

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA EM SALIVA ARTIFICIAL

Luiza E. Mukaeda¹, Alain Robin¹, Claudinei dos Santos^{1,2}, Helcio J. Izario Filho¹, Rodrigo F. S. Salazar³, Simone P. Taguchi^{1,2}.

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade São Paulo, Lorena, São Paulo (SP), Brasil

²Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, Rio de Janeiro (RJ), Brasil

³Group of Applied Instrumental Analysis (GAIA) Departamento de Química (DQ)

Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), Brazil

simone@demar.eel.usp.br

Resumo. *O pH da saliva pode diminuir significativamente devido à ingestão de alimentos e bebidas ácidas, bem como devido às reações envolvidas no metabolismo das bactérias com carboidratos que geram ácidos orgânicos. Íons fluoretos também estão presentes no ambiente bucal, pois estão contidos na água potável, pastas e géis dentais usados na prevenção da formação da placa bacteriana e das cáries. A combinação de baixos pHs e da presença de fluoretos favorece a formação de HF e HF₂⁻, espécies agressivas para os materiais utilizados em implantes e próteses dentárias. Neste trabalho, blocos comerciais de cerâmicas de ZrO₂(Y₂O₃) (ProtMat[®] e Ivoclar[®]) foram imersos por tempos de 15 a 60 dias em saliva artificial de Fusayama, com diferentes pHs e concentrações de fluoretos. A avaliação da degradação dos blocos cerâmicos foi realizada indiretamente pela determinação da concentração de íons Y³⁺ na saliva após imersão (ICP-OES), das fases cristalinas presentes (DRX) e da variação microestrutural (MEV) das amostras. Foi proposto um mecanismo para a degradação de cerâmicas de zircônia em saliva artificial considerando o pH e a concentração de fluoretos.*

Palavras-chave: *Zircônia, Degradação, Saliva artificial, Próteses dentárias.*

1. INTRODUÇÃO

Para a confecção das próteses dentárias, sistemas de usinagem CAD/CAM (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacture), totalmente automatizados, utilizam como matéria-prima, blocos cerâmicos das mais variadas composições, tais como Al₂O₃, Al₂O₃-ZrO₂, ZrO₂, porcelanas aluminizadas, vitrocerâmicos de Li₂SiO₅, entre outros. Estudos realizados por diferentes autores comprovam que dentre as cerâmicas estruturais, a zircônia (ZrO₂) possui maior destaque, devido as suas excepcionais propriedades mecânicas e características estéticas [Gremillard, L., 2008; Willians D. F., 1992].

A retenção da fase tetragonal metaestável, e sua conseqüente transformação para a fase monoclinica, são consideradas pré-requisitos para o aumento da tenacidade à fratura das cerâmicas, de zircônia, tornando-as um grande potencial para aplicações como cerâmicas estruturais [Gupta, T. K., 1978]. Essa transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica, que varia entre 3 e 5 %. Isso provoca tensões internas na microestrutura do

material, gerando microtrincas ao redor da partícula transformada. Nas cerâmicas dopadas, as tensões internas que se originam absorvem energias de tensões externas aplicadas e melhoram as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura [Evans, A. G., 1980; Stevens, R., 1986; Stevens, 1981]. Quando essa cerâmica é usada como componente de próteses dentárias, ocorre um aumento da sua vida útil e da confiabilidade desses materiais [Anusavice, K. J., 2003 e Zhu, P., 2004].

O ambiente bucal, além de ser um meio aquoso, pode apresentar variações de pH e também concentrações de íons fluoretos. A variação de pH no ambiente bucal pode alcançar de 5,5 até 2, e ocorre devido à ingestão dos alimentos. O flúor é ativamente inserido no meio bucal sob a forma de fluoretação de água potável tratada (ou, em alguns casos, de reservas naturais de águas com flúor), e na necessidade do uso de creme e géis dentais. O comportamento corrosivo em materiais cerâmicos, estes aplicados na estética dentária humana, tem sido o assunto principal de diversos estudos, e pode-se esperar que nenhuma outra espécie iônica apresente uma maior ação corrosiva que o fluoreto.

Conseqüentemente, uma grande preocupação na utilização de próteses dentárias e implantes à base de zircônia é avaliar sua compatibilidade em presença de íons fluoretos. A zircônia é bastante estável na presença destes íons, mas é sabido que a ítria utilizada para a estabilização da zircônia é menos estável.

