

REAPROVEITAMENTO DE $ZrO_2(Y_2O_3)$ PROVENIENTE DE CONFEÇÃO DE PRÓTESES DENTÁRIAS – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

L. C. L. de Assis¹, R. O. Magnago^{1,2}, C. A. A. da Silva¹, G. R. L. Villanova¹, C. Santos^{1,2}

¹ UERJ - FAT - Rodovia Presidente Dutra, km 298, Pólo Industrial, Resende - RJ, CEP: 27.537-000

² UniFOA – Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325, Três Poços, Volta Redonda – RJ, CEP: 27240-560

claudinei@pesquisador.cnpq.br

RESUMO

A zircônia estabilizada com ítria, $ZrO_2(Y_2O_3)$ tem sido muito utilizada na confecção de próteses dentárias fabricadas pela técnica CAD/CAM. Este material é desenvolvido na forma de blocos pré-sinterizados, os quais são fresados, extraindo-se várias próteses personalizadas e gerando uma perda de cerca de 30% de material. $ZrO_2(Y_2O_3)$ é notadamente um agente tenacificador de outras cerâmicas, e que possui alto custo, portanto reaproveitar estes descartes em aplicações menos nobres, é estrategicamente interessante. Neste trabalho a proposta é recuperar descartes de $ZrO_2(Y_2O_3)$ oriundos de laboratórios de próteses, reprocessá-los visando a redução do tamanho de partículas e posteriormente, sinterizá-lo, demonstrando o potencial de uso em aplicações menos nobres que na odontologia. Os descartes de $ZrO_2(Y_2O_3)$ foram fragmentados e em seguida peneirados para separação de tamanho de partículas. Pós com tamanho menor que $63\mu m$ foram prensados uniaxialmente em diferentes pressões. Em seguida os compactos foram caracterizados quanto à densidade relativa à verde demonstrando densidade a verde da ordem de 40%. Após caracterização, compactos foram sinterizados a $1550^{\circ}C-2h$. O material sinterizado foi caracterizado quanto a sua densidade relativa e fases cristalinas.

Palavras-chave: reciclagem, $ZrO_2(Y_2O_3)$, sinterização, caracterizações.

INTRODUÇÃO

Uma revolução no campo de desenvolvimento de próteses e implantes está ocorrendo com o desenvolvimento de processos de fabricação por prototipagem rápida utilizando sistemas de digitalização de imagens [1-4]. Dentre os sistemas de prototipagem rápida mais populares estão os sistemas CAD/CAM (Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing), nos quais um modelo é digitalizado através de escaneamento em 3D, e um software simula as formas e informa a um sistema de fresagem realiza a usinagem dos componentes. No Brasil, nos últimos 5 anos, dezenas de sistemas de usinagem CAD/CAM foram comercializados no ramo da odontologia, atingindo em 2012 mais de 100 centros de usinagem. Atualmente na odontologia, os sistemas CAD/CAM são utilizados na usinagem de materiais tais como $ZrO_2(Y_2O_3)$ para confecção de infraestruturas de próteses cerâmicas, ceras para utilização em fundição de próteses metálicas, ou resinas acrílicas para restaurações provisórias.

O desenvolvimento de tecnologias para a produção de novos materiais tem sido motivado pela demanda de materiais que executem novas funções ou desempenhem antigas funções de forma mais adequada. A elaboração de materiais cerâmicos avançados teve início na década de 70 e têm alcançado resultados promissores, sendo verificando inclusive, uma contínua evolução no desenvolvimento e uso destes materiais em diversas aplicações.

A utilização de cerâmicas a base de zircônia (ZrO_2) de alta densidade relativa vem sendo proposta, em função da alumina ter apresentado uma excelente biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, embora, tenha exibido moderada resistência à flexão e tenacidade [5]. A zircônia pura não pode ser utilizada na fabricação de peças sem a adição de estabilizantes. A zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) se tornou uma alternativa popular a alumina como cerâmica estrutural uma vez que é também inerte em meio fisiológico, apresenta maior resistência à flexão, maior tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade. Além de suas propriedades mecânicas, a zircônia se torna esteticamente bastante interessante quando polida.

