estrutura cristalina da alumina	36
Figura 12 - Tensões geradas	41
Figura 13 - Aumento de tenacidade por transformação da zircônia	41
Figura 14 - Difratoograma 1	56
Figura 15 - Difratoograma 2	56
Figura 16 - Difratoograma de raios X do pó de $ZrO_2(Y_2O_3)$	57
Figura 17 - MEV dos pós de $ZrO_2(Y_2O_3)$ utilizados neste trabalho.	58
Figura 18 - Micrografia da mistura de pós após moagem e peneiramento.	59
Figura 19- Difratoograma em Raio X das amostras compactadas em diferentes (...)	59
Figura 20- Densidade relativa e retração volumétrica em função do teor de ZrO_2 (...)	60
Figura 21- Difratoograma dos compósitos sinterizados a $1600^\circ C$ durante 2h(...)	61
Figura 22- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do compósito Al_2O_3 (...)	62
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras fraturadas (...)	63
Figura 24- Microdureza Vickers e Tenacidade a fratura dos compostos (...)	64
Figura 25 - Tamanho médio de Grão de Al_2O_3 em compósitos com diferentes (...)	64

Figura 26 - Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade (...).....	65
Figura 27 - Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade (...).....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos polimorfos da zircônia	37
Tabela 2 - Especificações dos pós de alumina e de zircônia	47
Tabela 3 - Especificações técnicas de materiais utilizados	47
Tabela 4 - Resultados do Ensaio de Citotoxicidade pelo método de incorporação (...).....	65
Tabela 5 - Resultados do Ensaio de Citotoxicidade pelo método de incorporação (...).....	66
Tabela 6 - Concentrações de ZrO ₂ ZPex e ZrO ₂ Reciclada	67

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -	Massa específica das amostras sinterizadas (g/cm^3).....	50
Equação 2-	Determinação da massa específica da água ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$).....	50
Equação 3 -	Densidade relativa (ρ_{REL} em %).	51
Equação 4 -	Quantificação de fração volumétrica da fase ZrO_2 monoclinica (FM).....	51
Equação 5 -	Intensidades integradas.....	51
Equação 6 -	Valores da Dureza Vickers (GPa).....	53
Equação 7-	Tenacidade à fratura por indentação (KIC).....	53

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVO.....	18
3. JUSTIFICATIVA.....	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1. Normas Técnicas.....	20
4.1.1. Norma ISO 6872(2008).....	20
4.1.2. Norma ISO19993-5 (2009).....	22
4.2. Materiais mais utilizados para Prótese de Quadril.....	22
4.2.1. Cabeça Metálica/ Implante Acetabular de Polietileno Convencional.....	23
4.2.2. Cabeça Femoral Metálica/ Implante Acetabular de Polietileno Reticulado.....	23
4.2.3. Cabeça Femoral Cerâmica/ Implante Acetabular Cerâmico...	23
4.2.4. Cabeça Femoral Metálica/ Implante Acetabular Metálico.....	24
4.3. Prótese Femoral.....	24
4.3.1. Classificação da Estrutura.....	26
4.3.2. Materiais estruturais da prótese.....	26
4.3.3. Modelo das próteses.....	28
4.4. Vantagens e desvantagens de cada material utilizado.....	29
4.4.1. Prótese de Cerâmica.....	29
4.5. Biomateriais.....	30
4.5.1. Zircônia (ZrO ₂).....	33
5. BIOATIVIDADE.....	35
5.1. Cerâmicas a base de Alumina.....	35
5.1.1 Estrutura Cristalina da Alumina.....	36
5.2. Cerâmicas a base de Zircônia.....	36
5.2.1. Estrutura cristalina da Zircônia.....	37
5.2.2. Zircônia Tetragonal.....	37
5.2.3. Equilíbrio da fase Binária.....	38
5.2.4. Mecanismos de tenacificação.....	39
5.2.5. Compósitos a base de Alumina e Zircônia.....	44
6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	46
6.1. Al ₂ O ₃ reforçado com nanopartículas de ZrO ₂ (3%mol Y ₂ O ₃).....	46
6.2. Material.....	46

6.3. Métodos.....	47
6.3.1. Processamento das Misturas.....	48
6.4. Composição das Misturas de Pós.....	49
6.5. Pré-sinterização.....	49
6.5.1. Análise das fases cristalinas.....	49
6.5.2. Determinação da densidade.....	49
6.5.3. Difração de Raios X.....	51
6.5.4. Análise Microestrutural.....	52
6.5.5. Propriedades Mecânicas.....	52
6.5.6. Determinação da Tenacidade à Fratura (KIC).....	53
6.5.7. Citotoxicidade.....	54
7. RESULTADOS.....	56
7.1. Caracterização das matérias primas.....	56
7.2. Caracterização das misturas de pós.....	58
7.2.1. Caracterizações das amostras compactadas.....	59
8. CONCLUSÃO.....	69
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

INTRODUÇÃO

Tem como tema, o presente trabalho, a realização de ensaios para validar novos materiais de prótese para quadril conforme agencias regulatórias, diante do potencial que o mercado nacional demonstra para próteses médicas e odontológicas, averiguando quais os tipos de próteses em maior demanda que são escolhidas pelos baixos custo que oferecem, podendo ser tanto pelo sistema público de saúde (SUS), quanto nos sistemas particulares pagos de saúde.

Assim, para o desenvolvimento do trabalho foi necessário verificar quais os tipos de próteses mais utilizadas no país, bem como a origem dos materiais utilizados para a sua confecção, isto é, se foram utilizados materiais importados ou nacionais. Ademais, necessário se faz verificar o custo do desenvolvimento das próteses, bem como sua durabilidade e qualidade, e se estas atendem o requisito mínimo, uma vez que a ISO6872 e ISO10993-5(2009) determina a realização de testes para analisar as características químicas, físicas e biológicas a fim de compreender os materiais e aplicabilidade dos mesmos no âmbito de próteses femorais.

A pretensão neste estudo é analisar os benefícios e malefícios da confecção de próteses nacionais que se utilizem de materiais como alumina reforçada com nano partículas de zircônia tetragonal, bem como averiguar a existência ou não de norma regulamentadora que delimite e evite cirurgias malsucedidas e de grandes transtornos.

Vale ressaltar que, na maior parte dos casos, os materiais utilizados são materiais metálicos biocompatíveis, porém, estudos fundamentados demonstram que há o desgaste excessivo a médio prazo, resultando na liberação de resíduo que pode vira causar câncer.

Assim, o trabalho revelará que a maior parte da limitação destas próteses está relacionada a durabilidade e aos custos com patologias futuras, uma vez que isto poderá acarretar majoração no dispêndio total do tratamento. Dessa forma, o trabalho terá como finalidade a demonstração e desenvolvimento de produtos fabricados a partir da tecnologia nacional e insumos cerâmicos biocompatíveis, mais resistentes ao desgaste e de baixo custo de fabricação. Por fim, propõe-se avaliar a

sua resistência mecânica e biológica, de forma a indicar a sua viabilidade para futura fabricação em escala.

2. OBJETIVO

O presente trabalho apresenta como objetivo a realização de ensaios para a validação e desenvolvimento de um novo material a base de Al_2O_3 reforçada com $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, diante de uma possível aplicação em molde de prótese de fêmur aplicando cabeça cerâmica.

3. JUSTIFICATIVA

Diante da falta de empresas que produzam os componentes necessário para a fabricação de próteses femorais com cabeça de cerâmica a base de Al_2O_3 reforçada com $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, este trabalho busca a análise e apresentação de novos materiais necessários para o desenvolvimento de próteses, que contenham um custo ínfimo e uma grande durabilidade.

Ademais, com o avanço tecnológico científico, verificou-se que o compósito cerâmico proposto apresenta grande vantagem em relação às cabeças metálicas, no tocante a resistência ao desgaste e estabilidade química, prolongando a vida-útil da prótese e provisionando maior confiabilidade aos pacientes que a usam.

Dessa forma, a exposição desta pesquisa ajudará a melhorar a qualidade de vida das pessoas através das novas técnicas e materiais apresentados, que se submeteram aos parâmetros das normas regulamentadoras e a testes como de Dureza, Tenacidade, de Resistência, isto é, químicos, físicos e biológicos que previnam erros, garantindo a qualidade, durabilidade e fácil acesso as pessoas.

4. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

4.1. Normas Técnicas

Vale ressaltar que a ISO (*Internacional Organization for Standardization – Organização Internacional para Padronização*), nada mais é de que uma federação mundial de órgãos de padrões nacionais (órgãos membros da ISO), sendo que em regra, as normas internacionais são desenvolvidas por comitês técnicos da ISO, composto por organizações internacionais, governamentais e não governamentais. Além disso, cada membro integrante terá a premissa de ser representado naquele comitê [1].

Desta forma, a finalidade dos comitês técnicos é confeccionar as normas internacionais, sendo que os projetos destas normas são direcionados aos órgãos membros para votação, necessitando de pelo menos 75% dos membros com direito a voto [2].

Além disso, para realização dos teste nos materiais cerâmicos necessários ao desenvolvimento da prótese femoral deve-se utilizar as normas técnicas da ISSO, tais como a ISO6872 (2008) e ISO10993-5 (2009).

É imprescindível ressaltar que há a possibilidade que alguns dos elementos deste documento serem categorizados como tema de direitos de patente. Sendo assim, a ISO não será responsabilizada por identificar nenhum ou todos esses direitos de patente [3].

4.1.1. Norma ISO6872 (2008)

É importante destacar que norma ISO6872 (2008), que define os requisitos e métodos de ensaio correspondentes para materiais cerâmicos dentais para restaurações e próteses de cerâmica e metal / cerâmica fixa, é parâmetro para validar produtos cerâmicos utilizados na odontologia e fabricação de próteses, sendo a mesma autorizada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária para a

homologação e qualificação de novas mercadorias [3].

A ISO6872 (2008) delimita os requerimentos e os métodos de testes voltados para os insumo cerâmico de prótese, aplicados em para restaurações e próteses de metalocerâmica fixas [4,5].

Ademais, esta norma determina as exigências mecânicas aliadas às caracterizações químicas e biológicas elaboradas nos produtos que demonstram a maneira de classificação [5].

Dessa forma, a Figura 1 apresentará a tabela que define as exigências mínimas aplicadas em próteses de materiais cerâmicos [5].

Casse	Indicações Clínicas Recomendadas	Propriedades Químicas e Mecânicas	
		Força mínima de flexão MPa	Solubilidade química máxima $\mu\text{g.cm}^{-2}$
1	a) Cerâmicas estéticas para cobrir uma subestrutura de metal ou cerâmica b) cerâmica estética: próteses unitária anterior, veneer, inlay ou onlay	50	100
2	a) Cerâmica estética: cimentação adesiva, próteses unitária próteses anterior ou posterior.	100	100
	b) cimentação adesiva subestrutura cerâmica para próteses unitária anterior ou posterior	100	2000
3	Cerâmica Estética: cimentação não adesiva unitária, próteses anterior ou posterior.	300	100
4	a) Subestrutura cerâmica para cimentação não adesiva, unitária, próteses anterior ou posterior.	300	100
	b) Subestrutura cerâmica para próteses de 3 elementos não envolvendo restauração de molar		
5	Subestrutura cerâmica para prótese de 3 elementos envolvendo restauração de molar	500	2000
6	Subestrutura cerâmica para prótese envolvendo 4 ou mais elementos	800	100

Figura 1: Referências das Propriedades Químicas e Mecânicas conforme ISO6872 (2008).

Assim, é notório que o dissilicato de lítio se encontrar inserido na classe 4 com indicação clínica para coroa anterior e posterior, próteses fixas de segundo pré-molar até três elementos anteriores [6].

Ademias, a Zircônia estabilizada com Ítria se encontra na classe 5, a qual é utilizada para aplicação de coroas anteriores e posteriores, barras de prótese, infraestrutura de reabilitação protética de grande extensão [6,8].

O espinélio está inserido na classe 3, que têm características próprias para coroa unitária anterior e posterior, *inlay*, *onlay* e faceta [7,8].

4.1.2. Norma ISO10993-5 (2009)

A finalidade da ISO10993-5 (2009) é definir a avaliação biológica de dispositivos médicos na sua parte 5, em especial os testes de citotoxicidade *in vitro*, bem como ser responsável por aplicar os tentames de citotoxicidade *in vitro* a fim de obter a comprovação de biocompatibilidade de materiais [9].

Os materiais serão avaliados em sua característica de biocompatibilidade por tentames *in vitro* e *in vivo*, podendo estas tentativas *in vitro* não representarem necessariamente a verdadeira situação de um implante. Ademais, alguns tipos de resultados preliminares proporcionam dados relacionados entre os elementos aplicados e o material biológico em sua interação, de maneira eficiente e rápida, decaindo a necessidade destes tentames em animais. O ensaio de citotoxicidade *in vitro* é categorizado na ISO 10993-5 (2009), como avaliação inicial de um teste que utiliza cultura de células como técnica [10].

Além disto, a norma ISO 10993-5 (2009) define os ensaios *in vitro* para a verificação de citotoxicidade, através de método de incorporação do vermelho neutro.

4.2. Materiais mais Utilizados para Prótese de Quadril

Atualmente, têm-se como os materiais mais utilizados para a confecção de próteses para quadril, tais como: cabeça metálica -implante acetabular de polietileno convencional, cabeça femoral metálica - implante acetabular de polietileno reticulado, cabeça de fêmur cerâmica – implante acetabular cerâmico, cabeça femoral metálica – implante acetabular metálico.

4.2.1. Cabeça Metálica / Implante Acetabular de Polietileno Convencional

Em geral, a cabeça metálica é articulada com o implante acetabular de polietileno convencional^[11]. A Figura 2 apresenta um esquema do conjunto de prótese femoral de variados componentes acetabulares de metal (não cimentados) e diversas superfícies protéticas. (A): cabeça metálica/polietileno, (B): cabeça cerâmica/cerâmica, (C): cabeça metálica/metal:

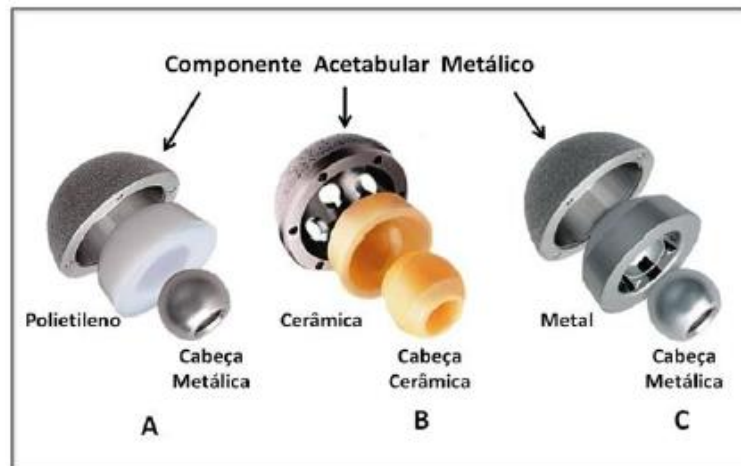


Figura 2 - Componentes acetabulares

4.2.2. Cabeça Femoral Metálica / Implante Acetabular de Polietileno Reticulado

O implante acetabular reticulado apresenta uma elevada resistência ao desgaste. Pesquisas clínicas demonstram que decorrido oito anos de aplicação, o Polietileno crosslinked exprime um desgaste 78% menor do que o apresentado pelo polietileno convencional^[11].

