

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE BIOCOMPÓSITOS DE ALUMINA INFILTRADA COM VIDROS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

A. Chimanski¹, R. S. Andrade¹, A. M. Jordão¹, M. Fatobene Ando¹, T. A. G. Ferreira¹, P. F. Cesar², H. N. Yoshimura¹

¹ Universidade Federal do ABC; ² Universidade de São Paulo

Rua Santa Adélia, 166, Santo André, SP, 09210-170

afonso.chimanski@ufabc.edu.br; humberto.yoshimura@ufabc.edu.br

RESUMO

Dentre as diversas cerâmicas empregadas para substituir a infraestrutura de metal em próteses dentárias, observa-se que quanto maior a resistência mecânica menor é a translucidez, o que limita obter infraestruturas com elevadas propriedades mecânicas e qualidades estéticas. O objetivo deste trabalho foi preparar biocompósitos por infiltração de vidros (SiO_2 , B_2O_3 , $25\text{Al}_2\text{O}_3$, $15\text{La}_2\text{O}_3$ e 15TiO_2 , com teores de B_2O_3 de 0 a 25% em mol, substituindo a sílica) em pré-formas de alumina porosa, com elevada translucidez, compatibilizando o índice de refração do vidro com o da alumina. Observou-se aumento no índice de refração do vidro de 1,70 a 1,74 com o aumento do teor de B_2O_3 . Os valores de coeficientes de espalhamento e absorção do modelo de Kubelka-Munk foram determinados na faixa de comprimento de onda da luz visível. A boa translucidez dos biocompósitos obtidos foi decorrente dos elevados índices de refração dos vidros, próximos ao da alumina.

Palavras-chave: biocerâmica, propriedades ópticas, compósito, infiltração

INTRODUÇÃO

O sistema mais utilizado para a confecção de próteses parciais fixas é o metalo-cerâmico, que emprega uma liga metálica como infraestrutura e apresenta altas taxas de sucesso variando de 72 a 87% após 10 anos⁽¹⁾. Entretanto, a opacidade do metal limita a mimetização do dente e a qualidade estética que as próteses metalo-cerâmicas podem alcançar⁽²⁾. Isto tem impulsionado o

desenvolvimento de sistemas totalmente cerâmicos, onde a infraestrutura pode ser uma vitrocerâmica, um compósito de cerâmica infiltrada por vidro ou uma cerâmica policristalina⁽³⁾. Entretanto, observa-se que quanto maior a resistência mecânica das biocerâmicas comerciais menor é a sua translucidez⁽⁴⁾, o que limita obter infraestruturas com elevadas propriedades mecânicas e qualidades estéticas.

A avaliação da propagação da luz em um meio turvo pode ser realizada através do modelo de Kubelka-Munk, que considera uma abordagem de dois fluxos inversos de luz ao longo do material^(5,6). Para determinação dos coeficientes de absorção (K) e espalhamento (S), podem ser medidas as reflectâncias do material sobre fundos branco e preto e considerando as seguintes equações⁽⁴⁾:

$$S = \frac{1}{bd} \coth^{-1} \left(\frac{1 - aR_{sb}}{bR_{sb}} \right) \quad (A)$$

$$K = S(a - 1) \quad (B)$$

$$a = \frac{1}{2} \left(R_{sw} + \frac{R_{sb} - R_{sw} + R_w}{R_{sb}R_w} \right) \quad (C)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (D)$$

onde, d é a espessura do material e R_{sw} , R_{sb} e R_w são as reflectâncias da amostra sobre fundo branco, da amostra sobre fundo preto e do material do fundo branco, respectivamente.

O objetivo deste trabalho foi preparar biocompósitos por infiltração de vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ em pré-formas de alumina, com elevada translucidez, compatibilizando o índice de refração do vidro com o da alumina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram preparados seis vidros com composições $(45-x)\text{SiO}_2\text{-xB}_2\text{O}_3\text{-25Al}_2\text{O}_3\text{-15La}_2\text{O}_3\text{-15TiO}_2$ com teor de B_2O_3 (x) variando entre 0 e 25% em mol. As matérias-primas particuladas utilizadas para a preparação dos vidros foram: areia quartzosa (>99,5% SiO_2 , Jundu); ácido bórico (>99,5% H_3BO_3 , PA ACS, Vetec); Al_2O_3 (99,9%, UA5105, Showa Denko); La_2O_3 (99,9%, PA Vetec); e TiO_2 (>99%, 1001, Kronos).

