

**ESTUDO MICROESTRUTURAL E MECÂNICO EM COMPÓSITOS CERÂMICOS DE ZIRCÔNIA-HIDROXIAPATITA PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS**

Ayrton Fernando Gomes de Oliveira (Bolsista PIBITI/CNPq-UNIAN-SP), e-mail: [ayrton.fernando.gomes@gmail.com](mailto:ayrton.fernando.gomes@gmail.com). Alejandra Hortencia Miranda González (Orientadora), e-mail: [alejandra.horten@anhanguera.com](mailto:alejandra.horten@anhanguera.com).

Universidade Anhanguera de São Paulo (UNIAN-SP) | Programa de Mestrado Profissional de Biomateriais em Odontologia.

**Área: Ciências da Saúde – Subárea do conhecimento: Odontologia.**

**Introdução**

O desenvolvimento de tecnologias em Materiais Dentários tem conduzido à aplicação de biocerâmicas baseadas em zircônia,  $ZrO_2$ , como um material protético, devido às suas excelentes propriedades mecânicas (GUAZZATO *et al.*, 2004) excelente biocompatibilidade, elevada dureza e propriedades estéticas superiores (MONACO *et al.*, 2015). Por outro lado, a hidroxiapatita,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , é um dos materiais mais biocompatíveis com ossos humanos e dentes, mas as suas propriedades mecânicas são insuficientes para a constituição de tecidos duros (ZHOU *et al.*, 2015). Estudos recentes têm demonstrado que esta cerâmica pode ser endurecida por meio da dispersão de partículas de zircônia, devido a mecanismos de endurecimento por transformação de fase e prevenção de microfissuras e/ou fissuras (YU *et al.*, 2015; BRZEZIŃSKA-MIECZNIK *et al.*, 2016).

Com o advento da nanotecnologia, diversas técnicas têm sido aplicadas a fim de obter pós cerâmicos com dimensões nanométricas a partir de processos químicos. O método dos precursores poliméricos (MPP) (MARTINS *et al.*, 2014) consiste em uma rota química para produzir pós cerâmicos homogêneos e envolve etapas de baixo custo, que permitem melhor controle estequiométrico e menor temperatura de síntese.

Assim, a proposta deste projeto de pesquisa foi obter compósitos ultrafinos de zircônia-hidroxiapatita a partir da metodologia química pelo MPP e caracterizar as propriedades físico-químicas dos compósitos visando aplicações odontológicas.

**Material e Métodos****Síntese dos pós de Zircônia ( $ZrO_2$ )**

A solução de zircônio preparada por MPP em meio de ácido cítrico e etilenoglicol foi mantida em aquecimento a 150 °C a fim de se obter uma resina polimérica de alta viscosidade. Em seguida, foi realizado um estudo por difração de raios X (DRX) para verificar o efeito do tratamento térmico sobre a cristalinidade, variando a temperatura de calcinação entre 350 °C e 800 °C por 3h. A morfologia dos pós calcinados a 800 °C por 3h foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### *Síntese dos pós de Hidroxiapatita (HA)*

Na síntese da HA foram utilizados como reagentes nitrato de cálcio e ácido fosfórico, com relação estequiométrica Ca:P = 1,67, em meio de metanol. A solução obtida foi mantida sob agitação e aquecimento a 80 °C sendo obtido um líquido viscoso que foi seco em estufa a 100 °C por 12 h. O gel obtido foi desaglomerado e submetido a aquecimento a 700 °C por 3 h a fim de promover a cristalização da HA. Os pós obtidos foram caracterizados por DRX e MEV.