Diante das evidências do papel da zircônia como agente tenacificador de cerâmicas, vários sistemas matriz cerâmica-zircônia têm sido estudados. Tal reforço é consequência da transformação induzida por tensão da fase tetragonal para fase

monoclínica das partículas de zircônia, a qual é acompanhada de uma expansão volumétrica (3 a 6%) [6]. A transformação absorve parte da energia necessária para a propagação da trinca, ocorrendo um aumento da tenacidade à fratura.

A adição de zircônia na alumina como reforço de sinterização vem sendo praticada com objetivo de densificação e tenacificação de cerâmicas a base de alumina. A introdução de pequena quantidade de zircônia em alumina como aditivo de sinterização leva a formação de solução sólida a qual promove o processo de densificação pela introdução de defeitos [7]. Por outro lado, a microestrutura de um material compósito é formada a partir da adição de uma segunda fase o que aumenta o tempo de vida e a confiabilidade do cerâmico por prover maior tenacidade à fratura e resistência mecânica [7-9].

Hoje no mercado brasileiro existem aproximadamente 50 laboratórios de próteses dentárias que produzem próteses a partir de blocos de $ZrO_2(Y_2O_3)$ em máquinas que possibilitam certa pureza dos descartes. Nestes laboratórios a média de consumo é de 10 blocos deste material por mês, ou seja, em torno de 120 blocos por ano e totalizando 6.000 blocos em todo o país. Cada bloco tem em média 350g de material totalizando 2,1 toneladas de $ZrO_2(Y_2O_3)$ como produto final/ano. Destas 2,1 toneladas são descartadas aproximadamente 30% totalizando 630kg de material descartado no país por ano. Este material descartado tem um valor aproximado de R\$ 100,00 por kg, significando um desperdício de aproximadamente R\$ 63000,00 por ano de um material nobre. Depois de tratado este material reciclado gerará, por exemplo, 3,15 toneladas de compósito por ano em uma mistura de $Al_2O_3-ZrO_2$ com diferentes porcentagens da mistura de Al_2O_3 com ZrO_2 .

O presente trabalho visa a caracterização de resíduos de $ZrO_2(Y_2O_3)$ proveniente de centros de usinagem, objetivando, dentre outras coisas, servir de futuro agente tenacificador de compósitos como $Al_2O_3-ZrO_2$.

MATERIAIS E MÉTODOS

Um fluxograma do procedimento experimental realizado se encontra na Figura 1.