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar a degradação das cerâmicas à base de zircônia em meios aquosos [Guo, X., 1998; Guo, X., 1999]. Um mecanismo estaria baseado numa reação entre as moléculas de água e Y_2O_3 na superfície dos grãos de Zircônia estabilizada com Ítria ($ZrO_2(Y_2O_3)$) resultando na formação de cristalitos de $Y(OH)_3$ de tamanho nanométrico (20 e 50 nm) [Li, J. F., 1998]. A dissolução preferencial de Y no contorno de grão desestabilizaria a fase tetragonal nestas regiões as quais serviriam de sítios de nucleação para a transformação de fases tetragonal-monoclínica dentro dos grãos. De fato, após os núcleos atingirem um tamanho crítico, a transformação t-m ocorreria rapidamente por dentro dos grãos de maneira similar a uma transformação martensítica.

A habilidade dos ambientes ácidos contendo fluoretos a dissolver os íons Y^{3+} contidos em materiais cerâmicos formando YF_3 [Schilm, J., 2004]. Já que as cerâmicas de zircônia estabilizada com itria dependem da presença de Y na sua estrutura para a estabilização da fase tetragonal, pode supor que uma dissolução preferencial de Y devido a estes ambientes possa provocar a transformação de fases t-m.

Foi mostrado que o tamanho de grãos tem influência na resistência à degradação das cerâmicas de zircônia em meios aquosos. Alguns estudos indicaram que cerâmicas de zircônia micrométrica podem apresentar até 80% de transformação de fases (t-m) após imersão em água a 140° C por 20 h, enquanto cerâmicas de zircônia nanométrica permanecem inalteradas nestas mesmas condições [Mukaeda, L. E., 2009A]. Foi verificado que cerâmicas com estrutura nanométrica são mais resistentes em água, enquanto cerâmicas micrométricas são mais resistentes à ambiente de saliva artificial com baixos pHs e altas concentrações de fluoretos [Mukaeda, L. E., 2009B]. Isto indica que o mecanismo de degradação de cerâmicas de zircônia é função do tipo de meio ao qual são submetidas. Embora se tenha um consenso por diversos autores sobre as excelentes propriedades mecânicas da zircônia, ainda existem dúvidas sobre a estabilidade das propriedades mecânicas após determinado grau de degradação.

Recentemente, algumas empresas indicaram a possibilidade de produção de próteses completamente fabricadas à base de zircônia, sem aplicação de cerâmicas feldspáticas de recobrimento sobre a sua estrutura baseada nas publicações que indicam alta resistência a degradação de zirconia em meios aquosos, porém, situações que procurem simular variações de pH e líquidos ricos em flúor, não são relatadas com precisão. Assim, nesse trabalho são

propostos estudos que simulem em escalas severas, o comportamento desse material em ambientes de diferentes pHs e taxas de flúor.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais comerciais utilizados nesse trabalho foram blocos pré-sinterizados de ZrO_2 (3 % mol Y_2O_3) com características micrométricas (bloco ZrHP) e nanométricas (bloco ZrHP-nano), ambos da empresa ProtMat[®] Materiais Avançados Ltda- Brasil, comercializados em blocos com dimensão de $40 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ e apresentando 95% de fase tetragonal. Foram utilizados também os blocos pré-sinterizados de ZrO_2 (3 % mol Y_2O_3) com características micrométricas (bloco e.max ZirCad) da Empresa Ivoclar Vivadent.

Os blocos foram sinterizados na temperatura de $1550 \text{ }^\circ\text{C}$, em forno FE50RP da marca Maitec[®], por 2 h. As amostras sinterizadas foram seccionadas e a seção transversal foi submetida à preparação ceramográfica, em politriz Phoenix 4000 da marca Jean Wirtz, com lixamento (lixas de 40 e $20 \text{ }\mu\text{m}$) e polimento utilizando suspensão de diamante ($15 \text{ }\mu\text{m}$).

A rugosidade das amostras sinterizadas foi analisada por microscopia de força atômica (AFM), de marca VEECO e modelo Multimode V, de acordo com a norma ABNT – NBR6405/88. As análises foram conduzidas ao ar livre, com microscópio no modo contato ajustado, utilizando ponta de Si_3N_4 em cantilever formato V.