4.2.3. Cabeça Femoral Cerâmica / Implante Acetabular Cerâmico

Trata-se de uma superfície de pequeno desgaste, contudo com associação à geração de ruídos audíveis e, com ínfima frequência à fratura do implante cerâmico^[11].

4.2.4. Cabeça Femoral Metálica / Implante Acetabular Metálico

É necessário levar em conta a possibilidade de reflexos à presença de íons metálicos (Cromo e Cobalto) no teor do sangue, bem como nos tecidos em torno da prótese. Cabeças de Fêmur Metálicas alteradas ou a utilização de cabeças cerâmicas nos implantes acetabulares metálicos atualmente não demonstram resultados clínicos a longo prazo, que fundamentem a sua utilização de forma rotineira^[11].

4.3. Prótese Femoral

A articulação do quadril, representada na Figura 3, é composta por uma parte de cabeça femoral, que corresponde ao osso encontrado na coxa, e a cavidade do acetábulo, que encontra-se no osso da bacia. O encontro destas estruturas possibilita maior estabilidade articular, auxiliando na função de suportar o peso do corpo. A cartilagem que recobre estas estruturas apresenta importante papel impedindo o contato ósseo, auxiliando deslizamento entre as partes^[12].

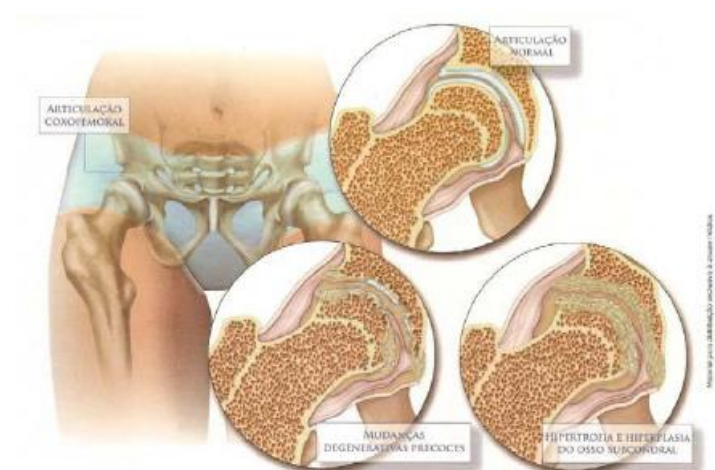


Figura 3 - Articulação normal do quadril

No momento em que todas as estruturas funcionarem corretamente, o movimento do quadril ocorre sem ser notado e principalmente, sem dor, devido o

contato com a cartilagem que não apresenta inervação. Uma representação de um conjunto de quadril danificado é mostrada na Figura 4, exibindo os detalhes de um quadril danificado e sua reposição com a colocação de uma prótese^[12].

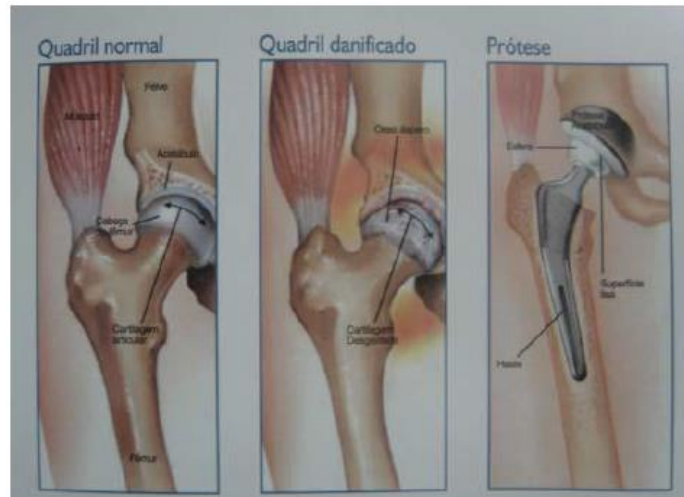


Figura 4 - Representação de um quadril danificado

Assim, a majoração na expectativa de vida da população e o crescente número de acidente automobilístico ocasionou a elevação no número de cirurgias de quadril. A substituição das estruturas ósseas danificadas da articulação natural do quadril é um processo cirúrgico denominado artroplastia total ou prótese total de quadril.

4.3.1. Classificação da Estrutura

As próteses de quadril possuem por três peças: a haste, a qual se encontra dentro do fêmur, podendo ser de titânio, ligas de Cr-Co ou aço inox; o acetábulo, o qual é preso na bacia, em geral é feito de metal com a parte interna de polietileno de ultra peso molecular; e a esfera, poderá ser metálica ou cerâmica. A reprodução dos movimentos da articulação se deve ao encaixe correto destas duas últimas^[14].

4.3.2. Materiais estruturais da prótese

As próteses que utilizam cimento acrílico são geralmente fabricadas em aço inox ou liga de cromo-cobalto, como na Figura 5. As próteses sem cimento são desenvolvidas em Cromo-Cobalto, ligas de Titânio e modernamente em Tantalum. As superfícies de contato com o osso são de extrema importância, uma vez que ocasionam áreas de porosidade com a própria liga ou com pó de Hidroxiapatita, sendo um importante osteocondutor^[15].

Nas superfícies de carga, as cabeças modulares são desenvolvidas em cromo-cobalto ou cerâmica e os componentes acetabulares modulares em polietileno de ultra-alto peso molecular, cerâmica ou cromo-cobalto, dependendo do tipo do implante^[15].



Figura 5 - Prótese cromo-cobalto

As combinações mais frequentes são as com os componentes acetabulares em UHMWPE (polietileno de ultra-alto peso molecular) e, as cabeças modulares em cromo-cobalto e/ou cerâmica. Conforme Figura 6, a prótese de polietileno consiste na interface acetabular com um seguimento mais longo, podendo vir a sofrer desgaste, contudo vale ressaltar que as partículas produzidas não são tóxicas, embora possam produzir osteólise^[15].



Figura 6 - Prótese de polietileno

As superfícies cerâmica/cerâmica representada na Figura 7 demonstram grande resistência a desgastes, possuindo partículas não tóxicas e tendo longo seguimento, porém contendo modelos e concepções diversas das atuais. Em algumas casos, pode ocorrer o impacto do colo da prótese contra o rebordo da cúpula acetabular, bem como o surgimento de um ruído (squeaking) característico e incômodo durante o caminhar^[15].



Figura 7 - Prótese de cerâmica-cerâmica

4.3.3. Modelo das Próteses

Quando não houver consenso sobre o molde ideal, deve-se optar por aplicar os fundamentos biomecânicos dos modelos que, ao longo do tempo, houve poucas falhas e menores alterações serão realizadas. Nessa vertente lógica e linear, encontra-se o protótipo de próteses não-cimentadas, retas, quadrangulares e cuneiformes. Na Figura 8 temos o modelo de prótese de metal^[16].



Figura 8 - Haste de metal

A legitimação do protótipo “Tapered” está consagrada na densa bibliografia especializada, que demonstra seguimentos mais extensos e menores taxas de afrouxamento asséptico, dor na coxa, atrofia óssea do fêmur proximal e outros eventos que seguem preocupando os cirurgiões interessados em obter bons e duradouros resultados com as Próteses do Quadril^[16].

Diante da vasta experiência com implantação de próteses não cimentadas, tem-se solidificado conceitos, melhorando o conhecimento sobre os fatores indispensáveis para a premente estabilidade mecânica da prótese e sua duradoura fixação biológica. São limitados os números de modelos de próteses que suportaram à análise crítica dos resultados clínicos de extenso seguimento, sendo que a maioria desaparece e outros estão sujeitos a indispensáveis modificações^[16].

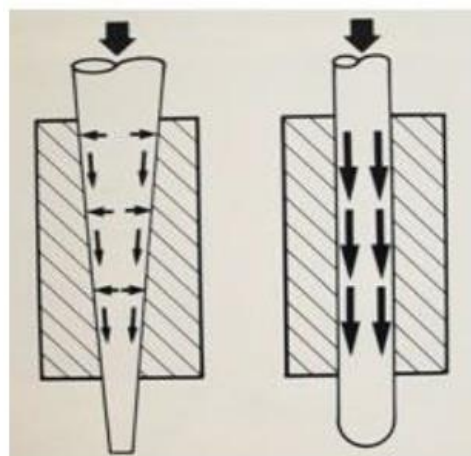


Figura 9 - Hastes cuneiformes

Hastes cuneiformes, representada na Figura 9, com intrínseco ajuste metafisário têm-se estabilidade mecânica instantânea, possibilitando as transferências fisiológicas proximais dos esforços que, em parceria com outros fatores, asseguram a esperada osteo integração^[16].

Em relação as hastes, as quais não foram alteradas em seu conceito básico, os cuneiformes mantiveram o fundamento biomecânico simples com efetivos e reproduzíveis resultados de longo prazo^[16].

Para que o molde seja seguro, deve-se atentar ao princípio biomecânico da cunha quadrangular, que conforme os autores majoritários este principio transpassou o dogmático conceito de elaborados implantes, fundamentados no ajuste e preenchimento diafisário^[16].

4.4.Vantagens e Desvantagens de Cada Material Utilizado

4.4.1. Prótese de cerâmica

Algumas próteses de quadril podem possuir a sua superfície de deslizamento manufaturada em cerâmica, sendo seus dois tipos básicos disponíveis: a Alumina e a Zircônia. O benefícios em utilizar estes materiais está no baixo coeficiente de atrito gerado entre as superfícies de deslizamento da articulação protética. Ocasionalmente ocasionando a diminuição no desgaste do implante, aumentando sua durabilidade. Outro benefício é a possibilidade de utilização de cabeças de maior diâmetro, diminuindo a luxação da prótese(sair da posição)^[17].

Contudo, tem-se como desvantagem a possibilidade de ruptura da cerâmica em um acidente. Outra desvantagem é o elevado custo em comparação a demais superfícies como por exemplo o aço e o polietileno. Outro ponto desvantajoso é a probabilidade de ocasionarem rangidos audíveis para o paciente ou demais pessoas, uma vez que o volume destes sons pode ser alto ^[17].

A melhor indicação destas próteses é para um paciente de pouca idade, isto é, com idade inferior a 50 anos. Ademais, ao se utilizar as próteses com cabeças de

cerâmica em acetábulos de polietileno, tem-se a vantagens da cerâmica e a afastabilidade de rangido. [17].

4.5. Biomateriais

Conforme Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento em Saúde de 1982, o Biomaterial é qualquer substância (outra que não seja droga) ou combinação de substâncias, natural em origem ou sintética, que possa ser utilizado por um lapso temporal, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo^[18].

Biomateriais devem possuir propriedades especiais, as quais tem a incumbência de serem adaptadas de acordo com a aplicação a que destinam. De modo geral, não produzem nenhum tipo de resposta biológica adversa, sistêmica ou local, tendo a obrigatoriedade de serem resistentes à corrosão e ao desgaste. Contudo, no tocante ao tipo de aplicação, podem ser requisitados diferentes pré-requisitos, os quais em alguns casos, poderão ser opostos. Como exemplo, os implantes ósseos do tipo escafol de polimérico necessitam ser biodegradáveis, uma vez que serão substituídos no decorrer do tempo por tecido celular do próprio paciente. No caso dos componentes de válvulas mecânicas cardíacas, estes necessitam ser materiais bioestáveis, resistentes ao desgaste e não degradáveis com o passar do tempo, porque possibilitam serem utilizados por lapsos de 20 anos ou mais^[19].

Os pré-requisitos que um biomaterial deve preencher podem ser divididos em quatro grupos^[20]:

- Biocompatibilidade: o implante deve resistir ao ataque do sistema biológico sem sofrer degradação ou perda de função e sem liberar substâncias lesivas ao hospedeiro, ao mesmo tempo em que o hospedeiro não deve sofrer problemas físicos ou químicos pela presença do material ^[20].
- Biofuncionalidade: propriedades físicas e mecânicas que permitem que um biomaterial desempenhe a função planejada^[20].

- Esterilização: o material deve ser apto a ser submetido à esterilização, não afetando suas propriedades. Técnicas de esterilização incluem o uso de radiação gama, de gás oxi-etileno, e o processo de autoclavagem^[20].
- Manufatura: o implante deve ser conformado na forma desejada, usando métodos economicamente viáveis, sem comprometimento das propriedades do material. Entretanto, esta é a última etapa que dificulta a produção real do dispositivo médico^[20].

Conceitualmente, três gerações de biomateriais na ortopedia e na odontologia podem ser identificadas: materiais bioinertes (Primeira Geração), materiais bioativos e biodegradáveis (Segunda Geração) e os materiais designados para estimular reposta celular específica em nível molecular (Terceira Geração). Na Primeira Geração, a forma empírica era responsável pela escolha e eficiência do material, tendo o foco voltado para os materiais que combinassem propriedades físicas com a mínima resposta imunológica do tecido hospedeiro. Dentre os materiais metálicos, se destacam o aço inoxidável, as ligas de Co-Cr e as ligas de Ti (Ti_6Al_4V , NiTi, TiNb), para os materiais cerâmicos são enfatizadas a zircônia ($ZrO_2 - Al_2O_3$) e cerâmicas porosas, e dentre os poliméricos são evidenciados o silicone, PE e UHMWPE, resinas acrílicas, poliuretanos, PMMA e PP entre outros materiais, os quais eram utilizados em implantes ortopédicos e dentais, para a reposição de articulação, em válvulas cardíacas e em marca-passos, por exemplo. A Segunda Geração pode ser definida pelo desenvolvimento de biomateriais com a habilidade de relacionarem-se com o meio biológico melhorando a resposta biológica e a ligação tecido/superfície, bem como pelo desenvolvimento de materiais reabsorvíveis que sofrem degradação progressiva durante a regeneração do novo tecido. Nesta classe são encontrados os biovidros, os bio-vitrocerâmicos e os fosfatos de cálcio, e também os polímeros biodegradáveis de origem sintética ou natural, como os ácidos poliglicolídeo (PGA), polilático (PLA), poli (3-caprolactona) (PCL), polihidroxibutirato (PHB), a quitosana, poli (2-hidroxi-metacrilato de etila) (PHEMA), ácido hialurônico e os hidrogéis. Pode-se dizer que atualmente a Terceira Geração de biomateriais está trazendo novas oportunidades de tratamentos e aplicações, combinando conceitos de bioatividade e biodegradabilidade, mas sem substituir plenamente os materiais das gerações anteriores. Esta geração é regida pela Engenharia de Tecidos e a utilização de materiais e implantes

bioengenherados, onde podemos citar materiais que apresentam a capacidade de regenerar o tecido e não simplesmente trocá-lo, tal como a pele artificial (Integra® Life Science), cartilagem para regeneração de articulações (Carticel®, Genzyme Co.), cimentos ósseos reabsorvíveis, componentes biológicos geneticamente engenherados (como células ou proteínas morfogenéticas ósseas - BMP2) associadas com cerâmicas de fosfato de cálcio, colágeno ou hidrogéis, superfícies de titânio com revestimentos nanométricos de cerâmicas de fosfato de cálcio e estruturas tridimensionais (scaffolds) de cerâmicas de fosfato de cálcio associadas às células.^[21]

Quando um biomaterial sintético é alinhado dentro do corpo humano, o tecido local reage ao redor do implante de diferentes maneiras, dependendo do tipo de material^[21].

