

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DO COMPÓSITO CERÂMICO Y:TZP/TiO₂

R.B.P. Miranda (1)^a; V.Ussui (2); W.G.M. Júnior (1); P.F.César (1); J.
Marchi (3)

- (1) Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo (FOUSP);
(2) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CCTM);
(3) Universidade Federal do ABC (UFABC/CCNH)

^aranulfoo7@gmail.com

RESUMO

Os compósitos de Y:TZP/TiO₂ aliam as propriedades estruturais da zircônia com os efeitos bioativos da titânia, visando a produção de novos materiais para implantes odontológicos. Neste trabalho, a síntese dos compósitos foi realizada a partir dos precursores (oxicloreto de zircônio, cloreto de titânio e cloreto de ítrio) através de uma rota de coprecipitação, obtendo-se 2 composições com 0-10% mol de TiO₂. Os pós foram caracterizados por difração de raios-X, espalhamento a laser, adsorção gasosa e microscopia eletrônica de varredura. O comportamento térmico foi avaliado por análise térmica diferencial a partir de pós submetidos a 1450°C/1h, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os resultados demonstraram uma dependência do comportamento térmico dos compósitos em função do teor de titânia adicionado a matriz de zircônia.

Palavras chaves: zircônia, titânia, co-precipitação e propriedades térmicas

INTRODUÇÃO

Tratamentos dentários envolvendo próteses implanto-suportadas resultam não apenas na completa reabilitação oral de pacientes edêntulos, mas também em uma melhora nas suas características psico-sociais (1). Em implantodontia, os materiais de escolha para substituir a raiz dentária perdida são o titânio comercialmente puro e a liga de titânio (por exemplo, Ti-6Al-4V), os quais possuem excelente biocompatibilidade e altas propriedades mecânicas (2).

Apesar dos bons resultados clínicos, a cor acinzentada do titânio, pode comprometer o resultado estético da reabilitação oral de duas formas: a) ficando exposto com o passar do tempo por conta de retrações gengivais e, b) aparecendo por transparência através dos tecidos perimplantares em pacientes que possuem biótipo gengival fino. O comprometimento estético é mais grave em tratamentos envolvendo dentes anteriores (3). A zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), é uma das principais alternativas às ligas de titânio nos caso de tratamentos envolvendo implantes com grande exigência estética (4).

A Y-TZP é a cerâmica odontológica que apresenta à maior tenacidade a fratura, e devido a essa característica ela pode ser indicada na implantodontia (5). No entanto, um problema relacionado à utilização da Y-TZP em implantodontia é o fato deste material ser bioinerte. Biomateriais bioinertes apresentam uma fraca interação com os tecidos vivos circunvizinhos (6). Na implantodontia, a baixa bioatividade afeta negativamente o processo de osseointegração, podendo levar à falha do implante devido à formação de tecido fibroso ao seu redor (7, 8). Uma alternativa para melhorar a bioinércia da Y-TZP é adicionar à matriz de zircônia outras cerâmicas que resultem em novos compósitos cerâmicos mais bioativos (9, 10). A titânia (TiO_2 ou óxido de titânio) é uma cerâmica polimórfica e pode apresentar três formas cristalinas: rutilo, anatase e brookita (11). Na área biomédica, sabe-se que a titânia induz a deposição de apatita *in vitro*, estimula a osteocondutividade e promove neoformação óssea (12, 13). Dessa forma, o desenvolvimento de um

compósito Y-TZP/TiO₂ visa aliar as propriedades mecânicas da Y-TZP com as propriedades bioativas da TiO₂,

A caracterização térmica através da análise térmica diferencial (ATD) é muito importante para o desenvolvimento de novos biomateriais, já que ela produz informações referentes à identificação de fases cristalinas e transformações de fases presentes no pó, que por sua vez estarão associadas às propriedades mecânicas e biológicas do compósito de Y-TZP/TiO₂. Assim o presente trabalho propõe sintetizar e caracterizar termicamente o compósito Y-TZP/TiO₂.

MATERIAIS E MÉTODOS

1-Síntese dos pós

Os pós cerâmicos foram sintetizados através de uma rota de co-precipitação em meio amoniacal. Inicialmente os precursores (oxicloreto de zircônio, cloreto de titânio e cloreto de ítrio), na forma de soluções aquosas, foram misturados nas proporções desejadas. Estes componentes foram adicionados sob agitação a uma solução aquosa de hidróxido de amônio mantendo-se o pH de precipitação próximo a 10.

