

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

JÚLIA SANTOS PEREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO FORMADO PELO
INCREMENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM CERÂMICA
ODONTOLÓGICA

BELO HORIZONTE

2018

JÚLIA SANTOS PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO FORMADO PELO
INCREMENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM CERÂMICA
ODONTOLÓGICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
no Curso de Graduação em Engenharia de
Materiais do Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais como requisito
parcial para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia de Materiais.

Orientadora: Luciana Boaventura Palhares

Coorientadores: Lídia Maria de Andrade;

Luiz Orlando Ladeira

BELO HORIZONTE

2018

JÚLIA SANTOS PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO FORMADO PELO
INCREMENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM CERÂMICA
ODONTOLÓGICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 26/06/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Luciana Boaventura Palhares - Orientadora

Prof.^a Lídia Maria de Andrade – Coorientadora

Prof. Sidney Nicodemos da Silva

Dedico este trabalho aos meus pais que fizeram com que a caminhada até aqui fosse possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me sustentar em todos os momentos.

À equipe do LabNano, principalmente ao professor Luiz Orlando e à Lídia, por terem aberto as portas para mim e me acolhido tão bem nos últimos dois anos, doando conhecimento e todos os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. Também à Loudi, Nathany e tantos outros que passaram por lá pelo apoio, força e companheirismo.

Ao pessoal de outros laboratórios da Física: Espectroscopia Raman, Síntese de Nanomateriais e Cristalografia pelo apoio e pela realização de vários experimentos desenvolvidos aqui.

Ao CTNano pela grande contribuição, e de certa forma, inspiração para este trabalho. Em especial ao Carlos e à Raquel, sempre dispostos a ajudar.

Ao Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono (LQN) do CDTN pela ajuda na titulação potenciométrica; principalmente à Ana Rosa, que não só realizou as medidas, mas se colocou à total disposição em me ajudar no que foi preciso.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG, pelas análises realizadas.

Ao Laboratório de Prótese Dental Gonzaga, especialmente à Denise e ao Lucas, por terem aberto as portas a essa pesquisa, compartilhado conhecimentos e colocado seus equipamentos à nossa disposição.

Ao professor Alberto Antunes, do Departamento de Odontologia da PUC Minas, pela parceria nos ensaios mecânicos.

À Luciana, por ter abraçado este projeto, contribuído tanto nesta etapa final e pela disposição em me ajudar sempre.

Aos meus avós, mãe, pai, irmão, tias e tios, primos, e ao Gabriel por terem me suportado durante todo esse tempo, entendendo quando não pude estar com eles por me dedicar aos

estudos, por ser porto seguro nas tantas vezes que precisei, pelo incentivo diário a continuar trilhando este caminho.

Aos amigos de infância e adolescência, Bia, Túlio, Nat, Ju e Gabi's que permaneceram sempre ao meu lado. Obrigada pela amizade verdadeira!

Por último, e não menos importante, aos amigos que fiz no CEFET, que são a coisa mais preciosa que conquistei neste lugar e que me ajudaram a levar estes 5 anos de forma muito mais leve: Vitor, Tereza, Lari, Veva e muitos outros, vocês têm lugar especial em meu coração.