O mecanismo de interação tecido-implante depende da resposta tecidual à superfície do implante, de forma que os biomateriais podem ser classificados em^[22]:

1. Quase inerte: material após implantado exerce mínima interação com o tecido ao redor. Em geral, este tipo de material necessita de fixação do tipo morfológica, através de sutura ou parafusos, podendo ser cimentado, pois apresentam pequena aderência e crescimento ósseo apenas na superfície, na forma de cápsula fibrosa. Exemplo: Metais, Al_2O_3 , ZrO_2 , PE^[22].
2. Poroso: a fixação deste tipo de biomaterial ocorre através do crescimento tissular para dentro de seus poros, com ligação mecânica. Exemplo: hidroxiapatita porosa, metais revestidos com hidroxiapatita^[22].
3. Bioativo: este tipo de biomaterial interage com os tecidos ósseos, através da cinética de modificações de sua superfície que é desencadeada pela sua implantação dentro do osso vivo. Reações de troca iônica entre o implante bioativo e os fluidos corpóreos ao redor resultam na formação de camada de apatita carbonata da biologicamente ativa, a qual é quimicamente e cristalograficamente equivalente a fase mineral do osso^[22].

Assim, a fixação ocorre por ligação entre cristais de HAp carbonatada e colágeno. Exemplo: hidroxiapatita sintética, Bioglass®, A-W Cerabone®^[22].

4. Reabsorvível: após implantação, este biomaterial começa a se dissolver (ser absorvido) e lentamente é substituído por tecido fibroso.

Exemplo: PLA, polímeros biodegradáveis, sais de fosfato de cálcio, β -TCP^[22].

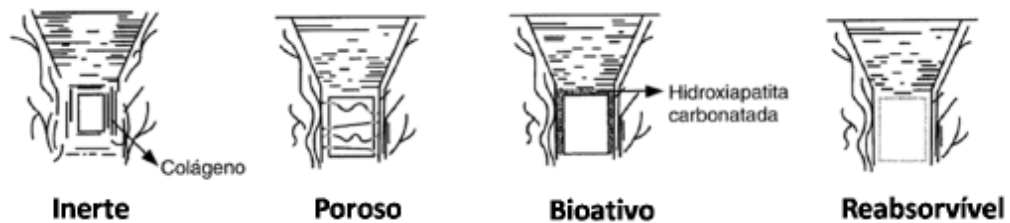


Figura 10 - Classificação dos biomateriais.

4.5.1. Zircônia (ZrO_2)

Ao longo dos anos, os teores de zircônio (Zr) encontrados em bauxitas ocorreram devido a presença de zircão nos produtos lateríticos [23].

Contudo, segundo estudos na região de Poços de Caldas, as reservas de bauxita ricas em zircônio (Zr) se desenvolveram sobre rochas alcalinas com elevados teores deste elemento (cerca de 1.500ppm), sendo que são praticamente isentas de zircão.

A aplicação da zircônia como biomaterial de próteses ou mesmo odontológicos, se deu devido a sua eficiente estabilidade química e dimensional, resistência mecânica, dureza e um módulo de Young da mesma magnitude do aço inoxidável [24].

A zircônia tem sido uma cerâmica extremamente utilizada na odontologia por possuir uma estrutura cristalina monoclinica na temperatura ambiente, bem como uma estrutura tetragonal quando exposta a temperatura acima de $1.000^{\circ}C$, o que indica uma boa aplicação no desenvolvimento de próteses femorais. Apesar de ser uma cerâmica pura monoclinica, ela é frágil e deficiente para aplicação de componentes dentários, mesmo detendo de propriedades de estabilidade química, dureza e biocompatibilidade. Somando a este material estabilizante da fase tetragonal (CaO, MgO magnésio e Y_2O_3 ítria) à temperatura ambiente, obtêm-se uma estabilidade para aplicação protética, sendo o óxido de ítrio mais adequado para esta aplicação [25].

Vale ressaltar que na área da saúde, a zircônia foi utilizada por ser um material com elevada resistência mecânica, estabilidade química, bioinerte e biocompatível. Além disto, a zircônia possui baixo acúmulo de placa bacteriana,

condutividade térmica e excelente estética. Assim sendo, tem sido utilizada na odontologia para confecção de coroa dentária, prótese fixa, pilares e prótese sobre implantes, bem como em possíveis protótipos de próteses femorais. [25]

5. BIOATIVIDADE

Em 1967, Larry L. Hench foi incumbido de tentar resolver o problema de milhares de soldados que voltavam da Guerra do Vietnã com pernas e braços amputados, por causa de implantes defeituosos. O cientista iniciou o trabalho em 1969, sendo que em seguida expôs um vidro que se unia tão bem aos ossos e tecidos de ratos, que os pesquisadores não conseguiam mais desprende-los. Aparentemente o vidro que Hench havia desenvolvido atraía as células ósseas. Em 1985, a Food & Drug Administration (FDA) aprovou a petição da U.S. Biomaterials Corp. de utilizar o Bioglass®, para substituir os ossos do ouvido médio, restaurando a audição. Hench havia descoberto uma nova classe de materiais médicos, também conhecidos como bioativos^[19].

Assim, o conceito de bioatividade foi introduzido por Hench ^[21], como a capacidade de um material provocar reação biológica específica na interface com o tecido hospedeiro, formando uma ligação forte entre o tecido vivo e o material. Definiu-se também o índice de bioatividade do material, IB, um índice que quantifica o tempo necessário para ser formada mais que 50% da ligação entre o implante e o tecido vivo^[26]. Este potencial de bioatividade pode ser avaliado por meio do constituição de uma camada que se forma ao material ser colocado em contato com líquido acelular que simule os fluidos corpóreos.

Atualmente, a solução mais utilizada em testes de avaliação da bioatividade é a SBF-K9 (Simulated Body Fluid), uma solução aquosa acelular e a protéica com concentração iônica próxima ao do plasma sanguíneo, desenvolvida por Kokubo e seus colaboradores^[27].

5.1. Cerâmicas a Base de Alumina

Este item busca salientar as informações de interesse disponíveis na literatura, de forma a auxiliar a compreensão da estrutura cristalina da alumina^[28].

5.1.1. Estrutura Cristalina da Alumina

A estrutura cristalina da alumina conhecida como corundum é a variação termodinamicamente estável da alumina nas diversas temperaturas. Ela demonstra uma estrutura cristalina romboédrica contendo uma rede hexagonal de empacotamento onde os íons Al_3^+ estão alinhados simetricamente em dois terços dos interstícios octaédricos (figura 11) na estrutura corundum os íons Al_3^+ estão estruturados a seis íons de oxigênio [28].

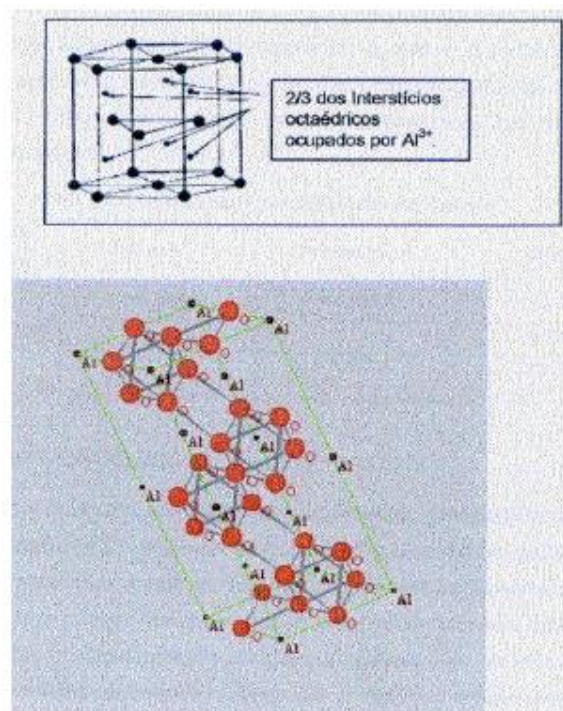


Figura 11 - Estrutura cristalina da alumina

5.2. Cerâmicas a Base de Zircônia

A intenção deste item é demonstrar as informações encontradas na literatura, de forma a facilitar uma melhor compreensão da estrutura cristalina dos polimorfos da zircônia, bem como o equilíbrio das fases, as modificações de fase tetragonal para monoclínica, além dos mecanismos de tenacificação desenvolvidos a partir dela. Serão abordados ainda os compósitos a partir de alumina e zircônia [29].

5.2.1. Estrutura cristalina da zircônia

A zircônia em seu modo puro é polimórfica, apresentando três estruturas cristalinas: monoclinica (estável até 1173°C), tetragonal (até 2370°C) e cúbica com sua estabilidade assegurada até a temperatura de fusão de 2680°C. A zircônia em seu modo cúbico é baseada na formação cristalina da fluorita CFC, onde os átomos de zircônio ocupam uma posição na rede cúbica de face centrada (cfc) (0,0,0) e o oxigênio a posição (1/4,1/4,1/4). As estruturas tetragonal e monoclinica são consideradas distorções da estrutura anterior. Dados cristalográficos dos polimorfos da zircônia são apresentados na tabela 1^{[30][31]}.

<i>Estrutura Cristalina</i>	<i>Cúbica</i>	<i>Tetragonal</i>	<i>Monoclinica</i>
Parâmetro de Rede*	a = 5,124 Å	a = 5,094 Å	a = 5,156 Å
		c = 5,177 Å	b = 5,191 Å
			c = 5,304 Å

Tabela 1 - Características dos polimorfos da zircônia

*O parâmetro de rede varia com o ânion e sua concentração^{[19][20]}

5.2.2. Zircônia Tetragonal

No seu modo tetragonal, os íons Zr_{4+} demonstram número de coordenação oito, onde novamente aparece uma distorção diante do fato de que quatro íons de oxigênio estejam a uma distância de 2,065Å na forma de um tetraedro plano e os outros quatro a uma distância de 2,455Å em um tetraedro alongado e com rotação de 90°^{[30][31]}.

De maneira simples, os parâmetros da rede tetragonal têm sido constantemente definidos em termos da simetria tetragonal cúbica de face centrada, ao invés de corpo centrado, com a finalidade de comunicar com a estrutura de face centrada fluorita (CaF_2)^[32].

5.2.3. Equilíbrio da Fase Binária

a) Transformação Martensítica (T-M)

A transfiguração das partículas de zircônia de fase tetragonal para fase monoclinica é da maneira martensítica, sendo acompanhada por uma majoração de volume de 3 a 5 %, o que é satisfatório para exceder o limite elástico ainda que em pequenos grãos de zircônia monoclinica, sendo que a expansão de volume poderá somente ocorrer pela formação de trincas, o que inviabiliza a utilização da zircônia pura^{[29][30][31]}.

Contudo, através da adição de certos óxidos (CaO, CeO₂, Y₂O₃ e terras raras), as fases cúbica e tetragonal serão parcialmente ou totalmente estabilizadas, proporcionando o alcance de propriedades mecânicas indispensáveis para sua utilização^[32].

A transfiguração acontece pelo procedimento sem difusão, não sendo termicamente ativada, tratando-se de uma transformação militar, sendo que a quantidade modificada não necessita do tempo para atingir certa temperatura. Uma fração da fase original se modifica rapidamente, dando fim a transformação. Assim, a fração modificada é função da temperatura, a velocidade da transformação é elevada, não há o cambio de composição do produto formado. A transformação é termodinamicamente reversível a T=1174°C, a mudança de posição atômica é feita drasticamente, obtendo uma curva histerese térmica entre ciclos de resfriamento e aquecimento. A transformação inicia-se no ciclo de resfriamento à temperatura de transformação martensítica (Ms) que, paramonocristais de ZrO₂ ou corpos densos de ZrO₂ policristalina, situa-se entre 950 e 850°C. O valor de Ms é influenciado por diversos parâmetros, tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de ZrO₂, quantidade de óxidos estabilizadores, diferença de coeficiente de dilatação térmica, e outros^{[29][33]}.

Um dos pontos mais relevantes do sistema ZrO₂-Y₂O₃ é o decréscimo da temperatura de transformação tetragonal-monoclinica com a elevação da

quantidade de ítria. (eutetóide a 4,6% mol). Com isso, partículas maiores de zircônia estabilizada podem ficar retidas na forma tetragonal metaestável [21].

Este fenômeno também acontece no sistema ZrO_2 - CeO_2 , contudo não acontece nos sistemas ZrO_2 – MgO e ZrO_2 - CaO [18][22].

Adicionando ítria à zircônia, inibimos a transformação martensítica. O decréscimo da temperatura de transformação com adições de ítria produz uma mudança ínfima na temperatura e menos deformação térmica[29] [31][34].

A estabilização da fase tetragonal é alterada devido o tamanho de partícula e módulo de elasticidade do compósito, assim como pelo estabilizante e sua concentração [29] [31][35].

Caso o grão de zircônia esteja isolado, a transformação $t \rightarrow m$ acontece uma vez que as condições de nucleação sejam alcançadas. Contudo, quando o grão está imerso em uma matriz, a variação de volume (3-5%) e a deformação associada a esta modificação não podem ser aliviadas por mecanismos difusionais, mas podem se acomodar por deformação plástica ou elástica na região próxima ao grão[29] [31].

Em conseqüência, surge uma energia de deformação associada ao grão e a matriz na vizinhança do grão. A produção desta energia de deformação, que resulta na compressão da partícula, acrescenta um termo extra à energia livre do sistema, ocasionando uma transformação menos provável. Para que esta transformação avance, o sistema deve ser super-resfriado de forma a elevar a força motriz química para a transformação. Ademais, para a fase tetragonal ser retida, é imprescindível o controle de fatores micro estruturais (tamanho de grão) e químicos (teor de óxido estabilizante)[29] [31].

5.2.4. Mecanismos de Tenacificação

É conhecido na literatura o potencial da zircônia por aumentar tanto a resistência como a tenacidade de cerâmicos por utilização da transformação de partículas tetragonais metaestáveis induzida pela presença de um campo de tensões na ponta da trinca [19]. A mudança de volume e deformação cisalhante desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas por agir em oposição a

abertura de uma trinca e ainda por aumentar a resistência do cerâmico à propagação da trinca. É reconhecido que além da deflexão da trinca, a qual pode ocorrer em cerâmicos bifásicos, a transformação de fase tetragonal para monoclinica pode desenvolver significativa melhoria na tenacidade dos cerâmicos através de três diferentes mecanismos que serão descritos a seguir: Aumento de tenacidade induzido por tensão, micro trincamento e tensões superficiais compressivas^[31].

a) Aumento de Tenacidade Induzido por Tensão

O campo de tensão da trinca pode acarretar a transformação martensítica, desde que as partículas modificadas se estendam contra uma matriz, gerando um campo de tensões compressivas superficiais próxima à ponta da trinca, o qual está diretamente relacionado com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca^[31].

A figura 12 representa a esquemática das tensões geradas em uma matriz com uma região que envolve uma trinca, momento em que esta região é submetida a uma transformação de fase expansiva. As tensões residuais induzidas na matriz vizinha à região buscam fechar a trinca. A transformação de fase tetragonal para monoclinica acontece associada ao campo de tensão de uma trinca em propagação. Grandes tensões trativas são desenvolvidas ao redor de uma trinca, principalmente na ponta da trinca. Estas tensões relaxam a restrição elástica imposta pela matriz às partículas de zircônia tetragonal e, se elas são suficientemente grandes, a tensão trativa atuando sobre as partículas de ZrO_2 favorecendo a modificação das mesmas para a fase monoclinica. A expansão volumétrica (3% a 5%) e a deformação cisalhante (1% a 7%) desenvolvida durante a transformação ocasionam uma deformação compressiva na matriz. Tais tensões fecham a trinca e agem como uma barreira energética para o crescimento da trinca. Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, um trabalho extra é requisitado para propagar a trinca através da microestrutura cerâmica, o que se traduz na majoração da tenacidade e da resistência mecânica^{[31] [36]}. Este mecanismo de tenacificação está ilustrado na figura 13.