O precipitado branco e gelatinoso foi filtrado e depois lavado com água até não se detectar mais íons cloreto (teste com AgNO₃). O precipitado também foi lavado com etanol absoluto (99% CH₃CH₂OH) para a remoção de água, evitando-se a formação de aglomerados mais fortes. Na sequência foi lavado com n-butanol (99,5 % CH₃(CH₃)₂CH₂OH), formando uma mistura azeotrópica com a água remanescente. Utilizando-se um rotoevaporador foi feito a destilação azeotrópica para a remoção da água residual. Após a secagem em estufa (80°C por 24 horas) e calcinação (800°C por 1 hora) os pós foram levados ao moinho de alta energia com etanol e esferas de zircônia por 15 horas. Novamente os pós passaram pelo processo de secagem (80°C por 24 horas) e por último foi feito a desagregação em almofariz de ágata. Ao final os pós foram classificados em uma sequência de peneiras de Mesh/Tyler de 60,150 e 270.(14)

A composição das amostras manteve fixa a relação zircônia/íttria em 3 mol%, alterando a concentração de titânia em 0 e 10 mol%. A tabela 1 mostra os grupos do estudo, suas composições e as respectivas codificações que foram usadas nesse trabalho.

Tabela 1- Grupos experimentais presentes no trabalho, suas composições e codificações

Código amostra	ZrO₂ (mol%)	Y₂O₃ (mol%)	TiO₂ (mol%)
ZY3	97	3	0
T10	87,3	2,7	10

2- Caracterização do pó

2.1 – Análise térmica diferencial (ATD)

O comportamento térmico foi avaliado por análise térmica diferencial (DTA, STA 409, Netzsch). As análises foram realizadas em fluxo dinâmico de ar, até 1450 °C/1h, com taxa de aquecimento de 10°C/min e utilizando-se alumina como material de referência. Essa análise utilizou pós que ainda não tinham sido calcinados, enquanto as análises seguintes utilizaram pós que passaram pela etapa de calcinação.

2.2 - Adsorção gasosa (BET, Brunauer, Emmett, Teller)

A área de superfície específica de um pó (S_{BET}) foi determinada pela adsorção física do gás nitrogênio na superfície do material, para isso é utilizado um analisador de área superficial (*Quantachrome Nova 1200*).

2.3 – Granulometria

Para se obter a distribuição granulométrica dos aglomerados foi utilizado o Analisador de tamanho e forma das partículas *Cilas 1064* em dispersão líquida (pirofosfato de Na).

2.4 - Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A forma e o estado de aglomeração das partículas foram observados por microscopia eletrônica de varredura (Microscópio Phillips modelo XL30).

2.5 - Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas presentes no pó foram identificadas através da análise de difração de raios X (DRX), realizada em um difratômetro (Rigaku, modelo DMAX 2000), utilizando radiação α_1 do cobre, com passo de varredura de 0,02 graus e tempo fixo de contagem de 9 segundos em cada medida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 é observado a curva de ATD dos pós sintetizados e não calcinados. Os picos endotérmicos da região 1 estão associados a liberação de água (15-17). Os picos exotérmicos 2 e 3 podem ser atribuídos a calcinação de compostos orgânicos (15), e é possível observar que a adição de titânia antecipou esses picos. O pico exotérmico 4, presente apenas no grupo T10, pode estar relacionado a cristalização de $ZrTiO_4$ (15). Na temperatura de aproximadamente 1170 °C é observado o pico exotérmico 5, que corresponde a transformação da fase monoclínica para a fase tetragonal da zirconia (16). O pico exotérmico 6, na temperatura de aproximadamente 1270 °C, presente apenas no grupo T10, é atribuído a formação da fase de $ZrTiO_4$ (18).