Os vidros foram preparados por meio da fusão das matérias-primas, previamente misturadas, utilizando um cadinho de Pt-5%Au (100 mL, Heraeus Vectra). As fusões foram realizadas em um forno elétrico (FEE-1700/V, Fortelab) em temperaturas variando entre 1500 e 1600°C. Após a fusão, parte do vidro foi vertida em um molde de grafita (diâmetro de 20 mm) para preparação de discos e o restante foi vertido em um recipiente com água destilada à temperatura ambiente para obtenção de fritas. O cadinho foi lavado em ácido fluorídrico entre fusões das diferentes composições de vidro.

Os discos de vidro foram submetidos a tratamentos térmicos de recozimento em um forno mufla elétrico (modelo 1612, Jung) em temperaturas variando entre 810 e 962°C por 1 h com taxa de resfriamento de 0,5°C/min até 400°C seguido de resfriamento natural do forno. Já as fritas de vidro foram moídas a úmido em um moinho de bolas, empregando-se um recipiente polimérico e esferas de alta alumina para minimizar contaminações a 120 rpm por cerca de 24 h, com o intuito de reduzir o tamanho das partículas para uma granulometria inferior a 100 mesh.

Para a produção dos compósitos cerâmicos, inicialmente foram preparadas pré-formas cerâmicas na forma de placa (1,4 x 10,5 x 12,5 mm), por meio de corte de blocos cerâmicos porosos comerciais de alumina para o sistema CAD/CAM (In-Ceram Alumina BA – 40, Vita Zahnfabrik). Para realização do corte foi utilizada uma cortadeira de precisão (Isomet 1000, Buehler), com disco de corte diamantado. A densidade das pré-formas de alumina, determinada pelo método geométrico, foi de $2,97 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ (porosidade de ~25,6%). Sobre a pré-forma foi depositado o pó de vidro umidificado com água destilada; este conjunto foi, então, introduzido em um forno de cerâmica “prensada” (Kerampress, KOTA). O processo de infiltração envolveu o pré-aquecimento do forno a 200°C, rampa de aquecimento de 60°C/min até atingir 1200°C de patamar. Durante o ciclo térmico, foi realizado vácuo no forno, iniciado a 500°C e mantido até o fim do ciclo térmico.

Os pós e discos de vidros foram caracterizados por meio da análise por difração de raios X em um difratômetro (D8 Focus, Bruker) utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ e varredura na faixa de ângulo de difração 2θ de 10° a 80°, com passo de 0,05° e contagem de 2 s por passo, para verificar a ocorrência ou não de fases cristalinas.

Para caracterização dos vidros foram feitas medidas dos índices de refração, utilizando um refratômetro (2010/M Prism Coupler, Metricon), nos comprimentos de onda de 633, 1305 e 1536 nm. Os índices de refração dos vidros também foram

calculados utilizando o software SciGlass[®] 7.7 (Glass Property Information System, Lhasa).

A transmitância e a reflectância dos biocompósitos preparados foram medidos em um espectrofotômetro (CM-3700d, Konica Minolta), na faixa de comprimento de onda entre 360 e 740 nm em intervalos de 10 nm. A reflectância foi determinada com observador de 2º, iluminante CIE D65 (luz do dia – 6500 K) e com dois fundos diferentes, branco e preto, empregando um cartão padrão (AG-5330, BYK Gardner). Para as medições de reflectância, utilizou-se uma fina camada de líquido acoplante, o 1,2,3-propanotriol ou glicerol (C₃H₈O₃) com índice de refração de 1,48, entre a amostra e o fundo para minimizar a reflectância na superfície de trás da amostra. Os experimentos de transmitância e reflectância foram realizados com 10 espécimes do compósito com ambas as superfícies polidas.

A partir dos espectrogramas de reflectância com fundos branco e preto foram calculados os coeficientes de absorção (K) e espalhamento (S) pelo modelo de Kubelka-Mulk (Eqs. A a D). Como este modelo não considera as reflexões superficiais, a correção dos valores de reflectância medidos foi realizada com as equações de Saunderson e Judd⁽⁴⁾.