Em seguida, as amostras foram submetidas à degradação em saliva artificial (Fusayama). Os reagentes para o preparo da solução e suas respectivas quantidades estão apresentados na Tabela 1 (os reagentes foram adicionados na ordem apresentada na tabela, sendo, em seguida, adicionada água deionizada suficiente para completar 1000 mL de solução). O pH natural da saliva de Fusayama é próximo de 5. Visando à análise em salivas de diferentes pHs e concentrações de fluoretos, prepararam-se 5 soluções diferentes, conforme mostrado na Tabela 2. Utilizaram-se ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) para ajuste o de pH das soluções sintéticas e fluoreto de sódio (NaF) para a dopagem de íons fluoreto (para $1000 \text{ mg F}^- \text{ L}^{-1}$ adicionaram-se 2,222 g de NaF, e para $5000 \text{ mg F}^- \text{ L}^{-1}$ adicionaram-se 11,210 g). Todos os reagentes foram de grau analítico (P.A.). O ajuste de pH foi feito pela medida potenciométrie direta, com a utilização de pHmetro da marca Coleman[®] pH210. Os ensaios de degradação foram realizados em três diferentes tempos: 15, 30 e 60 dias.

Tab. 1 – Reagentes para o preparo da saliva de Fusayama e suas respectivas quantidades por Litro de solução (g/L).

Reagente	Massa necessária (g)
NaCl	0,400
KCl	0,400
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,795
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	0,690
$Na_2S \cdot 9H_2O$	0,005
Uréia	1,000

As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas antes e após os testes de degradação por difratometria de raios X, com difratômetro XRD-6000 de marca Shimadzu[®],

com radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) filtrada com níquel, no intervalo angular $2\theta = 10-90^\circ$, passo angular $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos, usando as fichas JCPDS para identificação [JCPDS, 1979].

Utilizando a equação de Debye – Sherrer [Duran, P., 1996 e Klug, H. P., 1974], os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados para as amostras antes e após degradação.

A morfologia das amostras sinterizadas e após os testes de degradação foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipamento JSM5310, da marca JEOL[®].

Visando determinar variações de massa das amostras durante os testes de imersão nas salivas, estas foram pesadas antes e depois dos ensaios de degradação, utilizando balança de precisão 10^{-5} g.

As soluções de saliva após os testes de degradação foram analisadas com relação à concentração molar de Y^{3+} . Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica Varian (Melbourne, Austrália) com plasma indutivamente acoplado (Vista AX – CCD Simultaneous ICP - OES).

Tab. 2 – Valores de pH e concentração de fluoreto das salivas artificiais.

Solução	pH	Concentração de fluoreto (mg F L ⁻¹)
1	5	0
2	5	1000
3	5	5000
4	2	0
5	2	1000

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

É sabido que a porosidade e a rugosidade podem influenciar a degradação dos materiais cerâmicos. A rugosidade determinada por AFM, das amostras sinterizadas, e posteriormente polidas, foi inferior 21 nm. Esta rugosidade não deve influir nos resultados de degradação das cerâmicas de zircônia. A densidade relativa das amostras foi superior a 99%, portanto a porosidade não deve comprometer tanto as propriedades mecânicas quanto a taxa de degradação das amostras.

Os resultados obtidos pelas análises de DRX mostraram que todas as amostras sinterizadas apresentavam somente fase tetragonal antes da degradação. As micrografias obtidas mostraram a diferença no tamanho de grão entre as amostras provenientes de pós micrométricos e nanométricos.

As amostras degradadas em soluções de pH 5 (1000 e 5000 mg F L⁻¹) e de pH 2 (sem fluoreto) não sofreram transformação à tetragonal-monoclínica. Todas as amostras expostas à solução de pH 2 com 1000 mg F L⁻¹ apresentaram fase monoclínica, mas somente as amostras ZrHP-nano expostas por 60 dias sofreram total transformação (t-m). Os difratogramas dos diferentes tipos de amostras, degradadas por 60 dias, em soluções de pH 5 com 5000 mg F L⁻¹ são apresentados na Figura 1 e os resultados das amostras degradadas em solução de pH 2 com 1000 mg F L⁻¹ são apresentados na Figura 2.

A Tabela 3 mostra os valores médios de cristalito calculados pela Equação de Sherrer, antes e após a degradação por 15, 30 e 60 dias. Verificou-se uma diminuição no tamanho médio de cristalito, quando comparado antes e após degradação. E este tamanho mantém relativamente constante ou diminui para amostras micrométricas da Protmat ou Ivoclar. Porém, o tamanho médio de cristalito é visivelmente maior para as amostras ZrHP-nano degradadas por 60 dias. A redução do tamanho do cristalito é bastante aceitável quando se

tem degradação em materiais, mas o aumento do tamanho do cristalito pode indicar que esta degradação está associada à transformação de fase t-m, lembrando que a célula unitária da fase monoclinica é maior que a tetragonal.