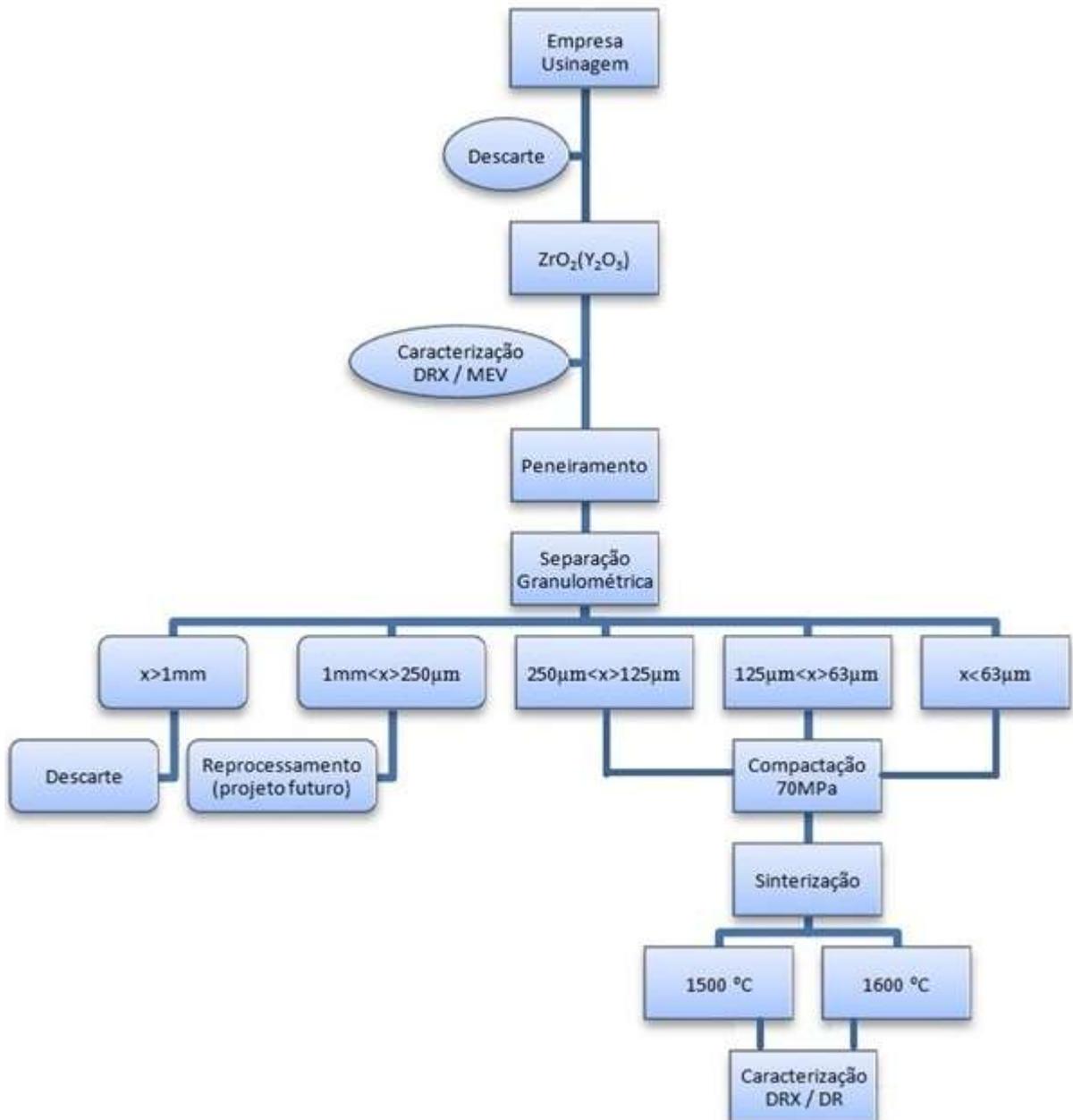


Figura 1: Fluxograma do procedimento experimental realizado.

Pós de $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$ foram coletados no sistema de aspirador de pós das máquinas de usinagem da empresa de usinagem de próteses, CUBO-Central de Usinagem para Odontologia, em São Paulo-SP. Os pós, como recebidos foram analisados por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

As fases presentes nos pós e nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X (Shimadzu XRD6100), utilizando radiação Cu-K α com varredura entre 10⁰ e 80⁰, com passo de 0,05⁰ e velocidade de 5s/ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS [10].

Analises de microscopia eletrônica de varredura dos pós foram realizados em MEV Hitachi TM3000, as partículas como recebidas foram depositadas sobre uma fita de carbono e analisadas em MEV, sob diferentes ampliações visando avaliar os aspectos morfológicos das mesmas.

O pó foi calcinado a 900⁰C, por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 10⁰C/min, visando eliminar impurezas poliméricas, usuais na usinagem de outros materiais de componentes protéticos por CAD/CAM.

Os pós separados nas faixas granulométricas de 125 μ m<X>63 μ m e X<63 μ m, foram submetidos a prensagem uniaxial a frio, em matriz de aço temperado, por um tempo de 30 segundos de compressão. Para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação, o pistão e as paredes da matriz foram lubrificados com estearina. Amostras com 40x15x05mm foram compactadas com diferentes pressões de compactação de 70 ou 100MPa.

A partir dos compactos, amostras foram submetidos a sinterização, forno MAITEC F1650, em temperaturas de 1550⁰C-60min, com taxa de aquecimento e resfriamento fixas em 5⁰C/min.