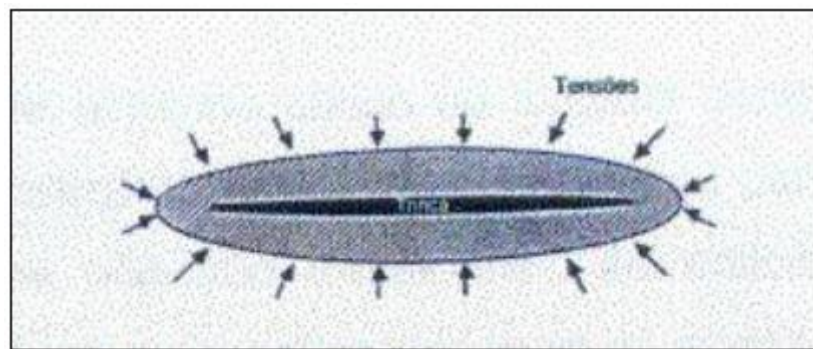


Figura 12 - Tensões geradas

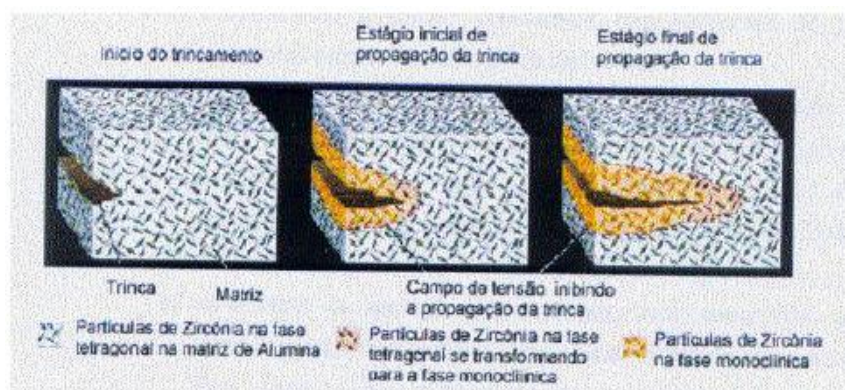


Figura 13 - Aumento de tenacidade por transformação da zircônia

Ademais, há uma faixa de tamanho crítico da zircônia na qual as partículas tetragonais podem ser modificadas por tensão. Se as partículas são menores que o tamanho crítico, elas não irão se modificar, e sendo maiores irão se transformar espontaneamente. Este intervalo crítico necessita da matriz utilizada, da quantidade de óxidos estabilizadores, e da fração volumétrica da zircônia^[31].

Na medida em que a quantidade de óxido estabilizante é majorada, acontece o decréscimo da energia livre interligada à transformação e desta forma, partículas maiores são influenciadas a manterem-se na forma tetragonal meta estável^[31]. Duas aproximações semi-quantitativas da transformação foram expostas, tais como o molde inicial proposto por Evans^{[20] [25]}, o qual fundou-sena mudança da energia total e esclarece o campo de tensão na ponta da trinca como uma zona do processo. A aproximação de Lange^{[31][37]} esta relacionada à um modelo termodinâmico, considerando as condições para reter a zircônia tetragonal metaestável na matriz com o objetivo de aumentar a tenacidade.

Lange salientou que a mudança da energia livre ΔG , associada com a transformação pode ser modificada com a temperatura e a composição utilizada e a maximização da tensão que induz a transformação pode ser alcançada pelos seguintes métodos^[31]:

1. Maximizando a fração volumétrica das partículas da zircônia tetragonal retidas à temperatura ambiente^[31];
2. Aumentando o módulo de elasticidade do compósito pela adição de uma segunda fase quimicamente compatível e com módulo elástico maior. No caso a Al_2O_3 tem módulo elástico aproximadamente duas vezes maior do que o da ZrO_2 (380 e 210GPa respectivamente)^[31];
3. Diminuindo a variação da energia livre associada com a transformação martensítica. Para esta transformação, a energia livre diminui com o aumento da temperatura e do teor de estabilizante (Y_2O_3)^[31] [38].

b) Microtrincamento

O microtrincamento pode ser impulsionado pela incorporação de partículas de ZrO_2 em uma matriz cerâmica como a zircônia cúbica ou alumina por exemplo. No resfriamento, na temperatura de transformação ($T_t \rightarrow m$), a expansão de volume de 3% a 5% acontece nas partículas de zircônia. Tensões tangenciais são ocasionadas ao redor das partículas transformadas, as quais instigam a nucleação de microtrincas na matriz^[31].

O microtrincamento é responsável pela elevação da energia de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando consecutivamente a tenacidade do cerâmico. A condição ótima é alcançada quando as partículas são maiores o suficiente para sofrerem transformação, mas pequenas o suficiente para encadearem um microtrincamento limitado^[31].

Buscando obter a tenacidade máxima, a fração volumétrica de inclusões de zircônia deve encontrar-se em um nível ótimo ^[31] [39]. Segundo o autor, a tenacidade

alcança um valor máximo e a partir desse ponto as microtrincas desenvolvidas pelas partículas de zircônia irão se relacionar umas com as outras resultando um decréscimo da resistência.

c) Tensões superficiais compressivas

A geração de camadas superficiais compressivas desenvolvidas na zircônia a partir de transformação é um fenômeno famoso^[40]. Estas tensões são geradas como resultado da transformação de partículas de zircônia de tetragonal para monoclinica (t→ m) na superfície ou em sua vizinhança, por causada ausência de restrição próxima a superfície livre. Um aumento relativo na resistência à fratura do cerâmico pode ser alcançado. A usinagem foi certificada como um dos mais eficiente procedimentos de indução da transformação de partículas tetragonais, já que tensões compressivas podem ser desenvolvidas a uma profundidade de 10µm a 100µm^[31].

O resultado da majoração de resistência é conhecido por ser sujeito da severidade da usinagem^[30]. A quantidade de fase monoclinica presente na superfície diminui rapidamente quando a superfície é minuciosamente polida em camadas. A vantagem máxima é alcançada quando a espessura da camada de tensão compressiva for maior que o tamanho crítico da falha, porém pequena quando comparada com a seção transversal do cerâmico ^[31].

5.2.5 Compósitos a Base de Alumina e Zircônia

O acréscimo de zircônia na alumina como aditivo de sinterização vem sendo realizado no decorrer do tempo com a finalidade de densificação de cerâmicas a base de alumina. Contudo, a definição de tenacificação de cerâmicas de alumina por dispersão de partículas de zircônia em uma matriz somente foi reconhecida nos últimos 20 anos. A inclusão de uma quantidade pequena de zircônia na alumina

como aditivo de sinterização ocasiona a formação de solução sólida, que promove o método de densificação pela introdução de defeitos^[31].

A microestrutura de compósitos a base de alumina e zircônia é definida pela presença de duas fases distintas, ao invés de uma solução sólida^[31].

Compósitos de alumina e zircônia são conhecidos como ZTA (“zircônia toughened alumina” ou alumina tenacificada por zircônia), e ATZ (aluminato ughened zircônia ou zircônia tenacificada por alumina)^{[31][41]}.

O compósito identificado como ZTA é uma matriz de alumina reforçada com partículas de zircônia. Estas partículas estarão estabilizadas ou não. O compósito identificado como ATZ é a matriz de zircônia estabilizada reforçada com partículas de alumina^[31].

É notório que a introdução de uma segunda fase resulta em uma melhoria de propriedades como resistência à flexão e tenacidade à fratura^{[31][42]}. Por tal motivo, estes materiais são promissores em demasiadas aplicações que necessitam de elevada dureza, alta resistência ao desgaste e relativa tenacidade à fratura.

Diante da junção de ambos os materiais bifásicos (ZTA e ATZ), é esperado o alcance de maiores valores de tenacidade à fratura quando comparado com os materiais cerâmicos monofásicos, contudo, esse valores majorados são esperados para os compósitos ZTA^{[31][43]}.

De forma aditiva, em relação a matriz de zircônia (ATZ), problemas correlacionados à estabilidade hidrotérmica permanecem devido a necessidade da adição de ítria para estabilização da zircônia^{[31][44]}.

Por outro lado, com uma matriz de alumina esta adição pode ser evitada uma vez que esta age restringindo as partículas de zircônia, retendo a zircônia tetragonal no estado metaestável, tenacificando o material^[31].

Além disso, a dureza do compósito com matriz de alumina (ZTA) seria maior, porque a alumina apresenta maior dureza que a zircônia, tendo, portanto, maior resistência ao desgaste^[31].

De acordo com Gregory, G.^[45] o compósito ZTA apresenta uma associação de elevada tenacidade com propriedades peculiares da alumina como excelente resistência ao desgaste e estabilidade química. Assim, a integralidade destas características categorizam o ZTA para as demasiadas aplicações, tornando-o um promitente candidato a utilização como material de implantes, pois a comunidade de biomateriais já está acostumada com a alumina e a zircônia separadamente.

Contudo, há pouco conteúdo publicado na literatura sobre o ZTA como biomaterial^[31].

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. Al₂O₃ reforçado com nanopartículas de ZrO₂(3%mol Y₂O₃)

Diante de todo o exposto, é importante ressaltar que as cerâmicas à base de Al₂O₃ são usadas como biomaterial para o melhoramento de próteses femorais diante dos seus atributos funcionais e estruturais, garantindo durabilidade ao paciente [5].

É notório que a ZrO₂(Y₂O₃) é de suma importância na produção do compósito Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃), uma vez as propriedades tenacificadoras da zircônia permitem seu uso reforçado em matriz de α -Al₂O₃[31]. Os avanços de pós nanoparticulados de ZrO₂ possibilitaram a intensificação das propriedades mecânicas de compósitos fabricados utilizando ZrO₂ como agente tenacificadora [31][46], o que proporcionou o desenvolvimento de compósitos acrescentando nanopartículas de ZrO₂(Y₂O₃) em matriz de α -Al₂O₃, ocasionando o compósito Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) cujas as principais propriedades mecânicas são: baixo coeficiente de atrito, diminuição da dureza, e conseqüentemente, aumento da tenacidade dos compósitos sinterizados e compatibilidade biológica.

6.2. Material

Nesse trabalho serão utilizados pós de alumina CT-3000, ALCOA-USA, e nanopós de óxido de zircônio (ZrO₂), estabilizados com 3%mol de óxido de ítria (Y₂O₃). As características mais matérias-primas são apresentadas a seguir na Tabela 5.1^[47].

Propriedades		
	Al₂O₃	ZrO₂(Y₂O₃)
Fabricante	ALCOA (A-1000)	TOSOH (3Y-E)
Pureza	99,9% Al ₂ O ₃	%Y ₂ O ₃ 3% mol.(5,6% em peso)
Fases cristalinas	100% □□Al ₂ O ₃	95% tetragonal / 5% monoclinica
Tamanho do cristalito	N.D.	50 nm
Tamanho médio de partículas	0,6 (µm)	0,15 (µm)
Area superficial	7,0 m ² /g	16,2 m ² /g
Densidade Teórica	3,98 g/cm ³	6,05 g/cm ³
Outras características	Biocompatível, não citotóxico, bioinerte,	Biocompatível, não citotóxico,

Tabela 2 - Especificações dos pós de alumina e de zircônia

Ademais, conforme tabela acima, é importante ressaltar que a utilização de pós de alumina, Al₂O₃, como matriz do compósito, e diferentes proporções de zircônia estabilizada com ítria, ZrO₂(Y₂O₃) demonstra as principais características das matérias primas utilizadas para confecção dos compósitos caracterizados e discutidos, posteriormente.

Características	Al₂O₃	ZrO₂(Y₂O₃)
Fabricante	ALMATIS CT – 3000 SG	TOSOH – ZPex
Tamanho médio das partículas	0,4 µm	40 nm
Massa específica	3,98 g/cm ³	6,05 g/cm ³

Tabela 3 - Especificação técnica dos materiais utilizados

Dessa forma, as matérias primas foram caracterizadas para identificar das fases cristalinas através de um difratômetro SHIMADZU XRD-6100, que se utilizada da radiação Cu-Kα, com varredura variando entre 20° à 80° (20° ≤ 2θ ≤ 80°) e passo angular de 0,05° e 3s por ponto de contagem. Assim, os picos cristalinos localizados no difratograma foram identificados através do software CRYSTAL IMPACT MATCH!, o qual a partir das fichas de comparação operou com através da base de dados PDF-4-ICDD(4), partindo das micro fichas JCPDS. Fazendo com que a morfologia das partículas das matérias primas fosse analisada utilizando-se um microscópio eletrônico HITACHI TM3000, com o auxílio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

6.3. Métodos

Os pós foram mostrados na proporção 90% peso Al_2O_3 e 10% $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. A moagem foi realizada à úmido utilizando álcool isopropílico como veículo e jarrose esferas de WC. Foi utilizado moinho planetário (Pulverisette5, Fritsch)^[47].

Lotes de 100g de mistura do pós foram moídos com a quantidade de esferas de moagem (diâmetro 5 e 10mm) durante 5 minutos. Em seguida as suspensões foram encaminhadas para estufa de secagem e mantidas por 24 horas a 120°C ^[47].

6.3.1. Processamento das Misturas

O primeira estágio do processamento de mistura constituiu-se na calcinação dos pós de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ a 900°C – 1h, com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo promovido a remoção de partículas voláteis e ligantes, fazendo com que após o processo de calcinação, sejam peneirados os pós de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ para atingirem a granulação inferior a $32\mu\text{m}$.

Já no segundo estágio do processamento, os pós de Al_2O_3 foram misturados em diferentes proporções, em peso, de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, sendo que estas misturas continham concentrações iguais a 3%, 5%, 10% e 15% de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, as quais foram mescladas a seco utilizando um moinho almofariz MARCONI MA-500 com pistilo motorizado de alumina em dois turnos com tempo de moagem de 1 minuto e intervalos de 1 minuto entre cada turno, com rotação de 50 RPM. Posteriormente a moagem, foi acrescentado na mistura 5wt% de ligante polimérico, o PVA (Álcool Polivinílico), em seguida, as misturas foram peneiradas na malha de 120 Mesh, atingindo granulação de $125\mu\text{m}$.

Posto isto, na ultimo estágio, os pós foram compactados uniaxialmente a uma pressão de ≈ 50 MPa durante 1 minuto, obtendo corpos de prova com dimensão igual a 15 mm de diâmetro e 7mm de espessura, e em seguida, as amostras foram sinterizadas no forno MAITEC F1650, com rampas de aquecimento: 900°C – 2h, com taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, para eliminação do ligante polimérico, em seguida, 1600°C – 2h, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, e por fim, resfriamento à temperatura ambiente, com taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

6.4. Composição das misturas de Pós

Os pós serão prensados uniaxialmente com prensa de dupla ação de pistão, a 100MPa e 60 segundos. Compactos de 100mm de diâmetro com 22mm de altura^[47], conforme mencionado anteriormente.

6.5. Pré-sinterização

Os compactos serão pré-sinterizados, em forno MAITEC F1650, aplicando-se temperatura de 1100°C, com patamar de 120min. A taxa de aquecimento será de 2°C/min até a temperatura final pré-estabelecida com objetivo de reduzir empenos e facilitar a liberação de ligantes e lubrificantes orgânicos utilizados na prensagem^[35].