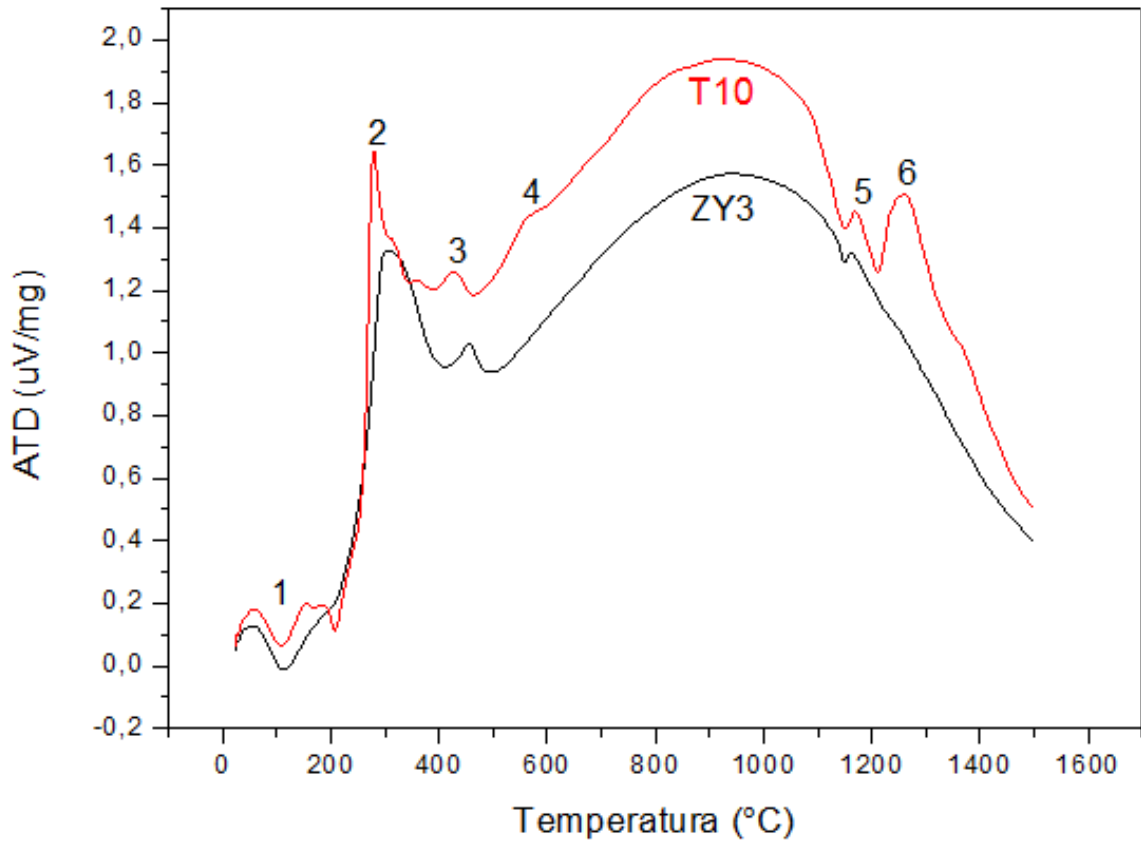


Figura 1 – Curva de ATD dos pós sintetizados e não calcinados

Os valores da área de superfície específica dos pós calcinados são mostrados na tabela 2, sendo o pó mais reativo o ZY3, apresentado área superficial aproximadamente 10% maior que o T10.

Tabela 2 - Valores de área superficial específica dos pós sintetizados

Grupo	ZY3	T10
S_{BET} (m ² /g)	47,4	42,3

Observando as curvas granulométricas apresentadas na figura 2 e os valores de diâmetro mostrado na tabela 3, verifica-se que os aglomerados do grupo ZY3 possuem uma distribuição unimodal variando entre 0,56 a 5,36 μ m. Já o grupo T10 apresenta aglomerados maiores e uma distribuição bimodal que varia entre 0,73 a 17,58 μ m.