A massa específica dos corpos a verde foi determinada pelo método geométrico e pela pesagem das amostras. As amostras foram medidas com paquímetro com precisão de 0,01 mm e posteriormente, pesadas em balança analítica de precisão (10⁻⁵g). Para um maior grau de precisão, foram realizadas 5 medições de cada amostra para obter um valor médio. A partir destes dados foi utilizada a Equação 1 para obter o valor da massa específica a verde das amostras.

$$\rho = \frac{m_{amo}}{volu} \quad [g/cm^3] \quad (1)$$

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi executado utilizando o princípio de Arquimedes, ou seja, imersão do corpo de prova por um fio de nylon, utilizando água destilada a 20⁰C como veículo. Foram realizadas 10 medições em balança de precisão (10⁻⁵ g), e cujos valores foram aplicados na Equação 2.

$$\rho_{\text{Sint}} = \frac{W_2 - W_1}{V} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (2)$$

onde:

ρ_{Sint} = Massa específica das amostras sinterizadas (g/cm³),
 W_1 = massa da amostra seca (g),
 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = massa específica da água a 20 °C (g/cm³),
 W_2 = massa da amostra imersa (g),
 W_F = massa do fio imerso (g).

O valor da massa específica da água ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}$) foi obtido utilizando a Equação 3.

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W_2 - W_1}{V} \quad [\text{g/cm}^3] \quad (3)$$

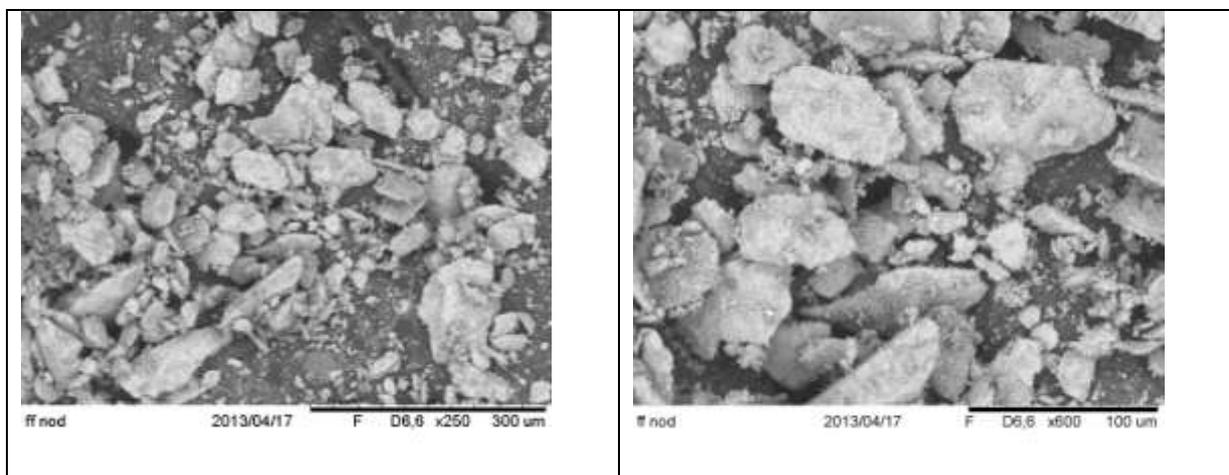
A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{Sint}) e a massa específica teórica de cada composição estudada ($\rho_T = 6,05\text{g/cm}^3$), como mostrado na Equação 4.

$$R_{\text{rel}} = \left(\frac{\rho_{\text{Sint}}}{\rho_T} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos pós reciclados

A Figura 2 apresenta os resultados da análise microscópica das partículas como recebidas. Estas partículas apresentam irregularidades consideráveis que inibem sua aplicação direta em misturas de pós ou em processos de compactação. Aglomerados fortes são observados e ficam nítidos em ampliações maiores.