6.5.1. Análise das Fases Cristalinas

As fases existentes, tanto nos blocos pré-sinterizados como nas amostras sinterizadas, serão especificadas por difração de raios X, usando difratômetro modelo XRD-6100 da marca SHIMADZU, o qual apresenta radiação "Cu-Ku", com varredura entre 20° e 80°, aplicando-se passo angular de 0,05° e 3 segundos de varredura por ponto de contagem. Os picos serão categorizados, através de comparação com microfichas do arquivo^{[38][48]}.

6.5.2. Determinação da Densidade

A massa específica dos corpos a verde será classificada pela pesagem das amostras e pelo método geométrico. As amostras serão medidas em paquímetro com precisão de 0,01mm, e em seguida pesadas em balança analítica de precisão

(10–5 g). Para maior grau de precisão, serão realizadas 5 medições de cada amostra para se obter um valor médio confiável^[48].

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas será feito através do princípio de Arquimedes, isto é, com a imersão do corpo-de-prova por um fio de nylon, utilizando água destilada a 20°C como veículo. Serão realizadas 5 medições por amostra utilizando balança de precisão (10–5g), e cujos valores serão aplicados na Equação 1^[48].

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)}$$

Equação 1 - Massa específica das amostras sinterizadas (g/cm³)

Onde:

ρ_{SINT} = Massa específica das amostras sinterizadas (g/cm³);

W1 = massa da amostra seca (g);

ρ_{H_2O} = massa específica da água a 20°C (g/cm³);

W2 = massa da amostra imersa (g);

Wf = massa do fio imerso (g).

A determinação da massa específica da água (ρ_{H_2O}) será obtida mediante a aplicação da equação 2, como função da temperatura absoluta^[48].

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315 \times T$$

Equação 2 - Determinação da massa específica da água (ρ_{H_2O})

A densidade relativa (ρ_{REL} em %) será então calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{SINT}) e a massa específica teórica de cada composição estudada (ρ_T), alcançado por picnometria de He. Como é mostrado na Equação 3^[36].

$$\rho_{REL} = \left(\frac{\rho_{SINT}}{\rho_T} \right) \times 100$$

Equação 3 - Densidade relativa (ρ_{REL} em %)

As amostras serão ainda caracterizadas quanto a sua retração linear e volumétrica pelas medidas dos corpos-de-prova antes e após sinterização^[48].

6.5.3. Difração de Raios X

As fases existentes nas amostras sintetizadas serão identificadas por difração de Raios X, utilizando radiação “Cu-Ka”, com varredura entre 10° e 80° , passo angular de $0,05^\circ$ e velocidade de 3 seg/ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS^[49].

A quantificação de fração volumétrica da fase ZrO₂ monoclinica (FM) será calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos $(\bar{1}11)_M$ e $(111)_M$ e, ainda, do pico tetragonal $(101)_T$ ^[49].

$$F_M = \frac{1,311X_M}{1+0,311X_M}$$

Equação 4 - Quantificação de fração volumétrica da fase ZrO₂ monoclinica (FM)

Para o qual:

$$X_M = \frac{(\bar{1}11)_M + (111)_M}{(\bar{1}11)_M + (111)_M + (101)_T}$$

Equação 5 - Intensidades integradas

Onde: $(\bar{1}11)_M 2\theta = 28,0^\circ$; $(111)_M 2\theta = 31,2^\circ$; $(101)_M 2\theta = 30,0^\circ$, representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos $(\bar{1}11)_M$ e $(111)_M$, no plano tetragonal $(101)_T$ ^[49].

6.5.4. Análise Microestrutural

Para a análise da microestrutura, as amostras serão lixadas e polidas conforme o método exposto a seguir. Posteriormente ao embutimento das amostras em resina, será confeccionado o desbaste automático em lixas diamantadas, com granulometria, em *mesh*, de 180 até 600, para a remoção total do material de embutimento e obtenção de uma superfície plana para análise. Esta etapa será realizada em politriz manual modelo AROTEC. Em seguida as amostras serão polidas com pastas de diamante na sequência politriz automática modelo Automet 250, BUEHLER^[50].

Para revelação dos contornos de grão, as superfícies polidas sofrerão ataque térmico, ao ar, a 1350°C-15min, utilizando taxa de aquecimento de 30°C/min. A distribuição de tamanhos de grão será avaliada, visando o estudo da influência da temperatura nos parâmetros medidos de resistência mecânica e translucidez^[50].

6.5.5. Propriedades Mecânicas

a) Dureza Vickers (HV) – Ensaio de Microdureza

A metodologia aplicada para a delimitação dos valores de dureza das amostras seguirá a norma [31], por meio da qual fornece o procedimento de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas^[50].

Por estes motivos estatísticos, serão desenvolvidas 21 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras polidas, utilizando-se uma carga de 1000gf aplicada durante 30 segundos. Será utilizado microdurômetro Time TIME GROUP China. As impressões serão feitas de maneira que a distância entre os centros das impressões seja de quatro vezes a diagonal da indentação (4d). Após a medição das diagonais de impressão, serão calculados os valores da dureza Vickers do material (GPa), conforme a Equação 6^[50]:

$$HV = 0,0018544 \left(\frac{P}{d^2} \right)$$

Equação 6 – Valores da Dureza Vickers (GPa)

Onde:

HV = Dureza Vickers (GPa);

P = carga aplicada (N);

d = médiaaritmética dos comprimentos das duas diagonais (mm).

6.5.6. Determinação da Tenacidade à Fratura (KIC)

A metodologia aplicada para a delimitação da tenacidade à fratura por indentação Vickers das amostras segue a norma [32], a qual fornece o procedimento deteste padrão para a obtenção da tenacidade à fratura de cerâmicas avançadas em temperatura ambiente^[50].

Para a escolha da equação utilizada para determinar da tenacidade à fratura por indentação (KIC) será levada em consideração a razão *c/a* proposta por ASTM^[25]. De acordo com Niihara^[26], $sec/a < 3,5$ o comportamento de trincas apresentado é do tipo [34], e a tenacidade à fratura é calculada de acordo com a Equação 7^[50]:

$$K_{IC} = 0,0084 (E/HV)^{0,4} \left[P / (a \cdot l^{0,5}) \right]$$

Equação 7 - Tenacidade à fratura por indentação (KIC)

Onde

E é o módulo de Young (GPa),

H é a dureza (GPa),

P é a carga de indentação aplicada (N), *a* e *l* são parâmetros de indentação (μm).

6.5.7. Citotoxicidade

Segundo determinações da ISO10993-5 (2009), para avaliar a biocompatibilidade de dispositivos biomédicos, deve-se primeiramente utilizar-se do teste de ensaio de citotoxicidade *in vitro*, a fim de chegar a comprovação da não toxicidade, que consiste no estudo da biocompatibilidade do produto que pode ter continuidade realizando-se os ensaios necessários em animais de laboratório [64, 65].

Na seara da toxicidade, diversos métodos *in vitro* de biomateriais foram padronizados utilizando testes de culturas celulares, sendo que os mecanismos padrões de citotoxicidade buscam colocar o material indiretamente ou diretamente em contato com uma cultura de células de mamíferos quando observa-se alterações celulares por diferentes situações, entre os quais estão a inibição do desenvolvimento de colônias celulares ou incorporação de corantes vitais.

Assim, a fim de verificar a citotoxicidade, a viabilidade celular expõe a existência de corantes vitais como o vermelho neutro que dissolvido em água atravessa a membrana celular, se concebendo centralmente nos lisossomos, por ligações eletrostáticas hidrofóbicas em sítios aniônicos na matriz lisossomal onde este se fixa. Sendo que diversas substâncias podem danificar as membranas alcançando resultados no decréscimo de captura e ligação do vermelho neutro, ocasionando a distinção entre células danificadas ou mortas e células vivas, pela medida de intensidade de cor da cultura celular [64].

Além disto, algumas vantagens são apresentadas pelos métodos *in vitro* em relação aos *in vivo*, como limitar o número de variáveis experimentais. Ademais, por este método é possível obter com facilidade dados essenciais, além de apresentar período de teste mais curto em muitos casos. A problemática da extrapolação dos dados obtidos *in vitro* na aplicação clínica de materiais biocompatíveis pode ser vencida com materiais de referência apropriados utilizados em clínicas [63, 65].

Posto isto, o ensaio de citotoxicidade pelo processo de incorporação do vermelho neutro é um teste *in vitro* eficaz, de baixo custo, reprodutível e quantitativo para selecionar substâncias potencialmente tóxicas, sendo baseado no fato de que o vermelho neutro é um corante solúvel em água e que atravessa a membrana plasmática celular e se concentra nos lisossomas de células vivas. Ademais,

diversas substâncias danificam as membranas celulares e lisossomais resultando no decréscimo de captura e ligação do vermelho neutro. Portanto, é possível distinguir entre células vivas e mortas pela medida da intensidade de cor no final do ensaio [64].

7. RESULTADOS

7.1. Caracterização das matérias primas

A Figura 14 apresenta difratogramas de raios X de matérias primas utilizadas para sinterização de compósitos, como a utilização do pó de alumina e a simulação realizada para determinação dos parâmetros cristalográficos^[49].

a)

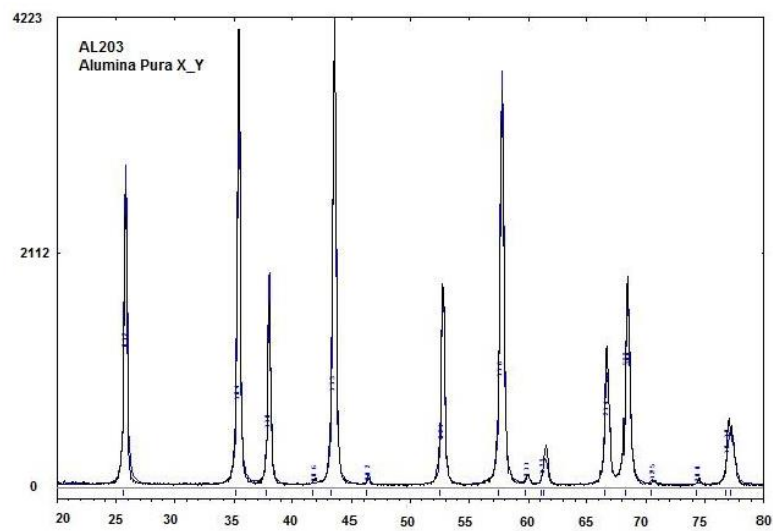


Figura 1 – Difratograma 1

b)

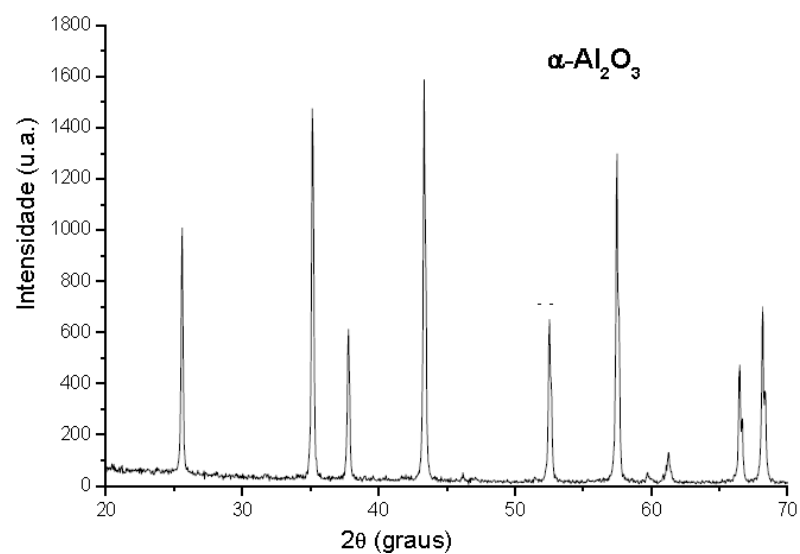


Figura 15 - Difratograma 2

Figura 14: a) Difratoograma do pó de alumina pura, apresentando a fase indexada a partir da base de dados JCPDS;

Figura 15: b) Simulação gerada pelo programa PowderCell junto a fase teórica da alumina.

A Figura 16 apresenta o difratograma do pó de ZrO_2 nanoparticulado utilizado nos estudos.

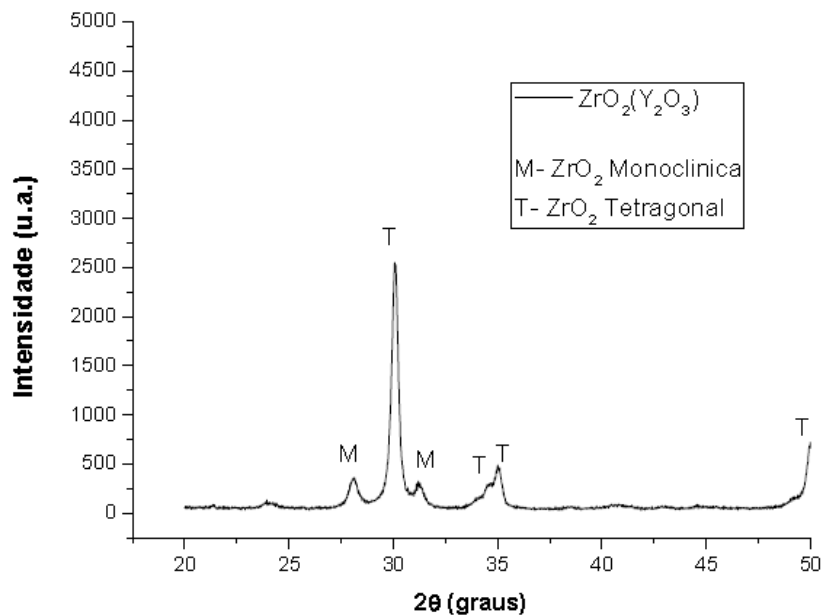


Figura 2 - Difratoograma de raios X do pó de $ZrO_2(Y_2O_3)$.

A Fase predominante no pó de zircônia é a tetragonal, considerada fase metaestável, é reconhecida como responsável pelo aumento da resistência mecânica das cerâmicas. Porém, a fase monoclínica, considerada como fase estável, ainda é observada. Ademais, é possível observar que os graus de impurezas das matérias primas são ínfimos dentro da faixa de análise. Espera-se que esta fase monoclínica, da qual não se obtém ganhos de resistência mecânica, seja totalmente convertida em tetragonal, após a etapa futura de sinterização^[49].

A Figura 17 apresenta microfotografias representativas da morfologia dos pós de ZrO_2 utilizados nesta pesquisa^[49].