RESUMO

Cerâmicas dentais são conhecidas por reproduzirem satisfatoriamente os dentes naturais, mas exibem um comportamento mecânico frágil, demandando uma melhoria neste quesito. Sabendo que os nanotubos de carbono (NTC) são capazes de produzir materiais mais resistentes e dúcteis (melhorando o comportamento mecânico de outros materiais), este trabalho propõe a síntese de um nanocompósito contendo nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT) ligados à vitrocerâmica de nanofluorapatita Ivoclar e.max ceram - Deep Dentin - A1/ TI1. Dois tipos de processamento foram aqui estudados. O primeiro envolve a funcionalização química prévia dos MWCNT para que possam ser misturados fisicamente à cerâmica, num moinho de bolas. O segundo trata da síntese do nanocompósito por crescimento direto dos MWCNT sobre a cerâmica por deposição química de vapor (CVD). Três concentrações foram testadas para cada processamento: 0,1, 0,2 e 0,3%p/p de MWCNT. Os materiais obtidos em cada etapa deste trabalho foram caracterizados físico-quimicamente. A eficácia da funcionalização dos MWCNT pode ser evidenciada por meio das análises de Espectroscopia Raman, Difração de Raio X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Titulação Potenciométrica. O nanocompósito sintetizado por crescimento direto foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET), mostrando um alto rendimento (117%) e alta qualidade. Pode-se concluir que a técnica de crescimento apresenta-se vantajosa quando comparada com a funcionalização, uma vez que não requer tratamentos posteriores dos MWCNT produzidos, simplificando o processo. Foi realizado o ensaio de flexão em 3 pontos nos corpos de prova produzidos de acordo com a ISO 6872, que mostrou que quanto maior a concentração de MWCNT, menor a resistência à flexão; porém, os dados apresentaram um alto desvio padrão, sendo insuficientes para avaliar o efeito da adição de NTC à vitrocerâmica. Assim, foram realizados o ensaio de porosidade segundo a norma ASTM C373-17 e o MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova. Percebeu-se, por fim, que diversas variáveis, como a porosidade, podem ter influenciado os resultados, não permitindo avaliar o efeito da adição de MWCNT na vitrocerâmica.

Palavras-chave: Cerâmicas odontológicas, nanotubos de carbono, nanocompósitos, nanomateriais.

ABSTRACT

Dental ceramics are known by its satisfactory reproduction of natural teeth, but they exhibit a fragile behavior, and their mechanical properties need to be improved. In this sense and knowing that carbon nanotubes (CNT) are capable to produce more resistant and ductile materials (improving its mechanical behavior), this work aims to synthesize a nanocomposite containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) bounded into the commercial ceramic Ivoclar e.max ceram - Deep Dentin - A1/ TI1. So that, two processing methods were studied here. The first one is the chemical functionalization of MWCNT followed by a physical mix with the ceramic in a milling ball. The second one is to synthesize this nanocomposite by MWCNT direct growth (by chemical vapor deposition - CVD), using the ceramic as the substrate. Three MWCNT concentrations were tested in each processing method: 0,1, 0,2 and 0,3%wt. Each phase of this work was physic-chemical characterized. Functionalization efficiency was observed by Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD) Thermogravimetric Analysis and Potentiometric Titration. The synthesized nanocomposite by direct growth was characterized by scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) showing a high yield (117%) and quality. The direct growth technique showed to be the advantageous one, since no further treatments are required, simplifying the process. Three point bending essay was developed according to ISO 6872 standard, showing that as high is MWCNT content, lower is the bending resistance. However, those results presented a high standard deviation and because of that did not allow to take definitive conclusions about the tested groups. For this reason was performed a porosity test, following ASTM C373-17, and also a SEM analyze of bodies of proof fracture surfaces. In conclusion, it was understood that many factors (as porosity) may have influenced the results, not allowing to evaluate MWCNT addition in the vitroceramic.

Key-words: Dental Ceramics, carbon nanotubes, nanocomposites, nanomaterials.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo geral.....	12
2.2 Objetivos específicos.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 Cerâmicas odontológicas.....	13
3.1.1 IPS e.max Ceram, A2/TI (Classe 2, Tipo 1), Ivoclar (Vivadent).....	14
3.2 Nanotubos de carbono.....	16
3.2.1. Síntese dos NTC.....	17
3.2.2 Funcionalização dos NTC	19
3.2.2.1 Funcionalização não covalente.....	19
3.2.2.2 Funcionalização covalente	20
3.3 Compósitos envolvendo cerâmicas e nanomateriais de carbono	22
3.3.1 Algumas técnicas de dispersão dos NTC em cerâmicas	23
3.3.1.1 Técnicas envolvendo tecnologias coloidais	23
3.3.1.2 Método sol gel.....	23
3.3.1.3 Método CVD	24
3.4 Técnicas de caracterização essenciais às nanoestruturas de carbono.....	25
3.4.1 Espectroscopia Raman	25
3.4.2 Titulação potenciométrica.....	25
3.5 Ensaio de flexão	27
3.6 Ensaio de porosidade.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Cerâmica comercial e caracterização	29
4.1.1 Difração de Raio X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX).....	29
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)	30
4.2 Funcionalização química dos MWCNT	30
4.2.1 Processo de funcionalização química.....	30
4.2.2 Caracterização dos MWCNT puros e funcionalizados	32
4.2.2.1 Difração de Raio X.....	32
4.2.2.2 Espectroscopia Raman	32
4.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
4.2.2.4 Titulação Potenciométrica.....	33
4.3 MWCNT diretamente crescido	33