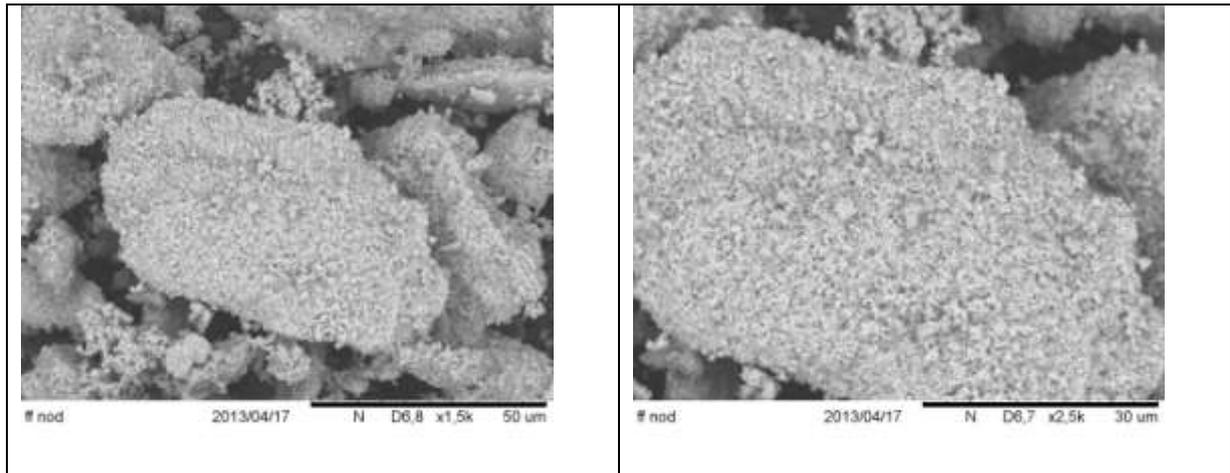


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura indicando aspectos morfológicos das partículas como recebidas.

A Figura 3 apresenta difratograma de raios X representativo dos pós de $ZrO_2(Y_2O_3)$ após calcinação. Os resultados apresentados indicam a presença da fase ZrO_2 tetragonal. Uma pequena presença de fase monoclinica residual é observada, além disso não são observados picos de qualquer outra fase cristalina.

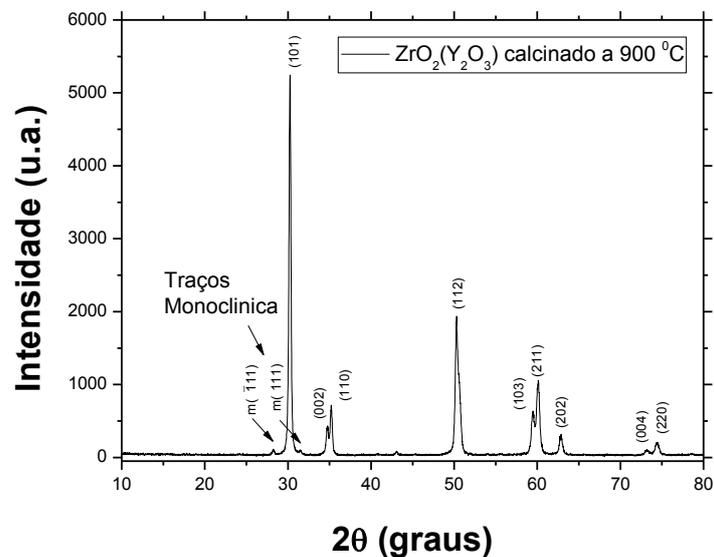


Figura 3 – Resultado de difração de raios X dos pós após processo de calcinação a 900°C.

A Figura 4 apresenta os resultados do peneiramento das partículas calcinadas, em função da distribuição de faixas de tamanhos e o seu percentual cumulativo..