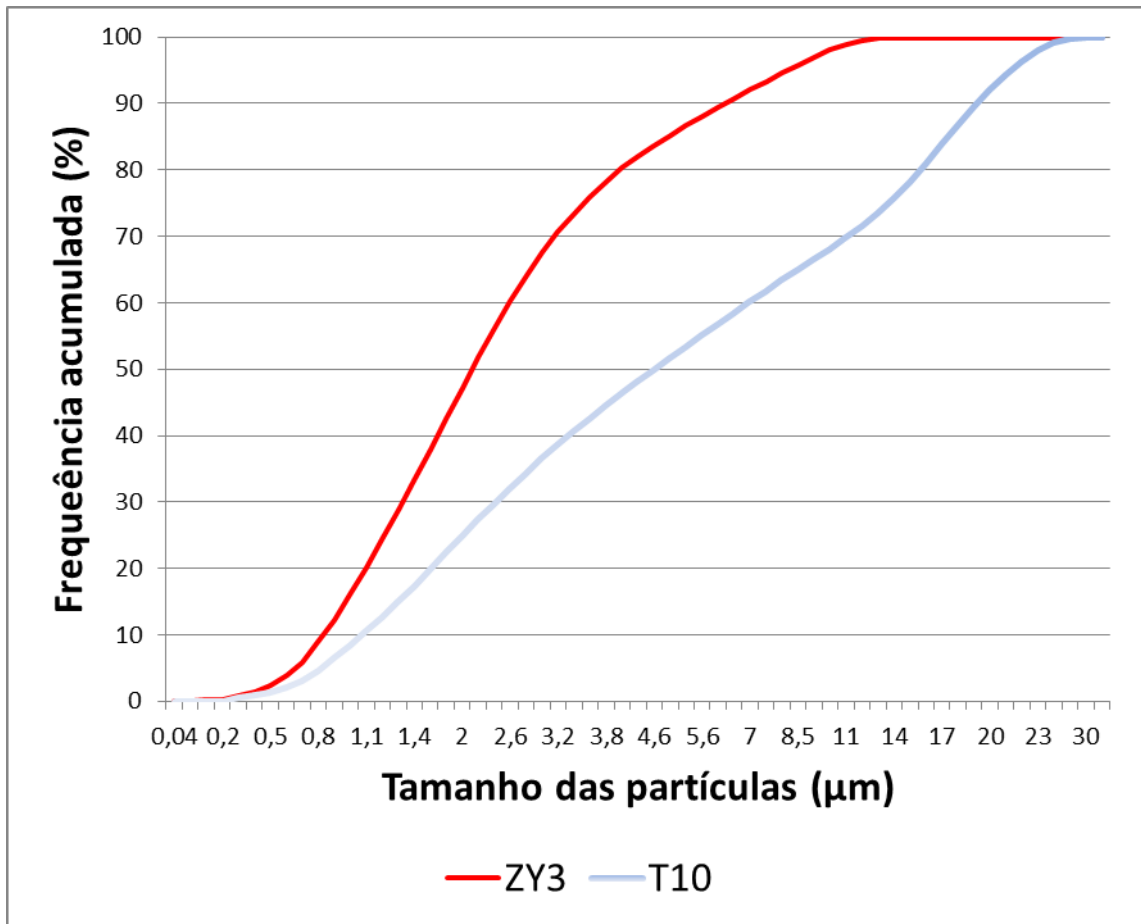


Figura 2- Distribuição granulométrica dos aglomerados dos pós sintetizados

Tabela 3 - Valores do diâmetro de 10%,50% e 90% dos aglomerados dos pós sintetizados

Grupo	Diâmetro 10%(µm)	Diâmetro 50%(µm)	Diâmetro 90%(µm)
ZY3	0,56	1,64	5,36
T10	0,73	3,15	17,58

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (apresentadas na figura 3), mostram que os pós calcinados estão aglomerados e esses são constituídos por partículas de dimensões nanométricas.

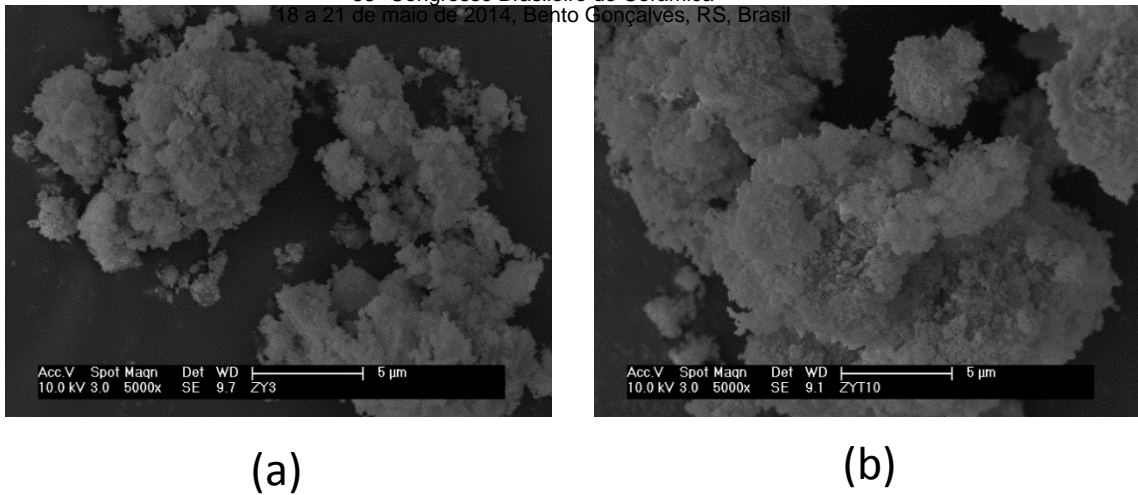


Figura 3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós cerâmicos sintetizados: (a) ZY3 e (b) T10

Os padrões de difração de raios X, dos pós calcinados a 800°C são apresentados na figura 4. As fases cristalinas correspondentes à zircônia tetragonal e zircônia monoclinica estão presentes nos dois pós. Com a adição de titânia, nota-se que os picos correspondentes à zircônia monoclinica tem sua intensidade reduzida.