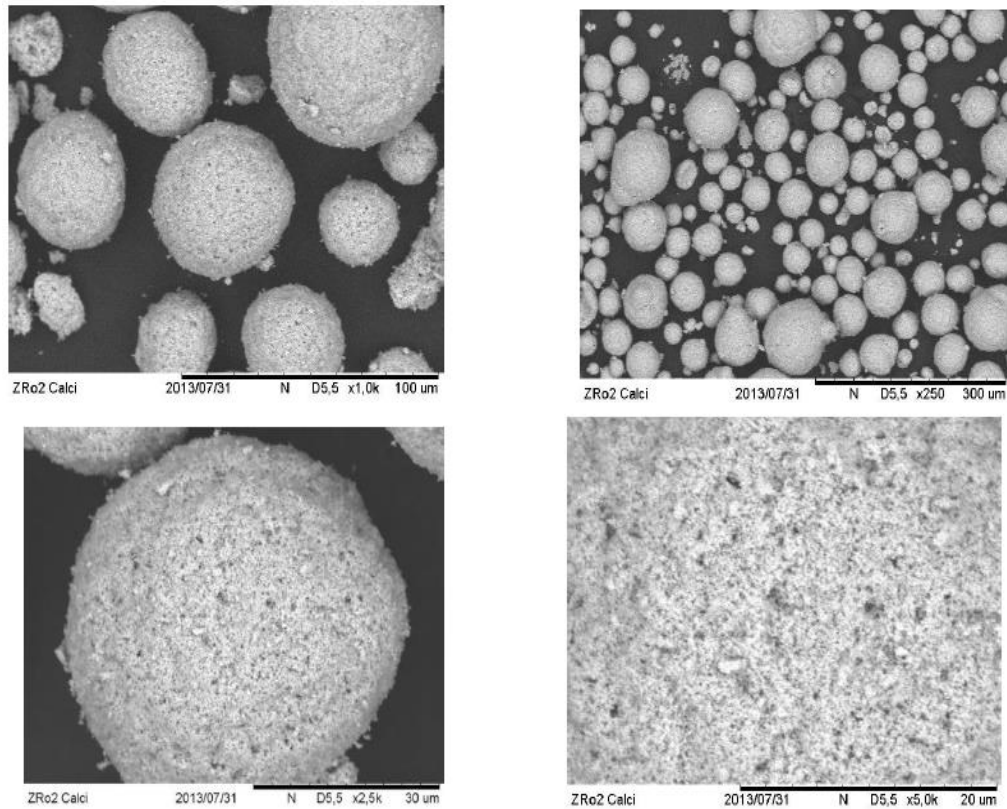


Figura 17 - MEV dos pós de $ZrO_2(Y_2O_3)$ utilizados neste trabalho.

A morfologia esférica das partículas, na verdade é típica dos aglomerados formados durante a síntese dos pós. As nano partículas são observadas na imagem de maior ampliação (5000x). Figura 6.3, na qual pode ser verificado a presença de uma grande quantidade de nano partículas compondo este aglomerado^[49].

7.2. Caracterização das Misturas de Pós

A Figura 18 apresenta micrografia representativa das misturas de pós após a presença de aglomerados, possivelmente causados por umidade residual após o processo de secagem^[37].

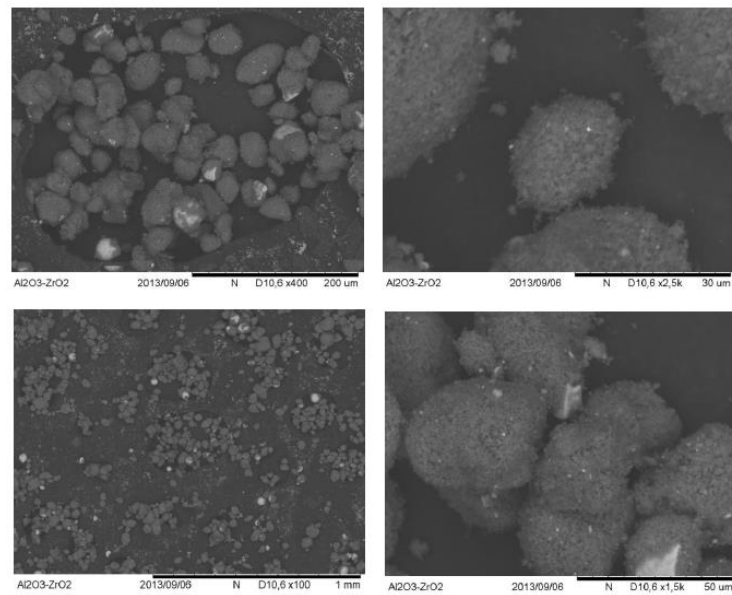


Figura 18 - Micrografia da mistura de pós após moagem e peneiramento

7.2.1. Caracterização das amostras compactadas

Vale analisar que conforme difratograma da Figura 19, há a prensa uniaxialmente a 50 MPa das fases cristalinas antes do processo de sinterização. Verifica-se ainda que as amostras estão homogêneas, devido a presença das fases cristalinas de α -Al₂O₃, ZrO₂ tetragonal e ZrO₂ monoclinica.

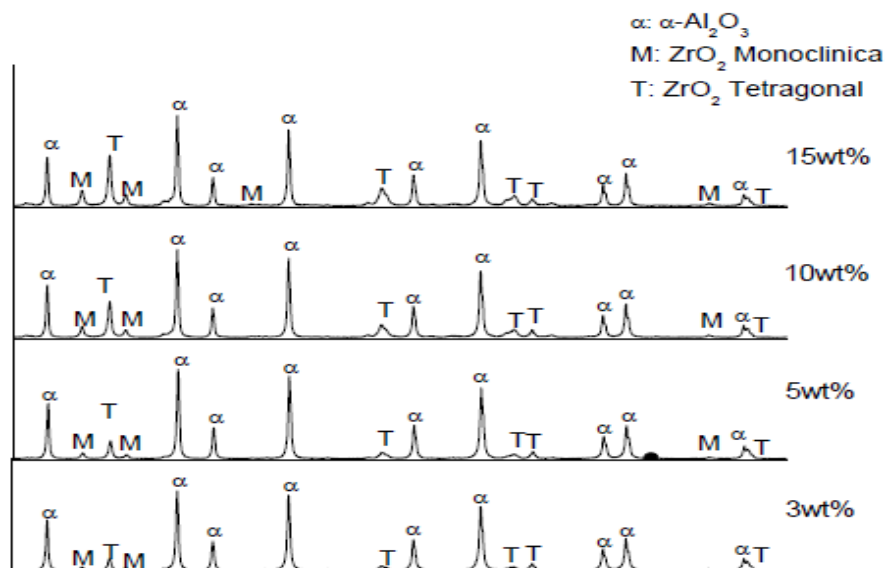


Figura 19 – Difratograma em Raios X das amostras compactadas em diferentes composições de ZrO₂(Y₂O₃)

Ademais, a Figura 20 demonstra os resultados da densidade relativa dos compactos a verde e dos compósitos sinterizados a 1600°C durante 2h.

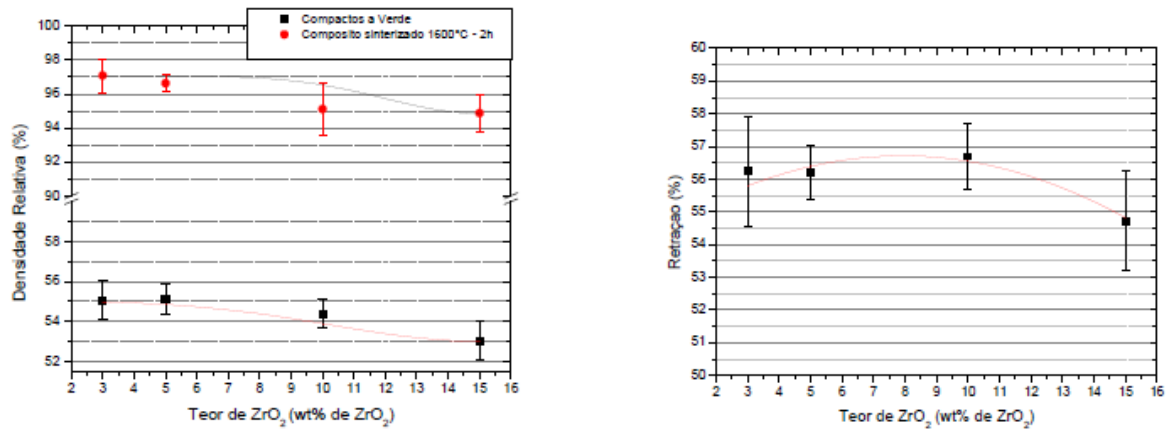


Fig. 20 – Densidade relativa e Retração volumétrica em função do teor de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada: compactos a verde (linha vermelha), e compósitos sinterizados (linha preta).

É notório que na Figura 20, as amostras compactadas demonstram densidade a verde na ordem de 55%. Ocorre que a aplicação de 5% de ligante, em peso, propicia a homogeneidade do compósito, fazendo com que as partículas de ZrO₂ se alojem na matriz de Al₂O₃, ocasionando alto grau de densidade a verde nas amostras. Posteriormente ao processo de sinterização, o compósito apresentou densidade relativa superior a 95%, o que incita compreender que os ciclos de sinterização das amostras foram eficazes, permitindo a eliminação contínua do ligante utilizado no processo de prensagem, aumento do crescimento dos grãos, que por sua vez, causará a eliminação de poros nas amostras sinterizadas. Na retração volumétrica do material após o processo de sinterização a 1600°C – 2h, atingiu-se o valor máximo de 55%, o que indica que quanto maior a porcentagem, em peso, de ZrO₂ no compósito, menor será a retração volumétrica do material, devido ao coeficiente de expansão térmica do ZrO₂ ($\alpha = 130 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ser maior do que o do Al₂O₃ ($\alpha = 80 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (8-9).

Já a Figura 21 apresenta os compósitos sinterizados com diferentes proporções em massa de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada as quais foram analisadas por Difração de Raios-X (DRX).

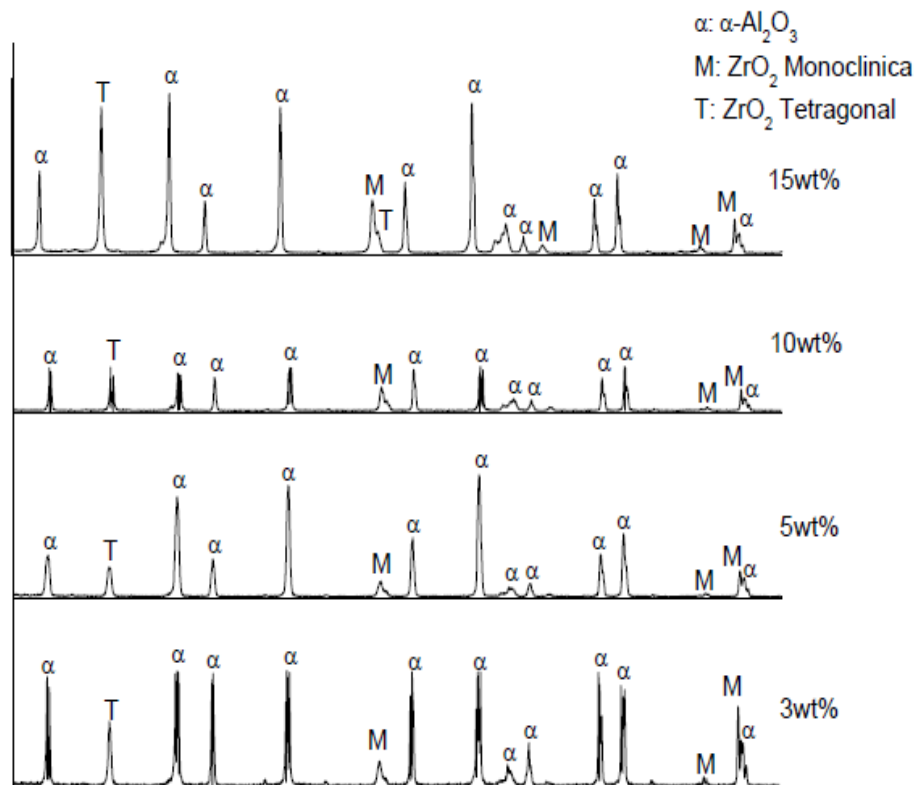


Figura21 - Difratoograma dos compósitos sinterizados a 1600 °C durante 2h com diferente teores de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticulada

Diante do exposto, é possível notar que os picos cristalinos de ZrO_2 tetragonal (fase metaestável) elevam-se de acordo com os teores $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanoparticulada, quando adicionado na matriz de α - Al_2O_3 . Aliás, observa-se em pequena proporção a presença de ZrO_2 monoclinica, na faixa de análise 2θ entre 30° a 50° , o que independe dos compósitos cerâmicos analisados. Em comparação com o difratograma das amostras compactadas, constata-se o aumento da fase tetragonal (picos cristalinos) após o procedimento de sinterização, ocasionando a majoração da resistência mecânica do compósito.

Na Figura 22, verifica-se os resultados em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras sinterizadas, lixadas até a granulação P1200 e polidas com pasta de diamante até $1\ \mu\text{m}$, sendo que as amostras lixadas e polidas foram atacadas termicamente a $1450^\circ\text{C} - 20\ \text{min}$, e em seguida metalizadas, cobrindo a superfície com uma fina camada de ouro, de forma a melhorar a visualização dos contornos de grão e a posição dos grãos de zircônia na matriz de α - Al_2O_3 .

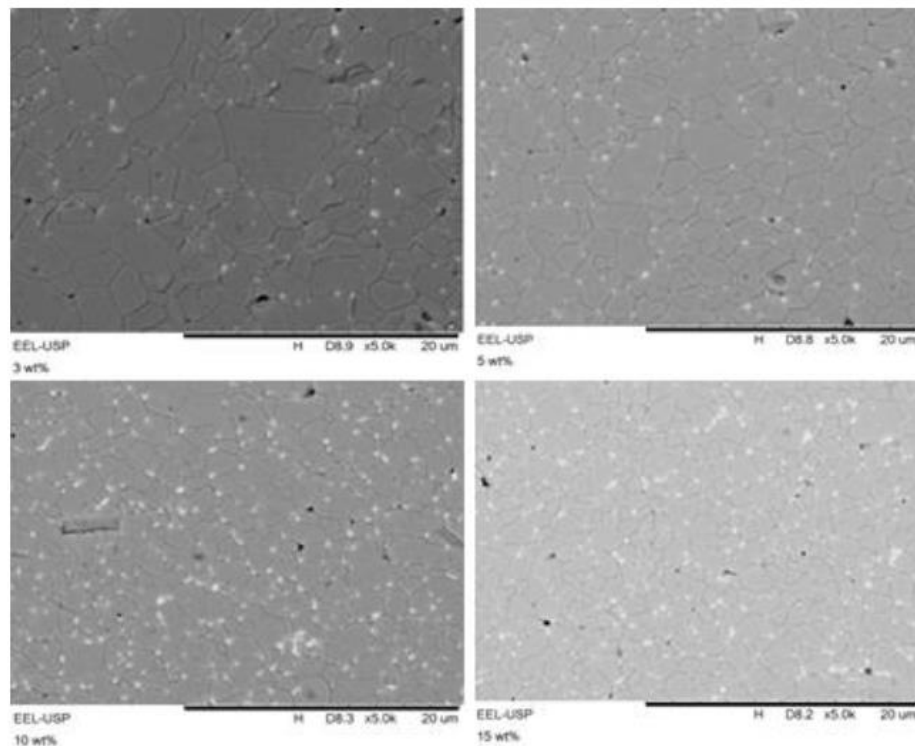


Figura 22 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do compósito Al₂O₃ com diferentes proporções de ZrO₂(Y₂O₃): 3wt% ZrO₂; 5wt% ZrO₂; 10wt% ZrO₂; 15wt% ZrO₂

Conforme imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos sinterizados na Figura 22, nota-se que as partículas de ZrO₂ (imagem clara) estão alinhadas em torno dos contornos de grão da matriz de α -Al₂O₃ (imagem escura), sendo que se aumentar a fração em massa de ZrO₂(Y₂O₃), aumenta-se a quantidade de aglomerados de grãos de ZrO₂ em torno dos contornos de grão, fazendo com que haja o aumento da tenacidade do compósito por transformação de fase.

Já na Figura 23, conforme imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), verifica-se as amostras fraturadas em diferentes proporções de ZrO₂(Y₂O₃), observando a distribuição de grãos de ZrO₂ no interior dos compósitos sinterizados e fraturados, aplicando uma tensão cisalhante.