Com os resultados de reflectância também foi calculada a razão de contraste (RC), que é um parâmetro que indica o grau de translucidez do material. O valor de RC varia entre 0 e 1, sendo que quanto menor o valor, mais translúcido é o material. A razão de contraste foi calculada por meio das seguintes equações⁽⁴⁾:

$$RC = \frac{Y_b}{Y_w} \quad (E)$$

$$Y = W_y(\lambda)R(\lambda)\Delta\lambda \quad (F)$$

onde, Y_p e Y_b são os valores de tri-estímulo Y com fundo preto e com fundo branco, respectivamente, $W_y(\lambda)$ é o valor “peso” em função do comprimento de onda, tabelado na norma ASTM E 308-08⁽⁷⁾, $R(\lambda)$ é o valor da reflectância medida em função do comprimento de onda e $\Delta\lambda$ é o intervalo do comprimento de onda (10 nm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os discos de vidro preparados apresentaram-se transparentes e de cor levemente amarela (Fig. 1a), assim como as partículas maiores das fritas, não apresentando variação significativa de cor e transparência entre as diferentes composições (0 a 25% em mol de B_2O_3). Notou-se que após o recozimento os discos adquiriram colorações mais escuras, aproximando-se do marrom-avermelhado, mas, em geral, mantendo certo nível de transparência (Fig. 1b).

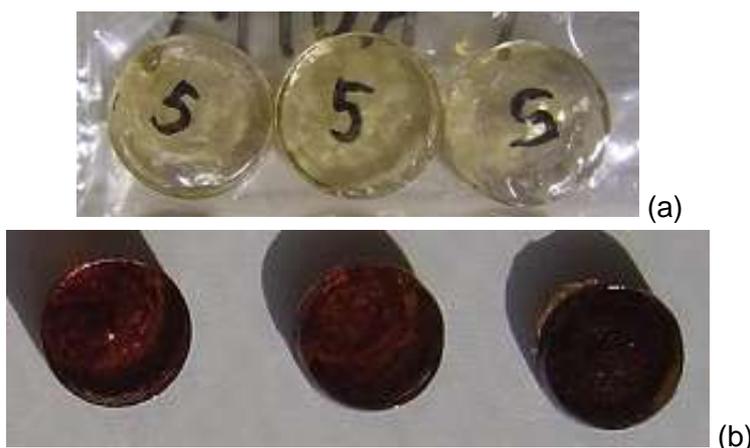


Figura 1: Imagens típicas dos vidros antes (a) e após (b) o recozimento.

Os padrões de DRX dos discos tratados no recozimento apresentaram apenas duas bandas largas e nenhum indício da presença de fases cristalinas (Fig. 2). Como os padrões de DRX dos discos recozidos foram similares aos dos pós sem recozimento, o escurecimento da cor dos discos de vidro ocorrido no recozimento (Fig. 1b) parece não estar associado ao processo de devitrificação (cristalização).

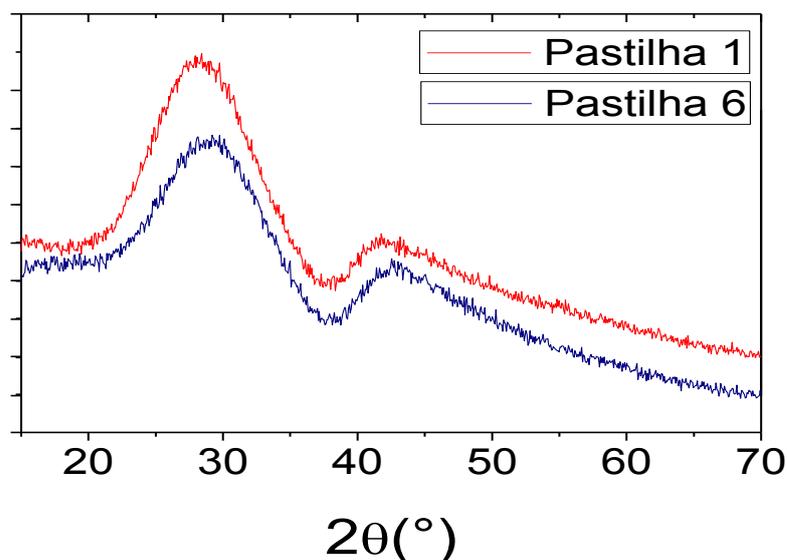


Figura 2: Padrões de DRX dos discos de vidro após o tratamento de recozimento.