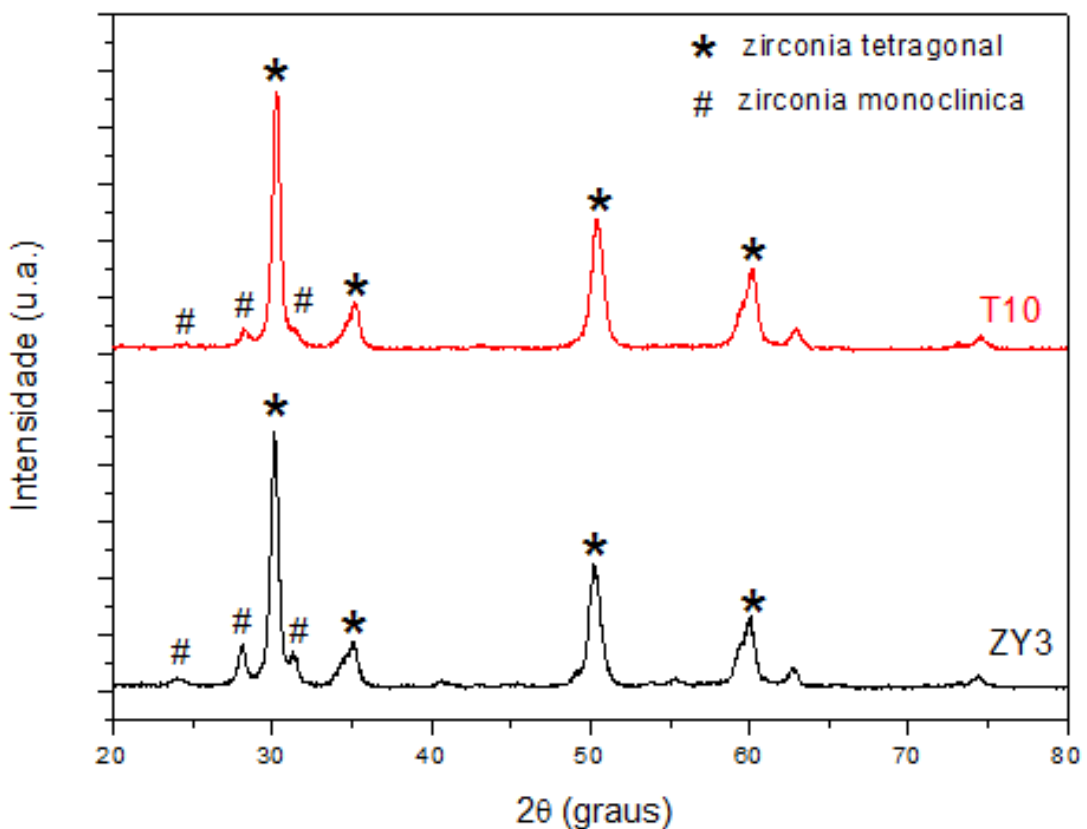


Figura 4 – Difratoograma de raios X dos pós cerâmicos.