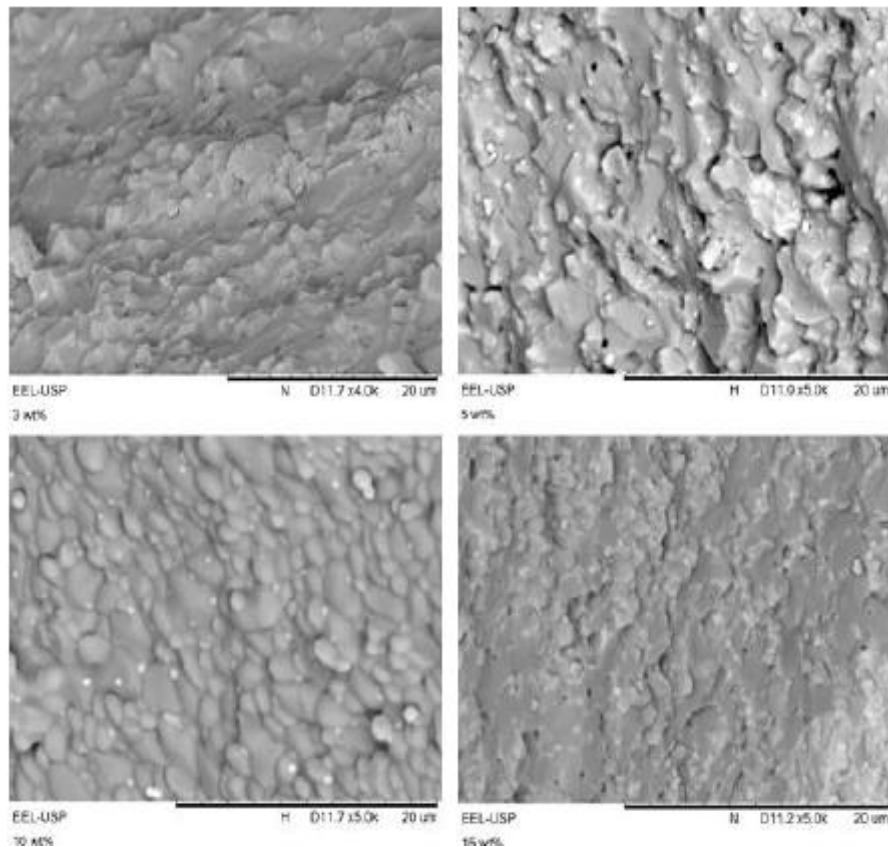


Figura 23– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras fraturadas, em diferentes proporções de ZrO₂(Y₂O₃): 3wt% ZrO₂; 5wt% ZrO₂; 10wt% ZrO₂; 15wt% ZrO₂

Conforme figura 23, é possível notar os grãos de ZrO₂ posicionados no interior dos compósitos fraturados na matriz de α -Al₂O₃ observando a morfologia das amostras após a fratura.

Com relação as propriedades mecânicas, a figura 26 permite observar que o aumento da fração mássica de ZrO₂(Y₂O₃) nanoparticulada na matriz de Al₂O₃, juntamente com o aumento da densificação do compósito ocasiona a diminuição da dureza do material. Além, nota-se o aumento da tenacidade a fratura do material, justificada pela ativação de mecanismo de tenacificação por transformação de fases do reforço de zircônia. Este fenômeno é causado devido as tensões residuais de propagação de trincas na matriz de Al₂O₃ ao se propagar pode encontrar grãos de ZrO₂ causando a transformação de fase do grão de ZrO₂ em uma fase mais estável causando o aumento da tenacidade a fratura do material.

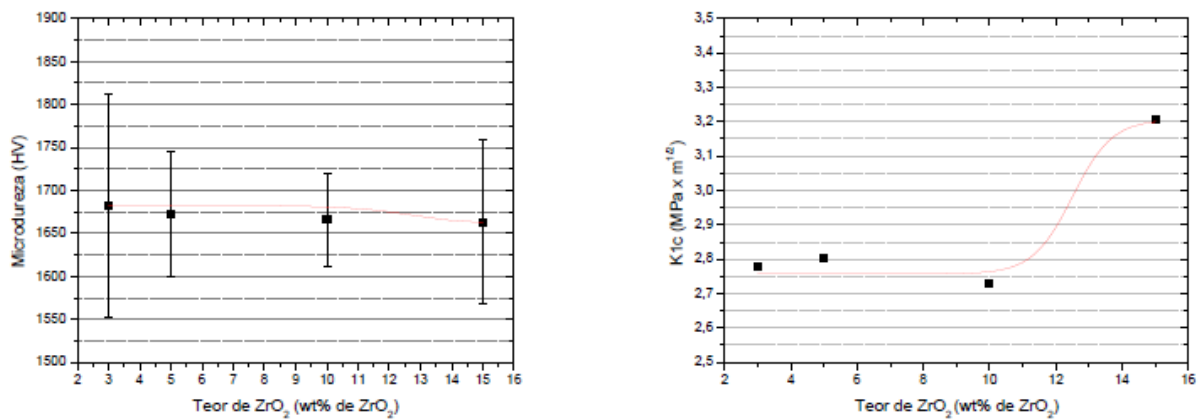


Fig. 24 – Microdureza Vickers e Tenacidade a Fratura dos compostos sinterizados em diferentes proporções de ZrO₂(Y₂O₃)

Ademais, a figura 25 demonstra os resultados do tamanho médio de grão (TMG), através do software IMAGEJ, sendo possível determinar o diâmetro de Ferret das partículas dos compósitos com diferentes proporções de ZrO₂ nanoparticulada.

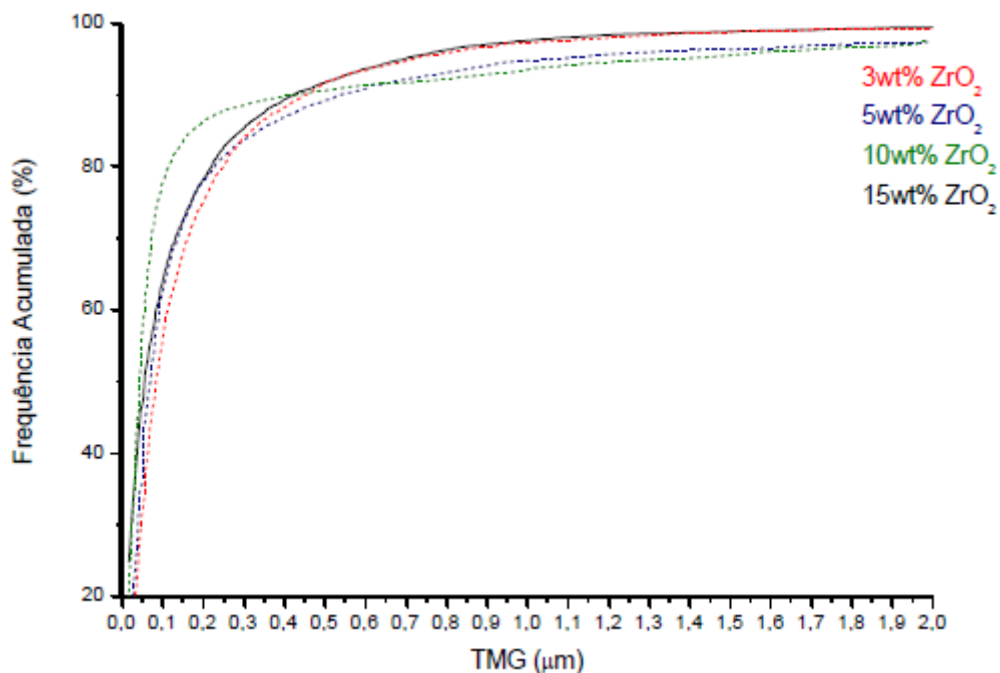


Fig. 25– Tamanho Médio de Grão de Al₂O₃ em compósitos com diferentes proporções, em peso, de ZrO₂: a) 3% ZrO₂(Y₂O₃); b) 5% ZrO₂(Y₂O₃); c) 10% ZrO₂(Y₂O₃); d) 15% ZrO₂(Y₂O₃)

Dessa forma, é evidente que através da sobreposição das curvas nos gráficos identifica-se que a matriz de α -Al₂O₃ não sofreu alteração quanto ao teor de ZrO₂(Y₂O₃)(8), concluindo que o tamanho de grão somente será influenciado pela tempo e temperatura de sinterização das amostras.

E possível observar conforme figura 26 e tabela 4 da placa 1, e figura 27 e tabela 5 da placa 2, que o teste de citotoxicidade devem estar de acordo com a ISO 10993-5, a fim de que os extratos dos materiais a serem testados sejam colocados em contato com uma cultura de células de mamíferos, em microplacas de 96 poços, de forma que o resultado seja apresentado em índice de citotoxicidade (IC_{50}), o qual significa que a concentração do extrato do material provoca 50% de morte na população celular.

Concentração Extrato (%)	% Viabilidade celular \pm cv					
	Controle negativo	Controle positivo	3% ZrO ₂ Z Pex	3% ZrO ₂ reciclada	5% ZrO ₂ Z Pex	5% ZrO ₂ Reciclada
100	100 \pm 6	1 \pm 8	104 \pm 4	99 \pm 4	104 \pm 2	105 \pm 3
50	105 \pm 2	30 \pm 5	106 \pm 2	106 \pm 1	107 \pm 1	98 \pm 7
25	106 \pm 5	105 \pm 3	93 \pm 10	95 \pm 7	95 \pm 6	99 \pm 3
12,5	104 \pm 4	104 \pm 3	105 \pm 1	105 \pm 2	104 \pm 1	101 \pm 3
6,25	102 \pm 3	101 \pm 3	99 \pm 11	87 \pm 11	98 \pm 1	98 \pm 3

Tabela 4 - resultados do Ensaio de Citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro

Controle positivo com $IC_{50} = 42\%$

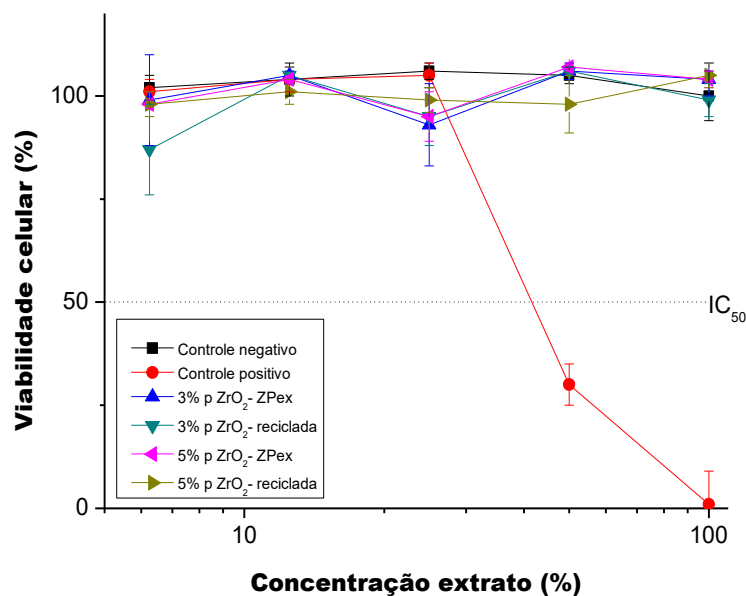


Figura 26 - Curvas de Viabilidade Celular obtidas no Ensaio de Citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro

Concentração Extrato (%)	% Viabilidade celular \pm cv					
	Controle negativo	Controle Positivo	10% ZrO ₂ Z Pex	10% ZrO ₂ Reciclada	15% ZrO ₂ Z Pex	15% ZrO ₂ reciclada
100	100 \pm 6	1 \pm 8	97 \pm 4	102 \pm 3	95 \pm 5	102 \pm 6
50	105 \pm 2	30 \pm 5	97 \pm 10	104 \pm 10	103 \pm 1	102 \pm 6
25	106 \pm 5	105 \pm 3	92 \pm 5	82 \pm 2	88 \pm 14	98 \pm 6
12,5	104 \pm 4	104 \pm 3	100 \pm 2	98 \pm 1	98 \pm 3	100 \pm 5
6,25	102 \pm 3	101 \pm 3	101 \pm 1	102 \pm 3	95 \pm 6	101 \pm 9

Tabela 5 - Resultados do Ensaio de Citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro

Controle positivo com IC₅₀ = 42 %

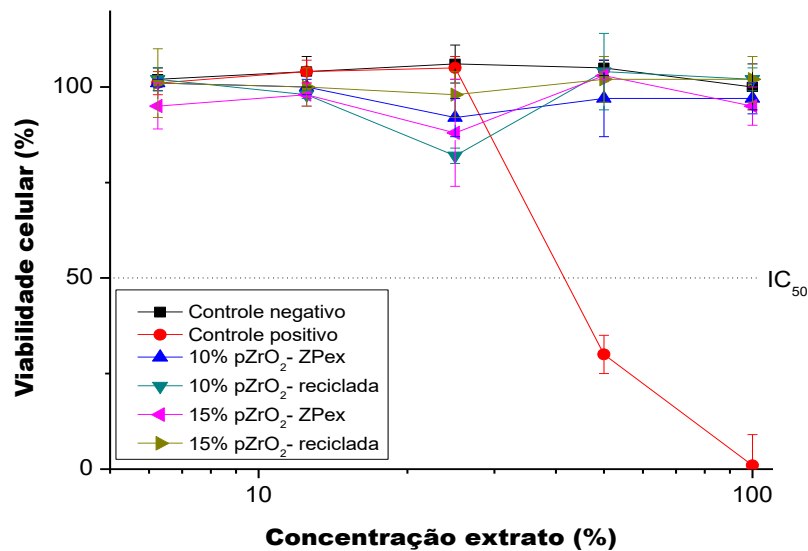


FIGURA 27 - Curvas de Viabilidade Celular obtidas no Ensaio de Citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro

Conforme demonstrado acima, frente a leituras de densidade óptica calculou-se a porcentagem de sobrevivência das células em cada diluição pela comparação com a média do controle de células (100% viabilidade celular). Na curva obtida pela projeção da porcentagem de sobrevivência em função da diluição do extrato em gráfico (curva de viabilidade celular) encontra-se o índice de citotoxicidade (IC₅₀) do material. A IC₅₀ define a concentração do extrato que lesa ou mata 50% da população celular no ensaio de citotoxicidade.

Já as curvas de viabilidade celular das amostras que se encontram acima da linha de 50% e que apresenta na concentração de 100% do extrato a viabilidade celular $\geq 70\%$ são definidas como não citotóxicas, sendo que as que cruzarem esta linha ou estiverem abaixo dela são consideradas citotóxicas, além do IC50 ser obtido na intersecção da curva de viabilidade celular e a linha de 50%.

Com relação ao controle do ensaio, este em regra é realizado pelo controle de células, onde a medida de DO deve ser $\geq 0,3$, sendo que a checagem da qualidade da concentração-resposta, demonstra que o IC50 deverá estar entre duas ou três respostas de inibição da incorporação do vermelho neutro, entre 10-90% de viabilidade celular.

No tocante a solubilidade química, é impreterível demonstrar que as amostras contendo diferentes concentrações de ZrO₂ ZPex e ZrO₂ Reciclada, oriundas de blocos pré-sinterizados, foram submetidas aos ensaios de solubilidade química em condições normais de temperatura durante 5min e em temperatura controlada a 80°C durante 1hr, ambas utilizando ácido acético 5% com água grau 2.