Os valores de índice de refração, n , dos vidros foram calculados através do software SciGlass. O cálculo de n_d (no comprimento de onda de 589,3 nm) é realizado pelo software por diversos métodos, que resultam em valores diferentes. Para a escolha do melhor método para calcular os valores de n_d dos vidros preparados neste trabalho, realizou-se um estudo comparativo entre dados de índices de refração medidos de diversos vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ reportados por Makishima et al.⁽⁸⁾, que é similar ao sistema deste estudo, mas sem óxido de boro, com os valores calculados pelo software SciGlass (Fig. 3). Não foram encontrados relatos de índices de refração medidos de vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. O método de Demkina-89 La-II do SciGlass 7.7 foi o que apresentou a melhor previsão de valores de índice de refração (n_d) para vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Fig. 3).

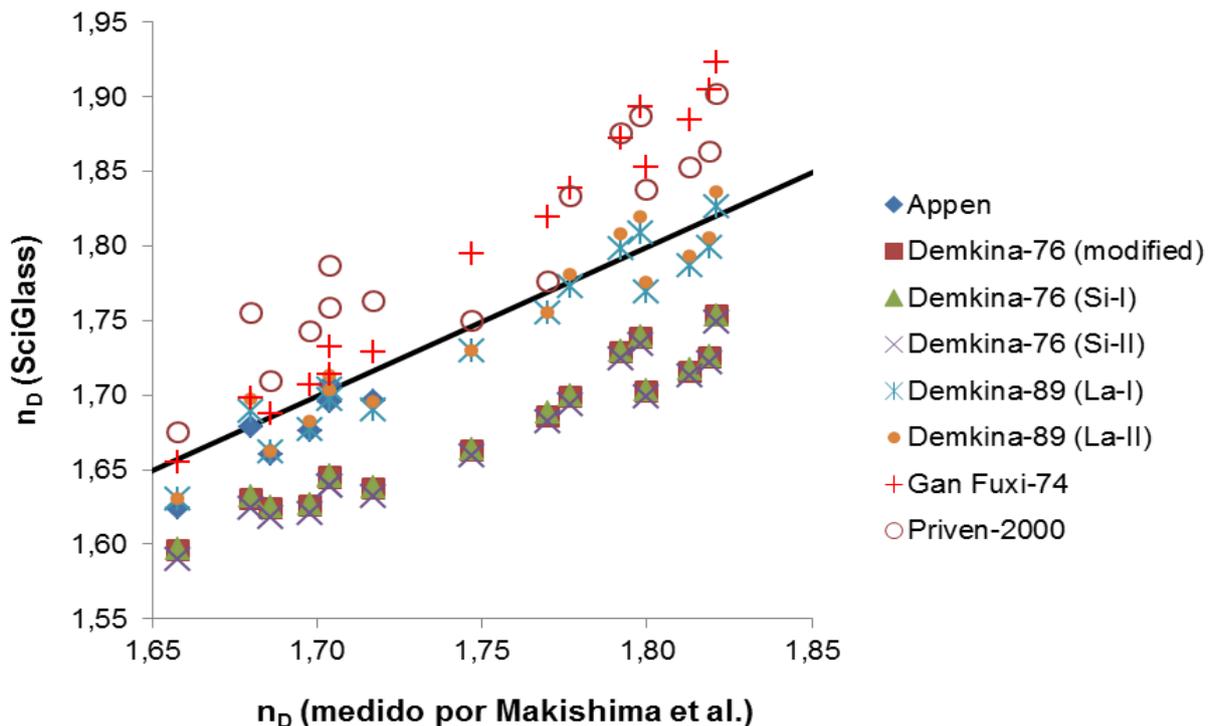


Figura 3: Comparação entre os valores de índice de refração (n_d – em 589,3 nm) calculados pelos diferentes métodos do SciGlass 7.7 e os resultados experimentais de Makishima et al.⁽⁸⁾. A linha corresponde aos valores iguais dos dois eixos.

Na Tabela I são apresentados os valores de índice de refração dos vidros da série M10A calculados com o SciGlass em comprimento de onda de 589 nm e medidos em refratômetro nos comprimentos de onda de 633, 1305 e 1536 nm. Na

Fig. 4 estes valores são apresentados em função do teor de óxido de boro dos vidros.

Tabela I: Valores de índice de refração calculados com o SciGlass em comprimento de onda de 589 nm e medidos em refratômetro nos comprimentos de onda de 633, 1305 e 1536 nm dos vidros da série M10A.