CONCLUSÕES

O sistema Y-TZP-TiO₂ foi sintetizado com sucesso, gerando pós de dimensões nanométricas nas composições desejadas. A adição de titânia favoreceu a fase tetragonal no compósito cerâmico Y-TZP-TiO₂, que é a fase que possui melhores propriedades mecânicas. A análise térmica diferencial mostrou-se uma técnica eficaz para a identificação das transformações de fase que ocorrem no material, indicando que a inserção de titânia na matriz de zircônia promove a formação da fase cristalina de ZrTiO₄. A cerâmica de Y-TZP-TiO₂ apresenta-se como um biomaterial promissor na área odontológica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adell R, Lekholm U, Rockler B, Brånemark PI. A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. *International journal of oral surgery*. 1981;10(6):387-416.
2. Depprich R, Ommerborn M, Zipprich H, Naujoks C, Handschel J, Wiesmann HP, et al. Behavior of osteoblastic cells cultured on titanium and structured zirconia surfaces. *Head Face Med*. 2008;4:29.
3. Heydecke G, Kohal R, Glaser R. Optimal esthetics in single-tooth replacement with the Re-Implant system: a case report. *Int J Prosthodont*. 1999;12(2):184-9. Epub 1999/06/18.
4. Prithviraj DR, Deeksha S, Regish KM, Anoop N. A systematic review of zirconia as an implant material. *Indian journal of dental research : official publication of Indian Society for Dental Research*. 2012;23(5):643-9. Epub 2013/02/21.
5. Yilmaz H, Aydin C, Gul BE. Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics. *J Prosthet Dent*. 2007;98(2):120-8. Epub 2007/08/19.
6. Pardun K, Treccani L, Volkmann E, Li Destri G, Marletta G, Streckbein P, et al. Characterization of Wet Powder-Sprayed Zirconia/Calcium Phosphate Coating for Dental Implants. *Clin Implant Dent Relat Res*. 2013. Epub 2013/04/12.
7. Wenz HJ, Bartsch J, Wolfart S, Kern M. Osseointegration and clinical success of zirconia dental implants: a systematic review. *The International journal of prosthodontics*. 2008;21(1):27.
8. Hao L, Ma D, Lawrence J, Zhu X. Enhancing osteoblast functions on a magnesia partially stabilised zirconia bioceramic by means of laser irradiation. *Materials Science and Engineering: C*. 2005;25(4):496-502.
9. Matsumoto TJ, An SH, Ishimoto T, Nakano T, Matsumoto T, Imazato S. Zirconia-hydroxyapatite composite material with micro porous structure. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2011;27(11):e205-12. Epub 2011/08/06.
10. Marchi J, Ussui V, Delfino CS, Bressiani AHA, Marques MM. Analysis in vitro of the cytotoxicity of potential implant materials. I: Zirconia-titania sintered ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2010;94(2):305-11.
11. Thompson TL, Yates JT, Jr. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂--new photochemical processes. *Chemical reviews*. 2006;106(10):4428-53. Epub 2006/10/13.
12. Kasuga T, Kondo H, Nogami M. Apatite formation on TiO₂ in simulated body fluid. *Journal of Crystal Growth*. 2002;235:235-40.

13. Haugen HJ, Monjo M, Rubert M, Verket A, Lyngstadaas SP, Ellingsen JE, et al. Porous Ceramic Titanium Dioxide Scaffolds Promote Bone Formation in Rabbit Peri-Implant Cortical Defect Model. *Acta Biomaterialia*. 2012.
14. Ussui V, Leitão F, Yamagata C, Menezes CAB, Lazar DRR, Paschoal JOA, editors. *Synthesis of ZrO₂-based ceramics for applications in SOFC*. 2003.
15. Khairulla F, Phule PP. Chemical synthesis and structural evolution of zirconium titanate. *Materials Science and Engineering: B*. 1992;12(4):327-36.
16. Troitzsch U, Ellis DJ. The ZrO₂-TiO₂ phase diagram. *Journal of materials science*. 2005;40(17):4571-7.
17. Manriquez M, Picquart M, Bokhimi X, López T, Quintana P, Coronado J. X-Ray Diffraction, and Raman Scattering Study of Nanostructured ZrO₂-TiO₂ Oxides Prepared by Sol-Gel. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2008;8(12):6623-9.
18. Ananta S, Tipakontitikul R, Tunkasiri T. Synthesis, formation and characterization of zirconium titanate (ZT) powders. *Materials Letters*. 2003;57(18):2637-42.

THERMAL CHARACTERIZATION OF COMPOSITE CERAMICS Y: TZP/TiO₂

ABSTRACT

Composite Y: TZP/TiO₂ aim to combine the structural properties of zirconia with bioactive properties of titania, aimed at producing new materials for dental implants. The synthesis of the composite Y-TZP/TiO₂ occurred with the precursors (zirconium oxychloride, titanium chloride and yttrium chloride) by coprecipitation technique with ammonium hydroxide, the following groups were produced: Z (100% Y: TZP) and ZT10 (90% Y-TZP and 10% TiO₂). The powders produced were characterized by X-ray diffraction (XRD), particle size (PS) by laser diffraction, gas adsorption for evaluation of specific surface area (S_{BET}) and scanning electron microscopy (SEM). The thermal behavior was evaluated by differential thermal analysis from powders subjected to 1450 ° C/1h, with a heating rate of 10 ° C / min. The results show a dependence of the thermal behavior of the composites due to the content of titania added to the zirconia matrix.

Key words : zirconia, titania, co-precipitation