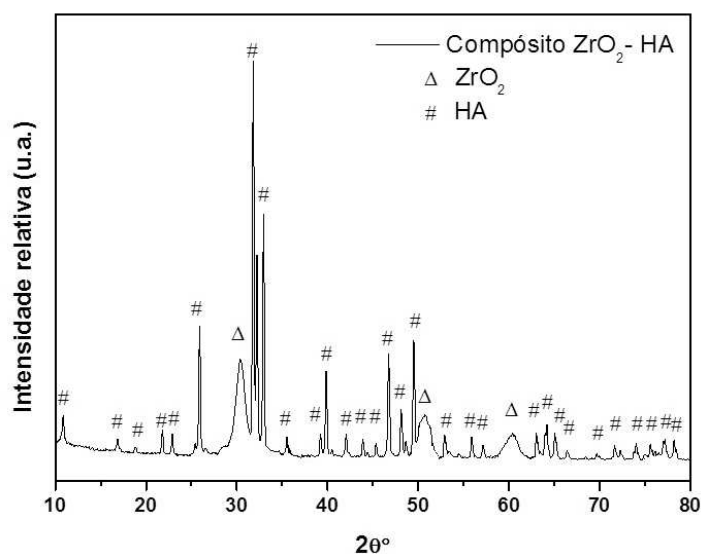
### *Síntese do compósito de Zircônia/Hidroxiapatita*

A síntese do compósito de ZrO<sub>2</sub>/HA foi realizada mediante a mistura mecânica dos pós cerâmicos na proporção de 50% de ZrO<sub>2</sub> e 50% de HA. O compósito resultante foi caracterizado quanto à formação de fases cristalinas por DRX, determinação do tamanho de cristalito, assim como análises de morfologia por MEV.

## **Resultados e Discussão**

Nesta seção serão descritos apenas os resultados da caracterização estrutural e morfológica do compósito cerâmico ZrO<sub>2</sub>/HA. A caracterização por DRX (Figura 1) indica o difratograma obtido para o compósito sintetizado.

**Figura 1** – Padrão de difração de raios X do compósito ZrO<sub>2</sub>/HA



Fonte: Os autores.

A partir do difratograma do compósito ZrO<sub>2</sub>/HA foi possível quantificar o tamanho dos cristalitos aplicando a Equação de Scherrer, descrita pela equação 1.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Na equação 1, d é o diâmetro médio do cristalito, k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo

esférica (0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å),  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de difração (rad) e  $\theta$  o ângulo em graus correspondente ao mesmo pico utilizado para  $\beta$ . O pico em  $2\theta = 31,8^\circ$  foi usado para os cálculos.

O Quadro 1 apresenta os valores de  $\beta$ ,  $\theta$  e  $d$  determinados para o compósito.

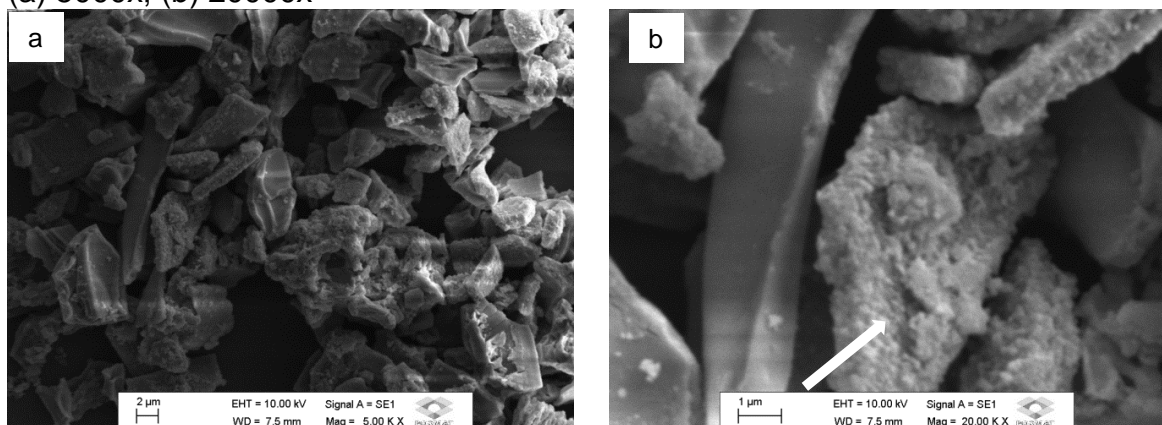
**Quadro 1:** Tamanho de cristalito para o compósito ZrO<sub>2</sub>/HA

Amostra	ZrO <sub>2</sub> /HA
$\beta$ (rad)	0,00366519142
$\theta$ (°)	15,87
$d$ (nm)	39,32

Fonte: Dados da pesquisa.