λ (nm)	M10A-1 0% B ₂ O ₃	M10A-2 5% B ₂ O ₃	M10A-3 10% B ₂ O ₃	M10A-4 15% B ₂ O ₃	M10A-5 20% B ₂ O ₃	M10A-6 25% B ₂ O ₃
589	1,770	1,769	1,767	1,766	1,765	1,764
633	1,7035	1,6934	1,7211	1,7157	1,7411	1,7429
1305	1,6741	1,6761	1,7006	1,6963	---	1,7228
1536	1,6825	1,6728	1,6979	1,6931	1,7151	1,7188

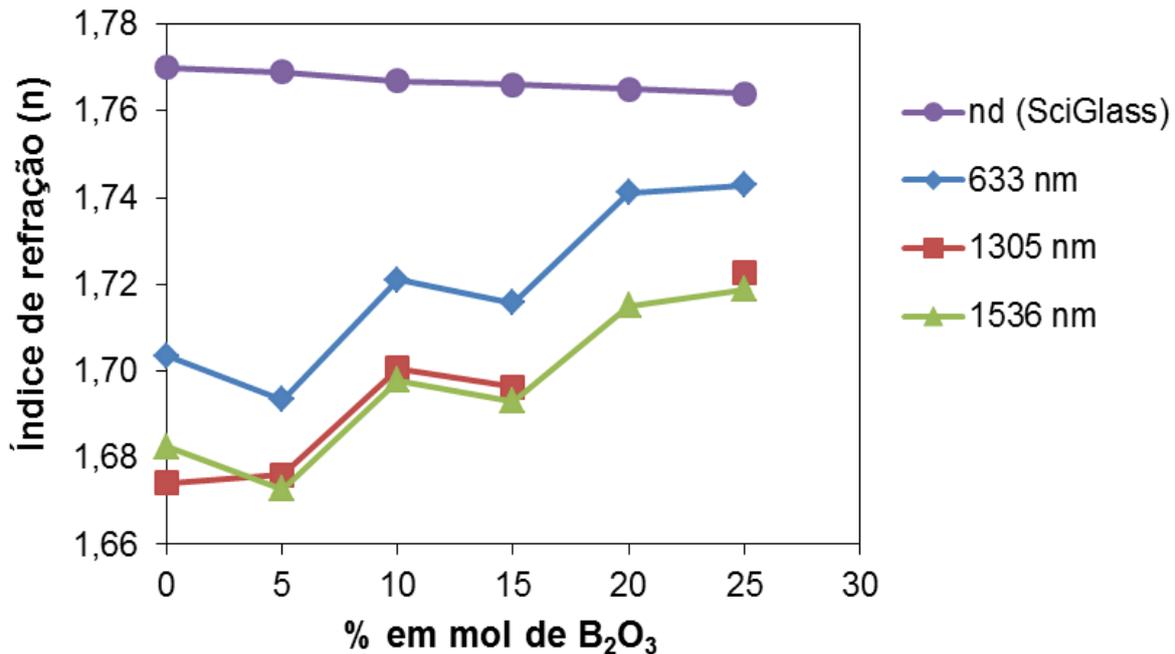


Figura 1: Índices de refração medidos em refratômetro em 633, 1305 e 1536 nm e os calculados com o SciGlass (n_d – 589 nm) em função do teor de óxido de boro nos vidros da série M10A.

Segundo os cálculos do SciGlass, a composição M10A-1 (45% SiO₂, 25% Al₂O₃, 15% La₂O₃, 15% TiO₂), sem B₂O₃, apresentou índice de refração, n_D , de 1,770 e a adição B₂O₃ de 5% a 25% na composição, substituindo o SiO₂, não

exerceu significativa influência no índice de refração. Entretanto, como pode ser observado na Fig. 4, o valor medido de n tendeu a aumentar com o aumento do teor de B_2O_3 , tanto no comprimento de onda, λ , na faixa do visível (633 nm) como nos λ s na faixa do infravermelho próximo (1305 e 1536 nm). O valor de n em λ de 633 nm aumentou de $\sim 1,70$ a $\sim 1,74$ com o aumento do teor de B_2O_3 de 0 a 25%. Estes valores foram menores do que os valores de n_d ($\lambda = 589$ nm) previstos pelo software SciGlass, principalmente nos vidros com os menores teores de B_2O_3 . Além disso, o SciGlass previu uma tendência de ligeira diminuição de n com o teor de óxido de boro, oposta à tendência de aumento significativo observada nos valores medidos (Fig. 4). Estes resultados sugerem que o banco de dados usado pelo SciGlass 7.7 é limitado para previsão precisa de índice de refração de vidros do sistema SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 . Entretanto, o SciGlass 7.7 pode ser útil para previsões aproximadas, uma vez que a diferença entre os valores previstos e medidos foram menores do que 5%.

