

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE CERÂMICAS DENSAS DE TiO₂ PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS.

Maurício Vieira Calçada, Prof.^{ra}.
Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro, Thaís Peres Zanetine – Inter-áreas - Engenharia de Materiais-
Departamento de Materiais e Tecnologia – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – Campus de Guaratinguetá

Nas últimas décadas, novos materiais cerâmicos e técnicas de processamento têm sido introduzidos na Odontologia. A tendência geral é o estudo de cerâmicas que possuam elevada resistência mecânica e tenacidade, possibilitando sua aplicação na confecção de restaurações posteriores e próteses fixas. Uma das principais vantagens de cerâmicas odontológicas é seu potencial para aplicações estéticas. No entanto, sua principal desvantagem está na fragilidade e susceptibilidade à propagação de trincas em meio úmido e sob carregamento (DENRY, HOLLOWAY, 2004).

As primeiras porcelanas odontológicas eram formadas por uma mistura básica de três elementos: caulim, feldspato e sílica. O caulim é um silicato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e age como um aglutinante, aumentando a capacidade de moldar a porcelana não queimada. Por ser opaco, quando presente, mesmo em pequenas quantidades, leva à perda de translucidez da cerâmica, o que levou a sua substituição por vidro feldspático com inclusões cristalinas de sílica. O feldspato é formado pela mistura de aluminossilicato de potássio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e aluminossilicato de sódio, também conhecido como albíta ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), e, quando se funde, torna-se liquefeito levando à formação de uma matriz vítrea. Como é uma substância encontrada na natureza, a proporção entre o potássio e o sódio apresenta variações, o que conseqüentemente, afeta as suas propriedades, já que o sódio diminui a temperatura de fusão, enquanto o potássio eleva a viscosidade do vidro fundido. O quartzo (sílica) atua como agente de reforço e permanece inalterado durante todo o processo de queima. Ele está presente como uma dispersão cristalina fina em toda a fase vítrea.

Inicialmente, os maiores problemas verificados nas cerâmicas foram a resistência mecânica baixa e a elevada rigidez, que limitavam seriamente sua utilização. A confecção de cerâmicas porosas por conformação com amido é um método de conformação direta baseado nas propriedades fundamentais do amido. O amido é constituído de dois polissacarídeos, sendo um de cadeia linear, a amilose, e outro de cadeia altamente ramificada, a amilopectina. A amilose confere ao amido suas propriedades de gel em suspensão aquosa (CRUZ, 2003).

A insolubilidade do amido em água abaixo de 50°C permite que este seja processado em temperatura ambiente sem impacto significativo em sua estrutura. Entretanto, quando os grãos de amido são suspensos em água e a temperatura é aumentada gradualmente até atingir a *temperatura de gelatinização*, as ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e de amilopectina são rompidas e os grãos de amido nessas regiões começam a intumescer e formar soluções consideravelmente viscosas, sendo que os grânulos sofrem um rápido e irreversível crescimento pela absorção da água, que resulta em um aumento de tamanho de muitas vezes o original. Dependendo do tipo do amido e da concentração, a temperatura de gelatinização varia de 55 a 80°C. Se após o intumescimento o grânulo de amido receber mais calor em presença de pequena quantidade de água haverá a formação de uma pasta rígida, fenômeno da retrogradação, uma vez que as moléculas se unem (CRUZ, 2003; SANTOS, 2002; BOBBIO, 2003).

Neste contexto, na técnica de consolidação por conformação com amido, suspensões aquosas de pós cerâmicos e amidos são derramadas em moldes impermeáveis, e levados a temperaturas entre 60-80°C, onde ocorre o crescimento das partículas de amido, por meio da absorção da água da barbotina, promovendo a aglomeração das partículas cerâmicas e, conseqüentemente, a conformação de um só corpo sólido. Além disso, estas partículas, ao incharem, agem como ligantes, o que permite retirar o corpo sólido do molde após a secagem. Após a queima do amido e sinterização da matriz cerâmica, o material tem porosidade relacionada à forma e ao tamanho das partículas de amido (isto é, o tipo de amido), incluindo o crescimento durante sua consolidação (CRUZ, 2003).