O compósito ZrO<sub>2</sub>/HA foi também caracterizado quanto à morfologia por MEV. A Figura 2 ilustra as caracterizações em diferentes aumentos.

**Figura 2-** Caracterizações morfológicas por MEV para o compósito de ZrO<sub>2</sub>/HA: (a) 5000x; (b) 20000x



Fonte: Os autores.

Para o compósito estudado, a caracterização por DRX indica a coexistência de picos referentes à zircônia tetragonal e hidroxiapatita hexagonal. Além destes, nenhum outro pico referente a uma nova fase cristalina formada foi observado. Portanto, a presença dos picos individuais de ZrO<sub>2</sub> e HA demonstra que nenhuma reação química ocorreu entre as duas biocerâmicas. Resultados semelhantes foram obtidos por Gerlegy *et al.* (2013) em compósitos ZrO<sub>2</sub>/HA preparados a partir da mistura mecânica de 60 mol% de HA e 40 mol% de ZrO<sub>2</sub>, e tratados termicamente a 825 °C. Da caracterização aplicando a equação de Scherrer pode-se confirmar que o sistema estudado apresenta tamanho de cristalito da ordem de nanômetros.

Dos resultados de MEV observa-se que o compósito apresenta uma morfologia de aglomerados micrométricos, possivelmente referentes às partículas de HA, sobre os quais estão depositadas partículas nanométricas da cerâmica de ZrO<sub>2</sub> (região em destaque da Figura 2b). Resultados semelhantes foram descritos por Gerlegy *et al.* (2013) nos quais a morfologia revelou uma estrutura composta por hastes

hexagonais de HA com dimensões entre 100-1000 nm e grãos pequenos e uniformes de ZrO<sub>2</sub>.

### **Conclusão**

Pós cerâmicos de zircônia, ZrO<sub>2</sub>, e hidroxiapatita, HA, foram sintetizados com êxito por meio dos métodos de precursores poliméricos e sol-gel, respectivamente. A partir das caracterizações do compósito de ZrO<sub>2</sub>/HA sintetizado pode-se afirmar com segurança a potencialidade das duas metodologias químicas usadas neste trabalho a fim de se preparar o compósito com propriedades comparáveis às descritas por meio de outros processos de síntese descritos na literatura.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

### **Referências**

BRZEZIŃSKA-MIECZNIK, J. *et al.* Natural and synthetic hydroxyapatite/zirconia composites: a comparative study. *Ceramics Int.*, v.42, p.11126-11135, 2016.

GERGELY, G. *et al.* Microstructural and mechanical investigation of hydroxyapatite-zirconia nanocomposites prepared by spark plasma sintering. *J. Euro. Ceramic Soc.*, v.33, p.2313-2319, 2013.

GUAZZATO, M. *et al.* Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. *Dental Mater.*, v.20, p.449-456, 2004.

MARTINS, M.L. *et al.* Mechanisms of phase formation along the synthesis of Mn-Zn ferrites by polymeric precursor method. *Ceramics Int.*, v.40, p.16023-16031, 2014.

MONACO, C. *et al.* Microstructural study of microwave sintered zirconia for dental applications. *Ceramics Int.*, v. 41, p.1255-1261, 2015.

YU, W. *et al.* Preparation and mechanical properties of reinforced hydroxyapatite bone cement with nano-ZrO<sub>2</sub>. *Ceramics Int.*, v.41, p.10600-10606, 2015.

ZHOU, C. *et al.* Mechanical and biological properties of the micro-/nano grain functionally graded hydroxyapatite bioceramics for bone tissue engineering. *J. Mechanical Behav. Biomedical Mater.*, v.48, p.1-11, 2015.