Tab. 3 – Tamanho médio de cristalito antes e depois de testes de degradação em saliva artificial (nm).

	Após degradação			
	Antes da degradação	15 dias	30 dias	60 dias
ZrHP – nano (ProtMat ®)	62,9	40,2	42,5	46,7
ZrHP (ProtMat ®)	52,4	41,4	42,4	39,9
Micro (Ivoclar)	44,9	42,4	40,4	39,9

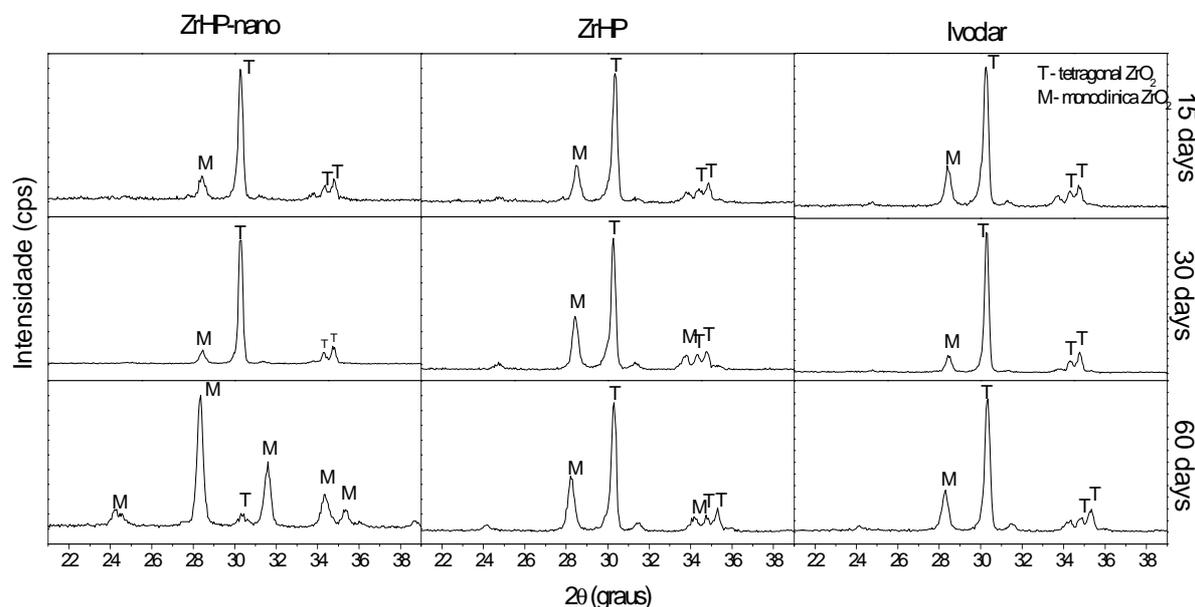


Fig. 1 – Difratomogramas de raios X das amostras degradadas em solução de pH 5 contendo 5000 mg F⁻ L⁻¹.

As micrografias das amostras degradadas em soluções de pH 5 sem fluoreto, com 1000 e 5000 mg F⁻ L⁻¹, e pH 2 sem fluoreto mostraram que estas não sofreram alterações significantes em suas morfologias. Uma micrografia representativa de tal morfologia é apresentada na Figura 3 (a). A superfície destas amostras apresenta riscos provenientes da preparação ceramográfica, e estes permaneceram após a exposição em saliva. A Figura 3 (b) mostra a micrografia da amostra ZrHP-nano degradada em solução de pH 2 com 1000 mg F⁻ L⁻¹ por 30 dias. Pode ser observada uma grande alteração na morfologia. Não há mais os riscos da preparação superficial das amostras, mas uma grande porosidade da superfície é claramente observada.

Não foi detectada variação de massa das amostras de ZrHP e ZrHP-nano em nenhum dos testes de degradação realizados.

Dos resultados obtidos pode se observar que a degradação das amostras de zircônia, em particular aquelas de tamanho nanométrico, é mais acentuada em soluções de pH 5 contendo 5000 mg F⁻ L⁻¹ e de pH 2 contendo 1000 mg F⁻ L⁻¹.