A infiltração da pré-forma porosa de alumina foi realizada com o vidro M10A-6 com 25% em mol de B_2O_3 . A Fig. 5 apresenta os espectrogramas de transmitância e reflectância com fundos branco e preto do compósito C6, infiltrado com o vidro M10A-6.

A transmitância diminuiu gradativamente de cerca de 25% para cerca de 15% quando o comprimento de onda diminuiu de 740 para 410 nm; abaixo deste comprimento de onda, λ , a transmitância diminuiu fortemente alcançando o valor de cerca de 3% em λ de 360 nm (Fig. 5a). Os resultados de reflectância foram coerentes com os resultados de transmitância, uma vez que a diferença entre as reflectâncias com fundo branco e fundo preto, que está relacionada com a transmissão luminosa do material, também diminuiu com a diminuição de λ (Fig. 5b). Entre 690 e 700 nm, observou-se um ligeiro pico de transmitância, que também foi detectado nas medições de reflectância, mostrando ser uma característica do material.

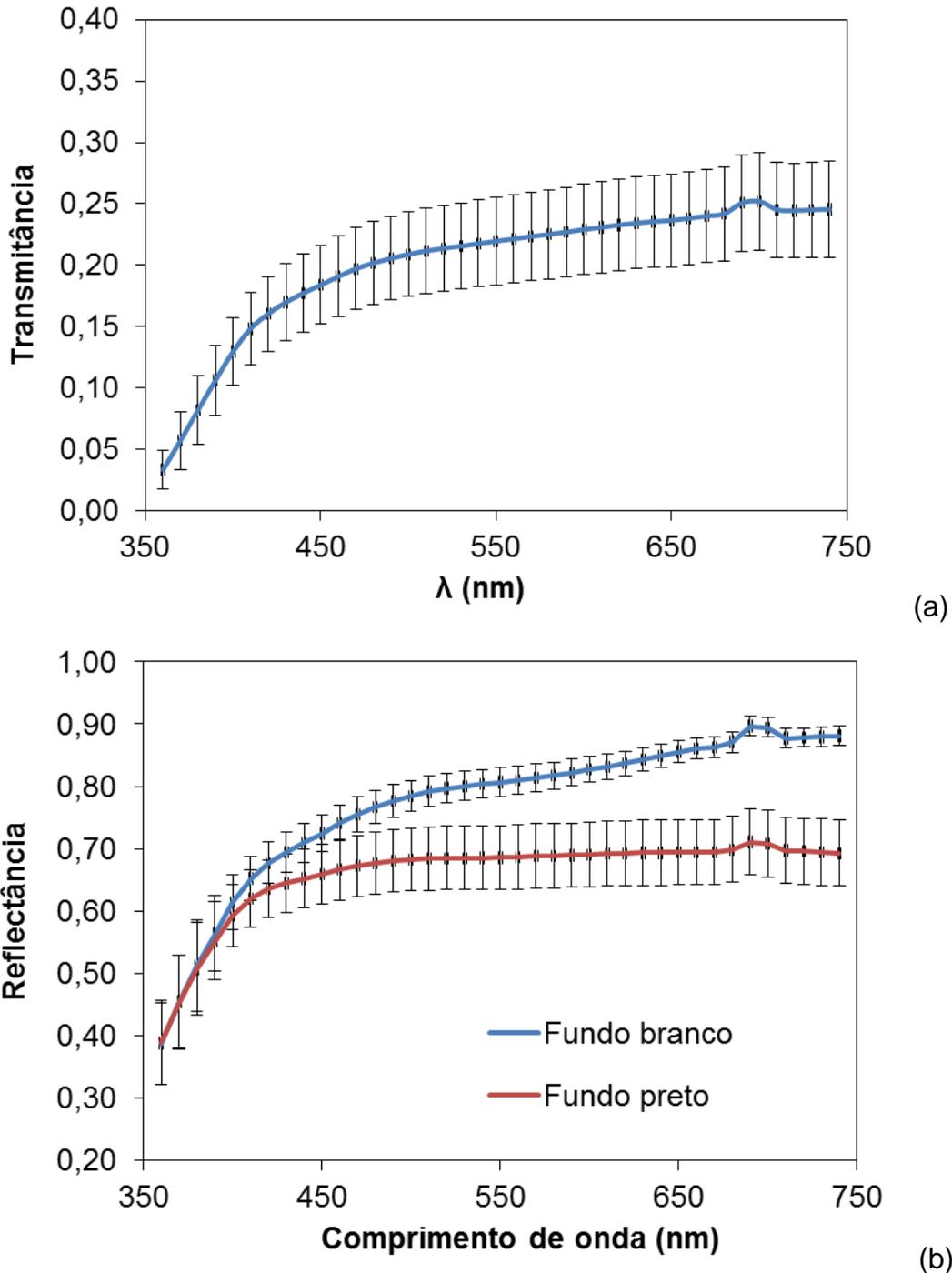


Figura 5: Transmittância (a) e reflectância com fundos branco e preto (b) em função do comprimento de onda. As barras de erros correspondem a \pm um desvio-padrão.