ZrO₂ ZPex - Condições normais (T_{AMB.} – 5min)		
Composição	Massa inicial (g)	Massa final (g)
3%p ZrO ₂	2,1149	2,1148
5%p ZrO ₂	2,1153	2,1153
10%p ZrO ₂	2,2561	2,2558
15%p ZrO ₂	2,3970	2,3968

ZrO₂ ZPex - Forno (80°C – 1hr)		
Composição	Massa inicial (g)	Massa final (g)
3%p ZrO ₂	2,1148	2,1148
5%p ZrO ₂	2,1153	2,1156
10%p ZrO ₂	2,2558	2,2557
15%p ZrO ₂	2,3970	2,3968

ZrO₂ Reciclada - Condições normais (T_{AMB.} – 5min)		
Composição	Massa inicial (g)	Massa final (g)
3%p ZrO ₂	1,0189	1,0187
5%p ZrO ₂	1,0779	1,0774
10%p ZrO ₂	1,0687	1,0682
15%p ZrO ₂	1,005	1,004

ZrO₂ Reciclada - Forno (80°C – 1hr)		
Composição	Massa inicial (g)	Massa final (g)
3%p ZrO ₂	1,0187	1,0187
5%p ZrO ₂	1,0775	1,0775

10%p ZrO ₂	1,0682	1,0688
15%p ZrO ₂	1,004	1,004

Tabela 6 - concentrações de ZrO₂ ZPex e ZrO₂ Reciclada

Assim, é notório a importância do teste para analisar se houve perda de material, bem como evitar qualquer dano à exposição orgânica, conforme ISO6872 (2015) para averiguar a presença de alteração na estrutura do material.

8. CONCLUSÃO

A preparação das misturas de pós foi realizada de forma eficiente, com misturas apresentando boa distribuição e sendo preparada de forma rápida pelo uso de moinho planetário. As etapas de aquisição das matérias primas foram realizadas e a viabilização de usinagem em prototipadora já está devidamente agendada.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] GOHARIAN, P.; NEMATI, A.; SHABANIAN, M.; AFSHAR, A. Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass–ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids journal**. Article history: Received 20 May 2009. Received in revised form 24 October 2009. Available online 4 January 2010. Disponível em: homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol.
- [2] KELLY JR, B. P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Aust Dent J*. 2011; 56(1): 84-96.
- [3] GOMES, E. A.; ASSUNÇÃO, W.G.; ROCHA, E.P.; SANTOS, P.H. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. Ceramic in dentistry: current situation. *Cerâmica*. 319-325, 2008.
- [4] L.L. HENCH, J. WILSON, An Introduction to Bioceramic. Singapura: World Scientific, (1), 1993,1-23. (Advanced Series in Ceramics,1).
- [5] ANUSAVICE, K.J., Phillips' Science of Dental Materials, 11th Edition, 832p, 2003, Elsevier, UK.
- [6] HARDER, S.; WOLFART, S.; ESCHBACH, S.; KERN, M. Eighty ear out come of posterior inlay-retained all ceramic fixed dental prostheses. **J Dent**. 2010; 38(11): 875-81.
- [7] FASBINDER, D. J.; DENNISON, J. B.; HEYS, D.; NEIVA, G. A clinical evaluation of chairside lithium disilicate CAD/CAM crowns: a two-year report. **J Am Dent Assoc**. 2010; 141 Suppl2:10S-4S.
- [8] KELLY JR, BENETTI P. **Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice**. *Aust Dent J*. 2011; 56(1): 84-96.
- [9] J. W. MCLEAN, **The science and art of dental ceramics, vol II: bridge design and laboratory procedures in dental ceramics**, Ed. Rio de Janeiro:Quintessence, Rio de Janeiro, RJ (1980).
- [10] SCHMITT, J.; WICHMANN, M.; KARL, M.; GÖLLNER, M.; LOHBAUER, U.; HOLST, S. Surface characteristics of zirconia-based posterior restorations: clinical and scanning electron microscopic analysis. **J Can Dent Assoc**. 2011; 77: b31.
- [11] FERNANDES, José Heitor Machado. **Semiologia Ortopédica Pericial**. 2012. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/semiologiaortopedica/Modulo_17.pdf> Acesso em 2017
- [12] CRUZ, Francisco Bruno Nogueira. Especialidades: Artroplastia Quadril. Disponível em: <<http://www.drbrunonogueira.com.br/especialidades.php>> Acesso em 2017

- [13] ALVES, Hugo Leonardo Rocha; STAINER, Daniel; BERGMANN, Carlos Pérez. **Método alternativo para fabricação de cabeça femoral cerâmica para próteses de quadril.** Revista Brasileira de Engenharia Biomédica= *Brazilianjournalofbiomedicalengineering*. Vol. 20, n. 2/3, p. 81-88, 2004.
- [14] ALVES, H. L. R.; BERGMANN, C. P.; STAINER, D. **Produção e caracterização de uma alumina aplicada como cabeça femoral em próteses de quadril.** Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica. João Pessoa: PB. 2003
- [15] ROSITO, Ricardo. **Material das Próteses.** Disponível em: <http://www.drrosito.com.br/article_id_61.html> Acesso em 2017
- [16] PELLEGRINI, Jorge. **A Cirurgia do Quadril.** Disponível em: <<http://jorgepellegrini.blogspot.com.br/2013/05/a-cirurgia-do-quadril.html>> Acesso em 2017
- [17] BUSATO, Thiago Sampaio. **Artroplastia do Quadril.** Disponível em: <<http://medicinadoquadril.com.br/site/proteses/>> Acesso em 2017
- [18] FILHO, F. P.; NOGUEIRA, R. E. F. Q.; GRAÇA, M. P. F., VALENTE, M.A.; SOMBRA, A. S. B., SILVA, C. C. **Structural and Mechanical study of the Sintering effect in Hydroxyapatite doped with Iron Oxide.** Physica B, 2008.
- [19] BELLON, Pâmela Antunes **Síntese do biovidro e sua caracterização.** Monografia apresentada como requisito para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2012. 59f.
- [20] RODRIGUES, Luciano Brito. **Aplicações de biomateriais em ortopedia.** Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Brasil, 2013.
- [21] DAGUANO, Juliana KelmyMacario de Faria. **Biovidros e vitrocerâmicos bioativos do sistema 3CaO P₂O₅-SiO₂-MgO para aplicações biomédicas: processamento e caracterizações estruturais, mecânicas e biológicas.** Tese de doutorado – USP/ EEL.2011.
- [22] BATH, S. V. **Biomaterials**, p.181. *NarosaPublishingHouse*. Nova Dheli, Índia. 2002.
- [23] SANTOS, C.; ELIAS, C.N.; MELO, A.M.; MONTEIRO, S.N. Zirconia block properties used for CAD/CAM dentistry restorations. **Materials Science Forum**, 2012, 727-728: 804-808.
- [24] CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, 2006; 27: 535-43.
- [25] SOARES, P.C.; LEPIENSKI, C.M. Residual estresse determination on lithium disilicate glass-ceramic by Nano indentation. **Journalof Non-CrystallineSolids**, v.348, 2004, pp. 139–143.

- [26] PEREIRA, M. M.; Mansur, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro. Cultura Médica, cap. 2, p. 39-58.2006
- [27] CORBELLINI, Marcelo Peixer, **Estudo das Propriedades Mecânicas e Biológicas de Compósito de PMMA/EHA com carga vítrea**. Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Engenharia de Materiais, 2006. 71 p
- [28] ASTM F90 – 09, **Standard Specification for Wrought Cobalt-20Chromium-15Tungsten-10Nickel Alloy for Surgical Implant Applications** (UNS R30605), 2009.
- [29] FERREIRA, Yuri Carvalho et al. **Caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de Nb₂O₅ para aplicações espaciais**. Relatório final de projeto de iniciação científica–INPE, 2011.
- [30] SOUZA, J. V. C.; NONO, M. C. A.; MINEIRO, S. L. , **Effect of Nb₂O₅ on microstructure and crystalline phase in zirconia ceramics**, Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMat 2006), Florianópolis: SC. 2006.
- [31] MORAES, MCCSB. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, IME, Rio de Janeiro: RJ. 2004.
- [32] ASTM F136 - 12a, **Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications** (UNS R56401), 2012.
- [33] ROACH, Paul David Eglin, Kirsty Rohde, Carole C. Perry. **Modern biomaterials: a review—bulk properties and implications of surface modifications**. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007, 18, 7, pp 1263-1277.
- [34] SILVA, Larissa Bezerra da. **Estudo da sinterização de resíduo odontológico microparticulado do sistema cerâmico ZrO₂-Y₂O₃**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2014
- [35] HABIBE, Alexandre Fernandes. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas à base de ZrO₂ utilizando um biovidro do sistema 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO como aditivo de sinterização**. 132 f.: il. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo. Lorena, 2007.
- [36] GALIZA, José Alex Gonçalves de. **Análise da resistência de pontes fixas em zircônia aplicadas em próteses dentárias aparafusadas**. 85 f. Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

- [37] MINEIRO, S. L. **Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas**. São José dos Campos: INPE, 2007. 196 p.
- [38] JCPDS. **Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys**. JCPDS *International centre for diffraction data*, 2002.
- [39] HIRSCHMANN, Ana Claudia de Oliveira. **Compósitos cerâmicos porosos de alumina-zircônia para aplicação em sistemas de controle térmico para satélites: obtenção e caracterização**. São Jose dos Campos: INPE, 2008. 137p.
- [40] TEOH, S.H. **Introduction to biomaterials engineering and processing – an overview**. In: HIN, T.S. *Engineering Materials for biomedical applications*. Singapore: *World Scientific*, 2004. p. 1-15.
- [41] NAVARRO, M.; MICHIARDI, A.; CASTAÑO, O.; PLANELL, J.A. **Review - Biomaterials in orthopaedics**. *Journal of the Royal Society Interface*, v. 5, p. 1137–1158, 2008.
- [42] MARINHO, A. R. O. et al. **Avaliação das propriedades tecnológicas de refratários dos sistemas alumina-zircônia e alumina-zircônia-sílica**. 1º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Cuiabá: MT. 2014
- [43] TEIXEIRA, L. H. P. et al. **Sinterização e propriedades mecânicas do compósito Y-TZP/Al**. *Cerâmica*, v. 53, p. 227-233, 2007.
- [44] SOUZA, Fernando Barcelos Marcolino de. **Caracterização de cerâmicas porosas de alumina reforçada com zircônia produzidas pelo método da réplica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 65 f.2008
- [45] BOOTH, Wayne C.; COLOMB, Gregory G.; WILLIAMS, Joseph M. **A arte da pesquisa**. M. Fontes, 2005.
- [46] PALMEIRA, A.A. Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃. 2012, 165pp. (Tese de Doutorado em Ciências Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.
- [47] COSSU, C. M. F. A. et al. **Al₂O₃ reforçado com nanopartículas de ZrO₂ (3% mol Y₂O₃)**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal: RN. 2016.
- [48] CANGANI, Maxwell Pereira. **Caracterização microestrutural de ZrO₂ estabilizada com Y₂O₃ sinterizada a partir de pós nanocristalinos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2011
- [49] DOS SANTOS, Claudinei et al. **Sinterização de Pós Nanoparticulados de ZrO₂ (Y₂O₃)-Efeito da Pressão de Compactação na Densificação**. *Cadernos UniFOA*, v. 1, n. 1, p. 103-115, 2014.

- [50] PEREIRA, Fernanda de Assis Baião Miranda. **Cerâmicas infiltradas à base de espinélio ($MgAl_2O_4$) para aplicações odontológicas**. UniFOA.Volta Redonda: RJ.2016.
- [51] PACHECO, F. R.; CARDOSO, C.; SANTOS, M. M.; FERREIRA, G. **Estratégia para Restabelecimento de Dimensão Vertical de Oclusão com Mini-Jig Estético** - Relato de Caso Clínico. Rev Odonto Bras Central 2012;21(56).
- [52] BOZZOLA, J. J.; RUSSELL, L. D. Electron Microscopy. 2. ed. Jones and **Bartlett Publishers**, Boston – USA, 1992.
- [53] PINI, N. P.; AGUIAR, F. H. B.; LIMA, D. A. N. L.; LOVADINO, J. R.; TERADA, R. S. S; PASCOTTO, R. C. Advances in dental veneers: material, applications, and techniques. **Clinical, Cosmets and Investigational Dentistry**.Vol. 4, pág. 9 – 16, February 2012.
- [54] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. Ceará, 2000.
- [55] JCPDS – International center for diffraction data 2000, Advances in X Ray, Analysis.
- [56] RITTER, R. G.; REGO, N. A. Material considerations for using lithium disilicate as a thin veneer option. **Journal of Cosmetic Dentistry**. Vol. 25, nº 3, pág. 11 – 117, 2009.
- [57] SÁ, L.F.C. **Técnicas e implementação de rotinas para caracterização microestrutural de materiais com grãos equiaxiais**. Dissertação (Mestrado) Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda-RJ, 2011, 123p
- [58] MARCHI, J. **Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitretos de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1999.
- [59] CONRAD HJ, SEONG WJ, PESUN IJ. **Current ceramic materials and systems with clinical recommendations**: A systematic review. J Prosthet Dent. 2007; 98(5): 389-404.
- [60] DAGUANO, J. K. M. F. **“Biovidros e vitrocerâmicos bioativos do sistema $3CaO.P_2O_5-SiO_2-MgO$ para aplicações biomédicas: processamento e caracterizações estruturais, mecânicas e biológicas”**, tese doutorado Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais-PPGEM, Escola de Engenharia de Lorena – EEL, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2010.
- [61] TOMPSON, J. Y; STONER, B. R.; PIASCIK JR. **Ceramics for restorative dentistry: critical aspects for fracture and fatigue resistance**. Mater Sci Eng. 2006; 5: 327-34.

- [62] TINSCHERT, J.; ZWEZ, D.; MARX, R.; ANUSAVICE, K. J. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. **J Dent.** 2000; 28:529-35.
- [63] SANTOS, C.; ELIAS, C.N. **Comparação das propriedades e biocompatibilidade de blocos de zircônia nacionais e importados para uso em prótese dentárias.** Rev. Bras. Implant, 2007, 13 (3): 13-16.
- [64] ROGERO, S. O.; HIGA, O. Z.; SAIKI, M.; CORREA, O. V.; COSTA, I. **Toxicology in Vitro**, v. 14, n. 6, p. 497-504, 2000.
- [65] ISO 10993-5 - Biological evaluation of medical devices part 5: Test of *in vitro* cytotoxicity. **Third edition** 2009-06-01.
- [66] TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para Cientistas e Engenheiros.** V. I, 6ª edição, Ed. LTC, Santa Catarina, Brasil, pp. 670. 2009.
- [67] SILVA, M. A.. **Dilatação térmica e a Calorimetria.** Brasil escola. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/fisica/dilatacao-termica-calorimetria.htm>> Acesso em: 27/12/2013.
- [68] STEVENS, R. Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v.80, p81-85, 1981.
- [69] ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I. Direct Crack Measurements". **J. Amer. Ceram. Soc.** 64 [9], 533-538 (1981).
- [70] BETANCOURT-CANTERA, J. A.; SANCHEZ-DE JESUSA, F.; TORRES-VILLASENOR, G.; BOLARIN-MIRO, A. M.; CORTES-ESCOBEDO, C. A. **Extended solid solubility of a Co-Cr system by mechanical alloying.** **Journal of Alloys and Compounds.** Disponível em: www.elsevier.com/locate/jallcom
- [71] BUSCHINELLI, J. T.; KATO, M. **Manual para interpretação de informações sobre substâncias químicas.** São Paulo: Funda centro, 2012.