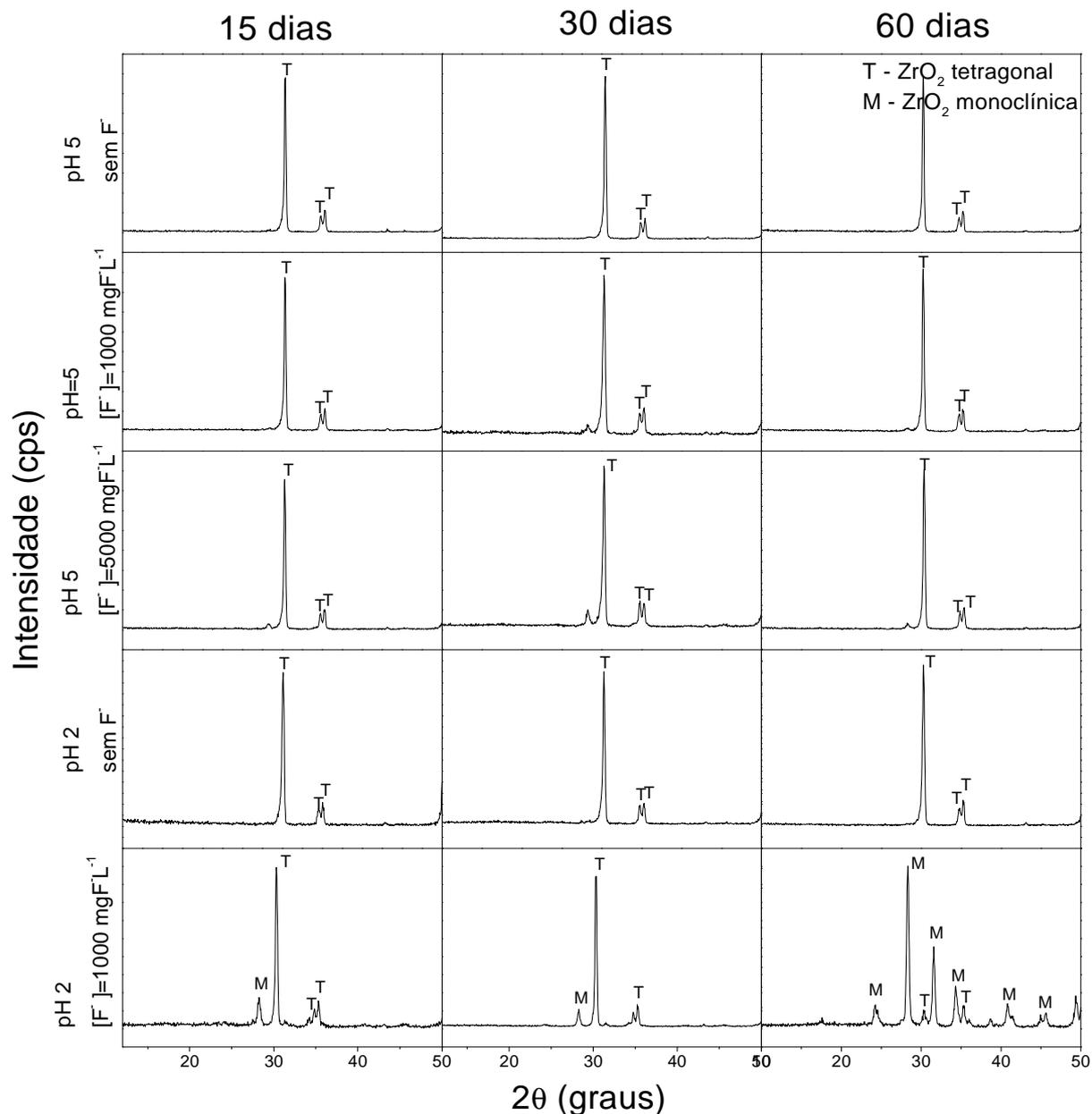


Figura 2 – Difratomogramas de raios X das amostras ZrHP-nano degradadas por 15, 30 e 60 dias em saliva artificial sob diferentes pHs e concentrações de fluoretos.

Embora a introdução de íons fluoreto tenha sido feito a partir do sal NaF, os compostos HF e HF_2^- também podem estar presentes, dependendo da concentração total de fluoreto e do pH da solução. As concentrações de F^- , HF e HF_2^- podem ser calculadas através da constante de equilíbrio das seguintes reações, Equações (A), (B) e (C) [S. Catarrin, I., 2000]:



e a igualdade:

$$[\text{total F}] = [\text{F}^-] + [\text{HF}] + 2[\text{HF}_2^-] \quad (\text{C})$$

As concentrações de F^- , HF e HF_2^- , sob as condições experimentais utilizadas são apresentadas na Figura 4, [Mukaeda, L., 2009B].