Utilizando o modelo de Kubelka-Munk (K-M), os coeficientes de espalhamento e absorção foram calculados a partir dos dados de reflectância medidos com os fundos branco e preto para o compósito C6 (Fig. 6). Observou-se que o coeficiente de espalhamento, S , tendeu a aumentar com a diminuição do comprimento de onda, λ , variando de $5,30 \text{ mm}^{-1}$ em 740 nm a $6,02 \text{ mm}^{-1}$ em 380 nm ; abaixo deste

comprimento de onda, o coeficiente S aumentou abruptamente. Já o coeficiente de absorção, K, também aumentou gradativamente de 0,008 a 0,129 mm^{-1} com a diminuição do comprimento de onda de 740 a 410 nm, mas abaixo de 410 nm o coeficiente K aumentou rapidamente. Estes resultados indicaram as contribuições dos fenômenos de absorção e espalhamento que determinaram a transmissão luminosa no compósito C6 e que a forte diminuição da transmitância abaixo de 410 nm (Fig. 5a) foi decorrente principalmente do rápido aumento do coeficiente de absorção, K (Fig. 6).

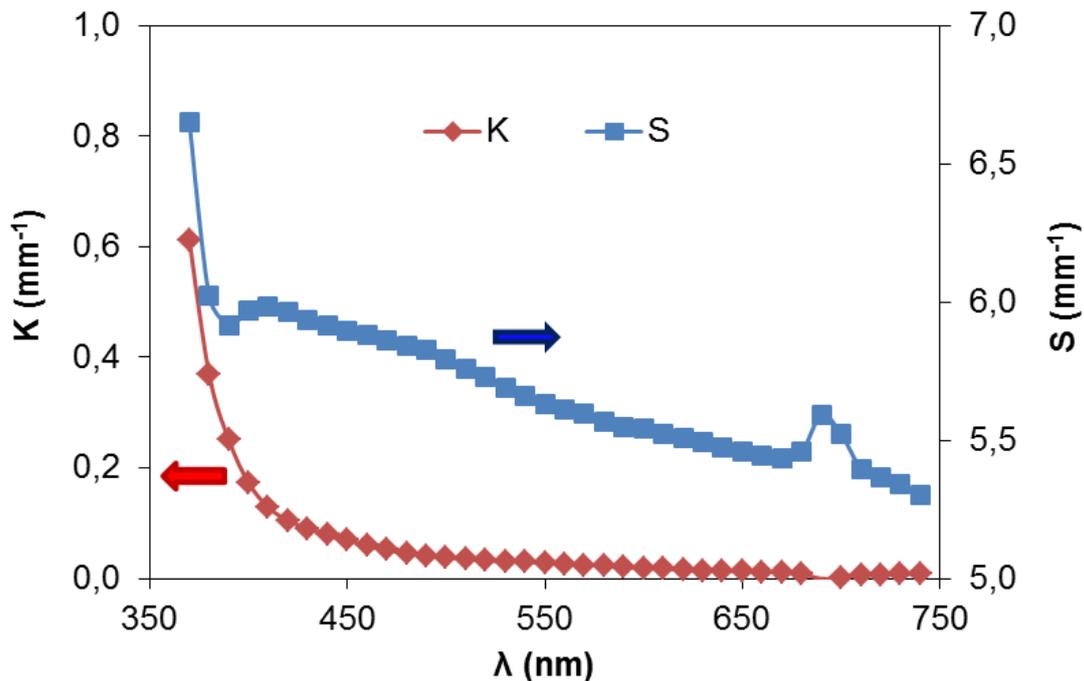


Figura 2: Valores dos coeficientes de espalhamento e absorção em função do comprimento de onda.