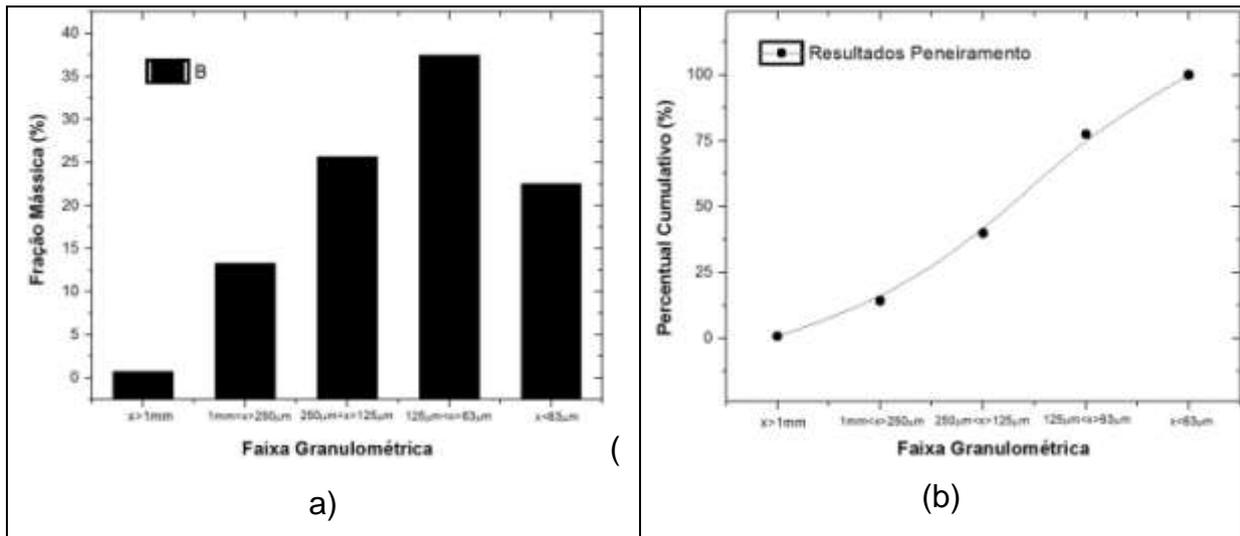
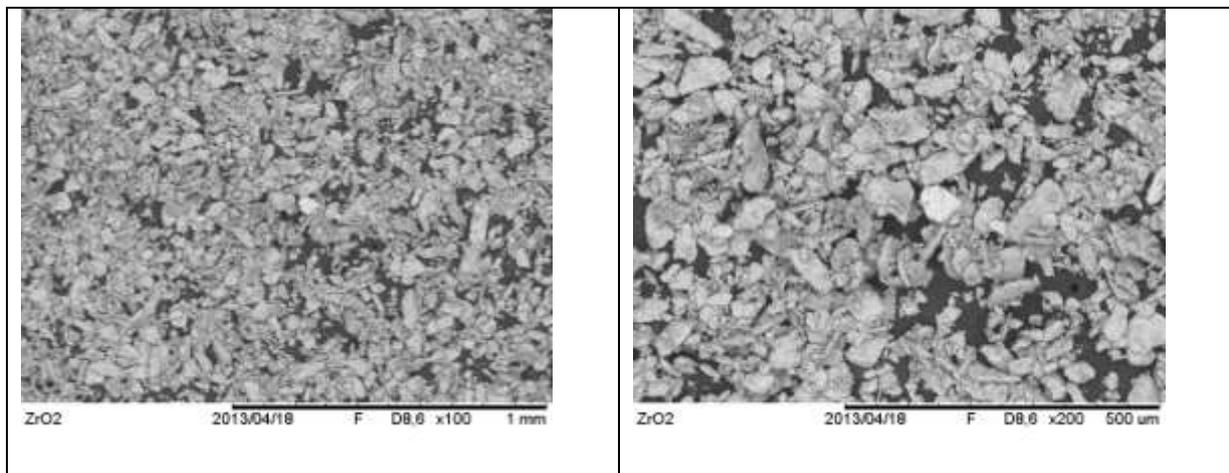


Figura 4 - Faixa granulométrica das partículas calcinadas, após peneiramento:
a) Fração mássica; b) percentual cumulativo.

Pela classificação granulométrica, os pós encontram-se majoritariamente na faixa de $125\mu\text{m} < X < 63\mu\text{m}$ e $X < 63\mu\text{m}$. Os pós mais finos foram separados e explorados em termos de morfologia das partículas. As partículas passantes nas peneiras de $63\mu\text{m}$ foram analisadas por MEV e os resultados são apresentados na Figura 5.