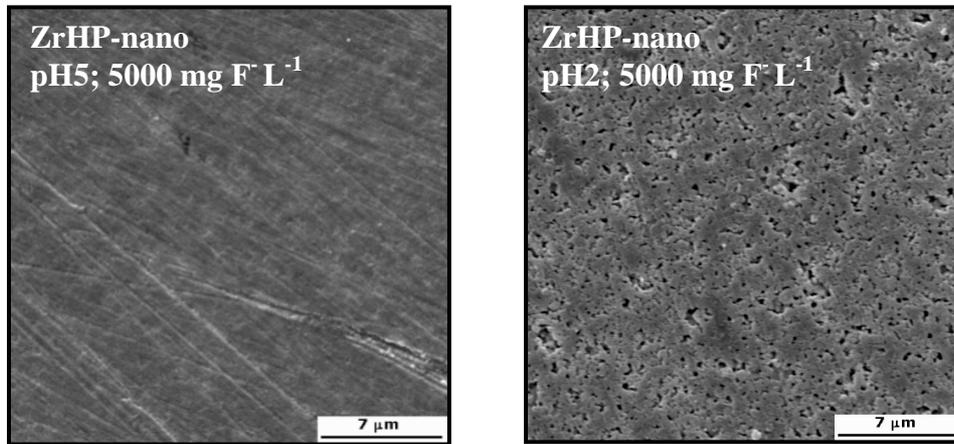


Fig. 3 – Micrografia das amostras ZrHP-nano degradadas em solução de pH 5 com 5000 mg $\text{F}^- \text{L}^{-1}$ e solução de pH 2 com 1000 mg $\text{F}^- \text{L}^{-1}$.

Considerando que as cerâmicas de zircônia apenas apresentaram uma importante transformação de fases (t-m) em solução com pH 2 e 1000 mg $\text{F}^- \text{L}^{-1}$, a degradação desses materiais é relacionada à presença de HF . Schilm et. al. também verificaram que o mecanismo de degradação sobre o comportamento de cerâmicas micrométricas em soluções com alta concentração de fluoreto, indica que a degradação está relacionada à presença de HF [Schilm, J., 2004].

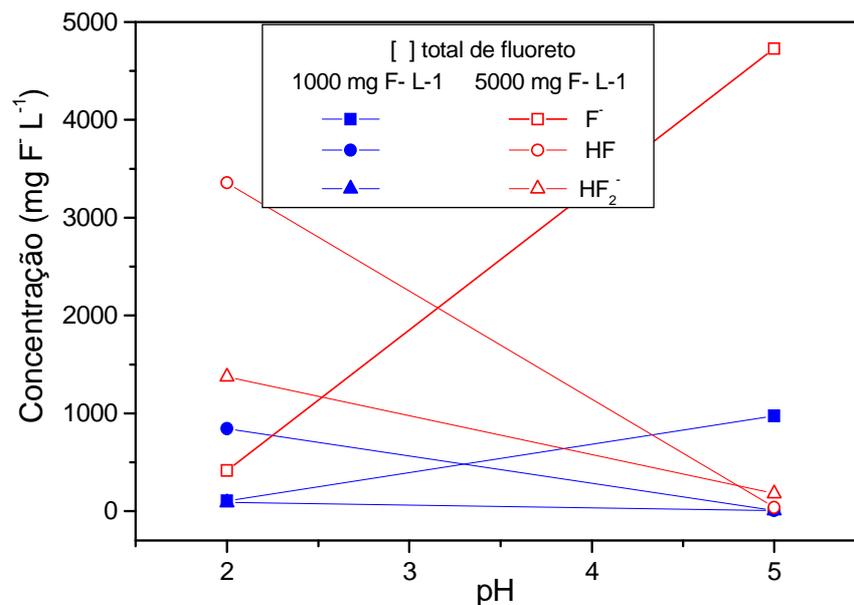


Fig. 4 – Concentrações de F^- , HF e HF_2^- sob as condições experimentais utilizadas (pH 2 e 5; com 1000 mg $\text{F}^- \text{L}^{-1}$ e 5000 mg $\text{F}^- \text{L}^{-1}$).

A água quente tende a promover uma maior degradação das amostras ZrHP-micro quando comparada às amostras ZrHP-nano [Mukaeda, L. E., 2009A]. O inverso ocorre quando cerâmicas de zircônia estão em contato com saliva artificial [Mukaeda, L. E., 2009B]. Isto indica que o mecanismo de degradação em água é diferente daquele em saliva artificial em diferentes pHs e concentrações de fluoreto.