Com base na razão dos resultados de reflectância com fundo branco e fundo preto, a razão de contraste (RC, Eq. E) calculada para o compósito C6 apresentou um valor de $0,85 \pm 0,04$. Este valor pode ser considerado bom para compósitos de alumina infiltrada com vidro, pois para o compósito comercial In-Ceram Alumina (Vita Zahnfabrik) o valor relatado é de 0,94. A maior translucidez do compósito C6, comparado ao compósito comercial, foi provavelmente decorrente da utilização do vidro M10A-6 com elevado índice de refração (1,74), valor próximo do índice de refração da pré-forma de alumina (1,76)⁽⁹⁾, o que diminuiu o espalhamento de luz na interface entre as fases vidro e alumina⁽¹⁰⁾.

CONCLUSÕES

O software SciGlass não foi preciso para determinação de índices de refração de vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, mas os valores previstos foram próximos dos medidos (desvios menores do que 5%). Os vidros com composições $(45-x)\text{SiO}_2\text{-xB}_2\text{O}_3\text{-25Al}_2\text{O}_3\text{-15La}_2\text{O}_3\text{-15TiO}_2$ apresentaram altos índices de refração, variando entre 1,69 e 1,74 com aumento do teor de B_2O_3 entre 0 e 25% em mol. O compósito alumina infiltrada com vidro com 25% em mol de B_2O_3 apresentou boa transmissão luminosa (razão de contraste de 0,85), devido ao alto índice de refração do vidro, próximo ao da pré-forma de alumina. Os coeficientes de absorção e espalhamento do modelo de Kubelka-Munk deste compósito tenderam a aumentar com a diminuição do comprimento de onda na faixa do visível (360 a 740 nm).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e CAPES pelas bolsas e pelos financiamentos para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HOLM, C.; TIDEHAG, P.; TILLBERG, A.; MOLIN, M. Longevity and quality of FPDs: a retrospective study of restorations 30, 20, and 10 years after insertion. *Int. J. Prosthodont.*, v.16, n.3, p.283-89, 2003.
- [2] ANTONSON, S.A.; ANUSAVICE, K.J. Contrast ratio of veneering and core ceramics as a function of thickness. *Int. J. Prosthodont.*, v.14, n.4, 316-20, 2001.
- [3] Gonzaga, C.C. Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [4] PINTO, M.M. Propriedades ópticas e microestrutura de materiais cerâmicos de restauração dentária. 2009, 170p. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [5] YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application. *J. Opt. Am. A*, v.21, n.10, p.1933-41, 2004.
- [6] KUBELKA, P. New Contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. *J. Opt. Soc. Am.*, v.38, n.5, p.448-57, 1948.

- [7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, E 308-08: Standard practice for computing the colors of objects by using the CIE system.
- [8] MAKISHIMA, A; TAMURA, Y.; SAKAINO, T. Elastic moduli and refractive index of aluminosilicate glasses containing Y_2O_3 , La_2O_3 and TiO_2 . J. Am. Ceram. Soc., v.61, n.5-6, p.247-249, 1978.
- [9] BARSOUM, M.W. Fundamentals of ceramics. Singapore: McGraw-Hill, 1997.
- [10] YOSHIMURA H.N., GOLDEINSTEIN, H. Light scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. Journal of the European Ceramic Society, v.25, p.293-303, 2009.

OPTICAL PROPERTIES OF ALUMINA INFILTRATED WITH GLASS OF THE SYSTEM SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - La_2O_3 - TiO_2 BIOCOMPOSITES

ABSTRACT

Among the ceramics employed for substitution of metal infrastructure in dental prostheses, it has been observed that the higher is the mechanical strength the lower is the translucency, which limits to attain infrastructures with high mechanical properties and aesthetic qualities. The aim of this work was to prepare biocomposites by infiltration of glasses (SiO_2 , B_2O_3 , $25Al_2O_3$, $15La_2O_3$ and $15TiO_2$, with B_2O_3 content of 0 to 25 mo%, replacing silica) in porous alumina preforms, with high translucency, matching the refractive indexes of glass and alumina. It was observed that the refractive index increased from 1.70 to 1.74 with the increase of B_2O_3 content. The values of scattering and absorption coefficients of Kubelka-Munk model were determined in the visible light wavelength. The good translucency of the prepared biocomposites was due to the high refractive index of the glasses, near to the alumina.

Key-words: bioceramic, optical properties, composite, infiltration