O uso de amidos comerciais de milho, batata e mandioca (massa específica igual a 1,524 g/cm³ e 1,542 g/cm³, 1,531 g/cm³ respectivamente) vêm sendo estudados visando o barateamento e adequação do processo para aplicações comerciais. O amido de batata apresenta partículas maiores que as partículas de milho. O amido de mandioca apresenta características morfológicas semelhantes às do amido de milho. Em função da morfologia das partículas, os poros resultantes dos amidos de batata, mandioca e milho possuem tamanhos e formas diferentes, o que resulta em cerâmicas com características mecânicas distintas (CAMPOS, 2001).

Os materiais utilizados na confecção das amostras foram: TiO₂, amido de milho, de batata e de mandioca, água e dispersante, misturados nas seguintes proporções: 45% de sólidos / 55% de Líquidos e 50% de sólidos / 50% de Líquidos, nos quais as porcentagens de amidos variaram em 3, 4 e 5% em massa para cada grupo. Os pós inicialmente secos foram colocados, juntamente com a água e dispersante, no moinho de bolas com a finalidade de homogeneizar a mistura, por aproximadamente 15 minutos. Dessa forma, foi possível a obtenção de uma barbotina homogênea (CRUZ, 2003; MINATTI, 2004; CARVALHO, 2005).

Os moldes, tampados, contendo a barbotina foram colocados em uma estufa para a gelatinização do amido indo da temperatura ambiente até uma faixa de 60-80°C, permanecendo nesta faixa por 2 horas, sendo então resfriados lentamente dentro da estufa. Após esta etapa, destampou-se os moldes e iniciou-se a etapa de secagem da barbotina (na estufa) em que esta sofreu um aquecimento da temperatura ambiente até 110°C, onde foi retirada toda água, formando um corpo sólido.

Os discos foram retirados do molde e submetidos à pré-sinterização a 1000°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min em um forno EDG-FAIV. Após a pré-sinterização, as amostras foram sinterizadas em um forno EDG, modelo F-1700°C, indo da temperatura ambiente até 800°C com taxa de aquecimento de 15°C/minuto, desta temperatura até 1200°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto e de 1200 °C até 1450°C, com taxa de 2°C/minuto.

Para a análise microestrutural, após o corte trasnversal, em uma máquina automática com disco diamantado, foi realizado o lixamento úmido com água e lixas de carbeto de silício (SiC) com grana variando de 180 a 2400. O polimento foi realizado com pastas de diamante de 6,3 e 1µm. As porosidades, assim como os isolamentos entre os poros, foram avaliados em microscópio óptico com luz refletida (Nikon Epiphot 200) e utilizando o software Image J.

Na Figura 1, é possível observar a microestrutura das amostras conformadas com 3% de amido de batata com 45% sólidos e 55% líquidos e 50% sólidos e 50% líquido.

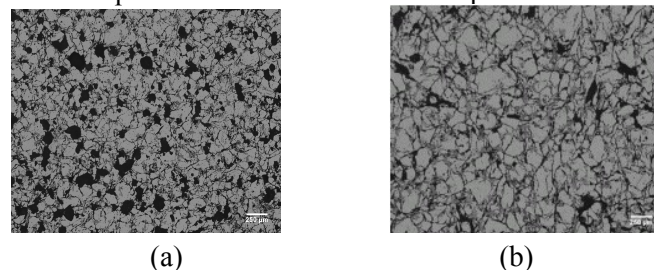


Figura 1 – Amostra com 3% de amido de batata: (a) 50% de sólidos 50% de líquido; (b) 45% de sólidos e 50% de líquidos

A figura 2 apresenta as microestruturas das amostras conformadas com 3%, 4% e 5% de amido de mandioca.

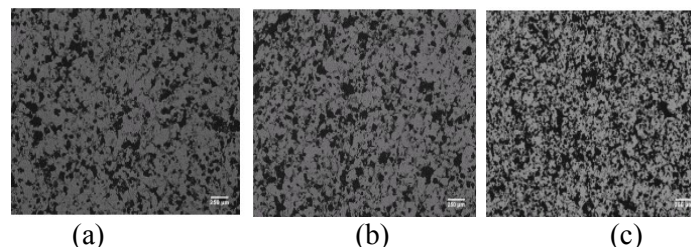


Figura 2 – Amostra com: (a) 3%, (b) 4% e (c) 5% de amido de mandioca.

Com relação às microestruturas, é possível notar visualmente, que as amostras contendo amido de batata foram as que, visualmente, revelaram cerâmicas com porosidade intermediária, tanto com poros isolados como poros interconectados. Já, as amostras contendo amido de mandioca apresentaram, visualmente, uma maior quantidade de poros interconectados.