A Tabela 4 apresenta os valores de concentração de Y^{3+} encontrados nas diferentes salivas por meio das análises de ICP-OES. A análise dos íons em solução é uma medida indireta da degradação. Quando os íons de Y^{3+} migram para a solução, a zircônia fica mais pobre em agente estabilizador da fase tetragonal, o que pode acelerar o processo de transformação de fases t-m. Esta transformação de fase vem acompanhada com microtrincas geradas pelas tensões internas causadas pela expansão volumétrica da fase monoclinica em relação à fase tetragonal.

Tab. 4 – Concentração de Y^{3+} ($mg L^{-1}$) nas diferentes salivas, após os testes de degradação.

		15 dias	30 dias	60 dias
Solução 1 pH 5 sem F ⁻	ZrHP-nano	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	ZrHP	< 0,001	0,003	0,0031
	Ivoclar micro	0,0035	0,0031	0,0027
Solução 2 pH 5 1000 mg F ⁻ L ⁻¹	ZrHP-nano	0,0016	0,0018	0,0021
	ZrHP	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	Ivoclar micro	< 0,001	< 0,001	0,0039
Solução 3 pH 5 5000 mg F ⁻ L ⁻¹	ZrHP-nano	< 0,001	< 0,001	0,0018
	ZrHP	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	Ivoclar micro	< 0,001	0,0027	0,0038
Solução 4 pH 2 sem F ⁻	ZrHP-nano	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	ZrHP	< 0,001	< 0,001	< 0,001
	Ivoclar micro	< 0,001	0,0024	< 0,001
Solução 5 pH 2 1000 mg F ⁻ L ⁻¹	ZrHP-nano	0,185	0,295	1,085
	ZrHP	0,136	0,227	0,532
	Ivoclar micro	0,06	0,175	0,297

A hipótese anterior é baseada na idéia que a transformação de fase t-m é ocasionada pela migração dos íons de Y^{3+} para a solução. Não se pode garantir que a dissolução aconteça antes da transformação de fase, mas é sabido que existe uma forte interação entre íons do grupo do ítrio com do flúor (afinidade química). Portanto, é pressuposto que a dissolução do íon seja a causa da transformação de fase t-m.

Pode ser observado que a presença do fluoreto ($1000 mg F^{-1}$) em solução de pH 2 ataca a estrutura mais drasticamente, liberando uma quantidade significativamente maior de íons Y^{3+} na solução. Embora a presença de fluoretos influencie nos mecanismos de degradação, pode-se inferir ao pH como o limitante deste processo, pois é este que intensifica a liberação de íons de Y^{3+} para a solução de saliva artificial.

Considerando que os íons Y^{3+} estão em solução sólida em ZrO_2 , que a dissolução destes íons ocorre mais facilmente nos contornos de grão do que no interior do grão, uma estrutura de menor tamanho de grãos deve apresentar uma maior taxa de degradação, conforme os resultados obtidos neste trabalho.

4. CONCLUSÕES

As cerâmicas de ZrO_2 estabilizadas com Y_2O_3 podem sofrer degradação em saliva artificial dependendo do pH e da concentração de fluoretos e das características microestruturais das cerâmicas.

Foi mostrado que um pH ácido da saliva e a presença de fluoretos (i.e. pH 5 - 5000 mg $F^- L^{-1}$ e pH 2-1000 mg $F^- L^{-1}$) favorecem a degradação destas cerâmicas devido à formação de HF. O agente HF provoca a remoção dos íons Y^{3+} da estrutura de zircônia pela formação de YF_3 , provocando assim a desestabilização da fase tetragonal e conseqüentemente a transformação de fases t-m.

As cerâmicas produzidas a partir de pós nanométricos demonstraram-se mais sensíveis à degradação em saliva ácida contendo íons fluoretos do que aquelas obtidas a partir de pós micrométricos.

Os resultados indicam que a exposição a ambientes líquidos pode acelerar o processo de degradação por transformação de fases, em todas cerâmicas citadas, sugerindo a manutenção da aplicação das porcelanas dentárias, como forma de promover uma barreira ao processo de degradação dessas cerâmicas, aumentando assim o tempo de vida de uma reabilitação oral fabricada a partir do uso desses materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (processo 04/04389-1) e ao CNPq (processo 550249/2007-9) pelo apoio financeiro dado a este trabalho.