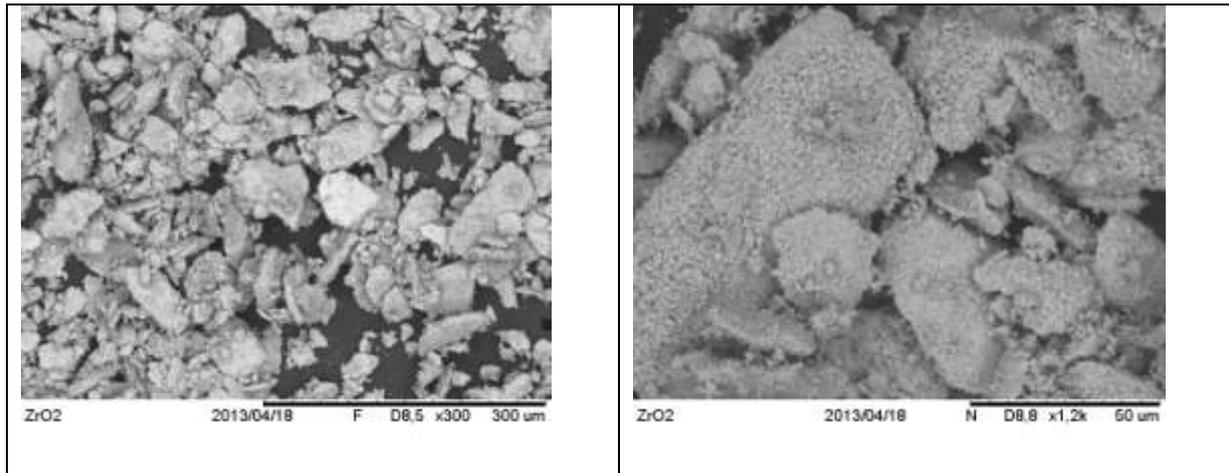


Figura 5: MEV depois do peneiramento: Partículas com tamanho médio menor que 63µm.

Caracterização dos compactos

A etapa de compactação foi realizada buscando uma caracterização preliminar dos mesmos em termos de densidade relativa a verde. Os resultados dos testes de compactação são resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 Resultados da compactação dos pós reciclados calcinados após separação por peneiramento.

Pressão de compactação	Faixa de tamanho de partículas		
	250 µm <X>125µm	125 µm <X>63µm	X<63µm
	Resultado da compactação / densidade a verde (%)		
70MPa	Delaminação	Delaminação	39,6±0,3%
100MPa	Delaminação	Delaminação	40,2±0,2%

Como pode ser observado, partículas mais grosseiras apresentaram delaminação em todas as condições testadas. Somente os pós mais finos, com tamanho de partícula menores que 63µm produziram compactos com baixa densidade a verde, de 39,6% e 40,2% para pressões de compactação de 70MPa e 100MPa respectivamente. A heterogeneidade de tamanhos e formas das partículas certamente inviabilizaram a compactação desses pós com tamanhos médios superiores a 63µm, o que evidencia a necessidade de um processo de fragmentação por moagem, mais consistente e que possibilite a obtenção de pós com menor tamanho médio possível. Os baixos resultados de densidade relativa a

verde também influenciam a densificação dos corpos durante a sinterização [11,12]. Amostras sinterizadas a 1550⁰-60min apresentaram baixa densidade relativa, da ordem de 87,1% e 90,4% para compactos com densidade a verde de 39,6% e 40,2% respectivamente. Maiores reduções devem ser promovidas nos pós visando permitir melhor empacotamento das partículas e consequente aumento da densidade a verde.

A Figura 6 apresenta difratograma de raios X de amostras sinterizada a 1550⁰C. É observada apenas a presença de fase ZrO₂ tetragonal, demonstrando que o percentual de fase monoclinica residual foi totalmente convertido em fase tetragonal durante a exposição a temperaturas superiores a 1170⁰C. Resultado similar foi obtido para diferentes pressões de compactação.

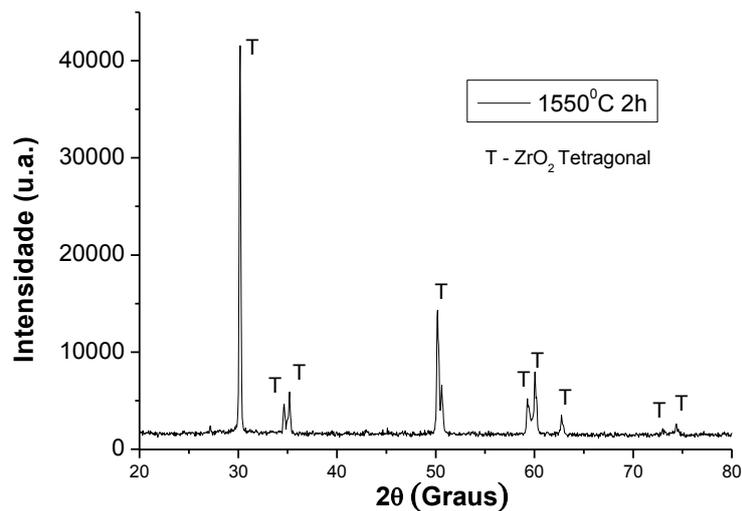


Figura 6 –Difratograma de raios X de amostra compactada a 100MPa e sinterizada a 1550⁰C-2h.