Por meio da Microscopia Óptica e técnicas de Processamento de Imagens, foi possível obter a tabela 1, onde são observados parâmetros de fração porosa para cada tipo de amido em sua respectiva porcentagem. Este parâmetro é importante para verificar quão densa é a cerâmica obtida.

Tabela 1 - Tabela da Fração Poresa das amostras obtidas.

| % | 3% | 4% | 5% |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Mandioca (45% de sólidos e 55% de líquido) | 46,4% | 40,1% | 45,9% |
| Batata (45% de sólidos 55% de líquido) | 34,8% | 43,0% | 32,9% |
| Mandioca (50% de sólidos e 50% de líquido) | 35,3% | - | - |
| Batata (50% de sólidos e 50% de líquido) | 37,8% | - | - |

Portanto, a partir da análise do parâmetro de fração porosa, é possível notar que as amostras contendo amido de mandioca foram as que apresentaram menores valores para tal parâmetro, porém, apenas estes valores não seriam suficientes para determinação da composição ideal, sendo, assim, necessária a avaliação da morfologia dos poros, através do parâmetro da circularidade.

Os valores deste parâmetro para cada tipo e porcentagem de amido podem ser observados na Tabela 2. Este parâmetro é de grande importância, pois, para determinação da composição ideal, é necessário a obtenção de amostras com valores de circularidades bem próximos de 0, significando uma cerâmica com menor quantidade de poros isolados, ideal para nossa finalidade.

Tabela 2- Tabela da Circularidade das amostras obtidas.

| 45% de sólidos e 55% de líquido | Circularidade | 50% de sólidos e 50% de líquido | Circularidade |
|--|----------------------|--|----------------------|
| 3% de amido de batata | 0,376 | 3% de amido de batata | 0,588 |
| 3% de amido de mandioca | 0,928 | 3% de amido de mandioca | 0,786 |
| 4% de amido de batata | 0,510 | 4% de amido de batata | - |
| 4% de amido de mandioca | 0,668 | 4% de amido de mandioca | - |
| 5% de amido de batata | 0,610 | 5% de amido de batata | - |
| 5% de amido de mandioca | 0,527 | 5% de amido de mandioca | - |

Portanto, a partir das tabelas 2, a cerâmica com menor quantidade de poros isolados, foi a cerâmica com composição de 3% de amido de batata para 45% de sólidos e 55% de líquidos.

A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que as amostras processadas com a composição de 45% de sólidos e 55% de líquido apresentaram, visualmente, uma menor quantidade de poros isolados para o amido de batata, nas três composições adotadas. Isto foi verificado, com maior precisão, por meio do uso do parâmetro da circularidade e observou-se que a composição com 3% de amido de batata foi a que apresentou um menor valor do mesmo.

Portanto, com relação a este amido, a composição de 3% apresentou uma baixa fração porosa (Tabela 1) combinado com um baixo parâmetro de circularidade (Tabela 2), sendo, assim, escolhida essa composição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOBBIO, F. O, BOBBIO, P. A – *Introdução à Química dos Alimentos*, 3. Ed. São Paulo: Ed. Varela, 2003.

CAMPOS, E. de. **Obtenção e análise e cerâmicas conformadas com amidos comerciais**, 2001 160p., tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

CARVALHO, M.V.N. **Caracterização de um cerâmica experimental a base de TiO₂ para aplicação odontológica**, 2005. Dissertação (Mestrado em Prótese Dentária) – Departamento de Odontologia, Universidade de Taubaté, Taubaté.

CRUZ, T.G. **Técnicas de microscopia óptica e processamento digital de imagens na caracterização microestrutural de cerâmicas porosas conformadas por consolidação com amido**, 2003 122p., tese (Mestrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

DENRY, I.L.; HOLLOWAY, J.A. **Elastic constants, Vickers hardness, and fracture toughness of flourricherite-based glass-ceramics**. Dent Mater, v.20, n. 3, p. 213-219, 2004.

MINATTI, J.L. **Desenvolvimento de cerâmicas de alumina densas, através da técnica de conformação com amido**. 2004. 170f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica: Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

SANTOS, F. P. **Desenvolvimento de Cerâmicas de Dióxido de Titânio para Utilização como Biomateriais**. Dissertação de Doutorado. UNESP-FEG-Campus Guaratinguetá, 2002.

Bolsa: FAPESP