REFERÊNCIAS

- Anusavice, K. J. (2003), Phillips' Science of Dental Materials, 11th Edition, 832p, Elsevier, UK.
- Duran, P., Villegas, M., Capel, F., Recio, P. and Moure, C. (1996), J. Eur. Ceram. Soc. 16, 945.
- Evans, A.G., Heuer, A.H. (1980), Transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack – TIP stress fields. J Americ Ceram Soc, 63 (5-6) p. 241-248.
- Guo, X. (1998), Low temperature degradation mechanism of tetragonal zirconia ceramics in water: role of oxygen vacancies, Solid State Ionics 112, p. 113-116.
- Guo, X. (1999), On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60, p.539-546.
- Gremillard, L., Chevalier, J., (2008), Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years, J. Eu. Cer. Soc., In Press.
- Gupta, T. K., Lange, F. F., Bechtold, J. H. (1978) Effect of stress-induced phase transformation on properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. J. Mater. Sci., 13, p. 1464-1470.
- Gupta, T.K., Bechtold, J.H., Kuznick, R.C., Cadoff, L.H., Rossing, B.R. (1977) Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia, J Mater Science, 12, 2421-2426.
- Klug, H. P. and Alexander, L. E. (1974) in: X-Ray Diffraction Procedures; for Polycrystalline and Amorphous Materials. John Wiley, New York, p. 618.
- Li, J. F., Watanabe, R. (1998) Phase Transformation in Y_2O_3 -Partially-Stabilized ZrO_2 Polycrystals of Various Grain Size during Low-Temperature Aging in Water, J. Am. Ceram. Soc. 81, 2687-91.
- Mukaeda, L. E., Robin, A., Santos, C., Taguchi, S. P. (2009A) Efeito da degradação em meio aquoso de componentes cerâmicos a base de ZrO_2 tetragonal para uso odontológico; 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica; Universidade de São Paulo; Brasil.
- Mukaeda, L. E., Robin, A., Santos, C., Taguchi, S. P. (2009B) Effect of pH and fluoride on behavior of dental ZrO_2 ceramics in artificial saliva, 7th International Latin America Conference on Powder Technology, Universidade de São Paulo, Brasil.
- JCPDS (1979) Powder Diffraction File Inorganics Phases: alphabetical index, inorganics phases, JCPDS/international centre for diffraction data, Swarthmore, Pennsylvania, 1979.
- S. Catarrin, I. Frateur, M. Musiani and B. Tribollet, (2000) J. Electrochem. Soc. 147 p. 3277.

- Schilm, J., Herrmann, M. and Michael, G. (2004) J. Eur. Ceram. Soc., p. 24.
- Stevens, R. (1986) An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics. 2nd ed. New York: Twickenham Magnesium Electrum.
- Stevens, R. (1981) Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. Trans Brit Ceram Soc, 80, p 81-85.
- Willians D. F. (1992) Medical and Dental Materials. New York: VCH Weinheim.
- Zhu, P., Lin, Z., Chen, G., Kiyohiko, I. (2004) Int J Fatigue 26; 1109-14.

STUDY OF THE ZIRCONIA CERAMICS DEGRADATION IN ARTIFICIAL SALIVA

Luiza E. Mukaeda¹, Alain Robin¹, Claudinei dos Santos^{1,2}, Helcio J. Izario Filho¹, Rodrigo F. S. Salazar³, Simone P. Taguchi^{1,2}.

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade São Paulo, Lorena, São Paulo (SP), Brasil

²Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, Rio de Janeiro (RJ), Brasil

³Group of Applied Instrumental Analysis (GAIA) Departamento de Química (DQ) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), Brazil

simone@demar.eel.usp.br

Abstract. *The pH of saliva can decrease significantly due to acid food and beverages ingestion, and also reactions that are involved in the bacterial metabolism and carbohydrates, which generates organic acids. Fluoride ions can also be present in mouth environment, since they are usually added in drinking water, mouth washers, tooth pastes and gels for the prevention of plaque and caries formation. The combination of low pHs and fluoride presence can favor the HF and HF₂⁻ formation, which are aggressive species for the dental prostheses and implants materials. In this work, commercial blocks of yttria-stabilized ZrO₂ ceramics (ProtMat® and Ivoclar®) were immersed for times up to 60 days in Fusayama artificial saliva of different pHs and fluoride concentrations. The zirconia ceramic degradation was quantified indirectly measuring the Y³⁺ ions amount in the saliva solution (by ICP OES). Crystalline phase transformation was evaluated by XRD and the microstructure was observed by SEM. A mechanism for the zirconia ceramic degradation in artificial saliva was proposed considering the pH and fluoride concentrations.*

Key-words: *Zirconia, degradation, artificial saliva, dental prostheses.*