CONCLUSÕES

Pós provenientes de máquinas de usinagem de próteses cerâmicas foram coletados, calcinados e peneirados promovendo classificação de partículas por faixas granulométricas. Pós com tamanhos inferiores a 63µm foram compactados a 70 e 100MPa obtendo-se densidade a verde próxima a 40%. Nestes compactos submetidos a sinterização a 1550⁰C, somente fase tetragonal foi identificada por

difração de raios X. As amostras apresentaram densidade relativa de 87 e 91% em compactos prensados a 70 e 100MPa respectivamente. Isto sugere que moagem deva ser realizada visando aumento da compactação e conseqüente aumento de densificação.

AGRADECIMENTOS

Os autores ainda agradecem à FAPERJ, UniFOA e UERJ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] MEURER, E.; As Tecnologias CAD-CAM em Cirurgia e Traumatologia Bucomaxilofacial, Tese (Doutorado em Odontologia) - Programa de Pós-Graduação em Cirurgia e Traumatologia Bucomaxilofacial, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2002.
- [2] SOUZA, M. A. Integrando Reconstrução 3D de Imagens Tomográficas e Prototipagem Rápida para fabricação de Modelos Médicos, Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2002.
- [3] VOLPATO, N. ; FOGGIATTO, J. A. ; ERTHAL, J. L. . “Prototipagem Rápida - A experiência do NuPES/CEFET-PR através de estudos de casos”. PLASTSHOW 2002, São Paulo, 2002.
- [4] YAN, X.; GU, P. “A Review of Rapid Prototyping Technologies and Systems”. Computer Aided Design, v. 28, p. 307-318, 1996
- [5] - LAUSSEN, N.J. Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstable ZrO_2 dispersed second phase. J. American Ceram. Soc. v.61 p. 49-51, 1976.
- [6] STEVENS, R., An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
- [7] WANG, J., & STEVENS, R. Review zirconia-toughened alumina(ZTA) ceramics. J. Mat. Science. v. 24, p. 3421-3440, 1989.
- [8] LANGE, F. F. Transformation toughening: Part 4 – Fabrication fracture toughness and strength of Al_2O_3 - ZrO_2 composites. J. Mat. Sci., v.17, p. 247-254,1982c.
- [9] EVANS, A. G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. J. Am. Ceram. Soc. V. 73 p. 187-206, 1990.
- [10] JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis.
- [11] RICHERSON, D. W., Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel 1982.
- [12] REED, J.S., Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, Inc.,New York, 1988.

REUSE OF $ZrO_2(Y_2O_3)$ ARISING FROM MAKING DENTAL IMPLANT - CHARACTERIZATION OF MATERIALS

ABSTRACT

The yttria stabilized zirconia, $ZrO_2(Y_2O_3)$ has been widely used in dental prosthesis manufactured by CAD/CAM technique. This material is developed in the form of pre-sintered blocks, which are machined by extracting various customized prosthesis and generating a loss of about 30% of material. $ZrO_2(Y_2O_3)$ is notably a toughening for other ceramics, and has a high cost, so reusing discards these applications less noble, is strategically interesting. In this paper the proposal is to recover discharges of $ZrO_2(Y_2O_3)$ arising from prosthetic laboratories, reprocess them in order to reduce the particles size and subsequently sintering, demonstrating the potential use in applications less noble in dentistry. Discharges $ZrO_2-(Y_2O_3)$ were fragmented and then sieved to particle size separation. Powders of smaller than $63\ \mu m$ were uniaxially pressed at different pressures. The compacts were characterized by the relative density showing green density of the order of 40%. After characterization, compacts were sintered at $1550^{\circ}C-2h$. The sintered material was characterized as its relative density and crystalline phases.

Key-words: recycling, $ZrO_2(Y_2O_3)$, characterization, sintering