4.3.1 Caracterização do híbrido formado	33
4.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	34
4.3.1.3 Espectroscopia Raman	34
4.3.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	34
4.4 Mistura física dos MWCNT com a cerâmica	34
4.5 Fabricação dos corpos de prova	36
4.6 Ensaios mecânicos e caracterização	38
4.6.1 Flexão em 3 pontos	38
4.6.2 Porosidade	39
4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Difração de Raio X (DRX) e Fluorescência de Raios X da Cerâmica Ivoclar e.max ceram - Deep Dentin - A1/ TII	42
5.2 Funcionalização química dos MWCNT	43
5.2.1 Evidência visual	43
5.2.2 Difração de Raio X do MWCNT Puro x Funcionalizado	44
5.2.3 Espectroscopia Raman do MWCNT puro x funcionalizado	45
5.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	46
5.2.5 Titulação Potenciométrica	47
5.3 MWCNT diretamente crescidos	49
5.3.1 MEV: Cerâmica Pura x Nanocompósito formado	49
5.3.2 MET do nanocompósito formado	50
5.3.3 Espectroscopia Raman	51
5.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA) do nanocompósito e da cerâmica	52
5.4 Corpos de prova	54
5.4.1 Ensaio de flexão em 3 pontos	55
5.4.2 Porosidade	56
5.4.3 MEV das regiões de fratura	58
6 CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS	62
ANEXO A - Datasheet da cerâmica	65

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas dentais conseguem reproduzir de forma satisfatória os dentes naturais, devido às propriedades físicas e mecânicas que apresentam, como alta resistência à compressão, baixa condutividade térmica e elétrica, estabilidade de cor, radiopacidade, além de serem quimicamente inertes. Além disso, atendem bem ao fator estético, primordial na sociedade moderna, fazendo com que as próteses dentárias tenham que além de cumprir seu papel estrutural, satisfazer este compromisso visual (GOMES *et al*, 2008; SCHALCH, 2003).

Desde o século XIX, o uso de cerâmicas na odontologia vem ganhando cada vez mais espaço, à mesma medida que elas vêm sendo aperfeiçoadas (GOMES *et al*, 2008). Durante muito tempo essas próteses só eram possíveis se associadas a metais, já que apesar de apresentarem excelentes propriedades, como as já discutidas, apresentam uma alta fragilidade. Todavia, em meados do século XX, desenvolveu-se a primeira restauração completamente cerâmica: uma porcelana reforçada com alumina (Al_2O_3). Esse procedimento promoveu o desenvolvimento de uma estrutura mais resistente mecânica e termicamente (KIRMALI, 2012). A partir daí, diversos estudos vêm sendo realizados, visando aprimorar os reforços que possam ser utilizados e as técnicas de processamento para a produção destes compósitos de matriz cerâmica (SCHALCH, 2003).

Os recentes avanços na nanotecnologia trouxeram a possibilidade de produzir uma nova classe de materiais com melhores propriedades mecânicas, destacando-se para este papel os nanotubos de carbono (NTC) e grafeno. NTC são estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono dispostos em arranjos hexagonais com uma razão de aspecto e diâmetro em escalas nanométricas (LADEIRA *et al.*, 2016). Foi observada em alguns estudos a capacidade destes nanomateriais transformarem matrizes cerâmicas frágeis em materiais mais resistentes (AHMAD; YAZDANI; ZHU, 2015). Além disso, é comprovada a biocompatibilidade e a não-citotoxicidade dos NTC (LADEIRA *et al*, 2016), permitindo seu uso em aplicações biológicas, incluindo aqui o reforço de cerâmicas utilizadas na odontologia, cujo desenvolvimento é o objetivo deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar um nanocompósito a partir do incremento de MWCNT na vitrocerâmica Ivoclar e.max ceram - Deep Dentin - A1/ T11, caracterizar físico-quimicamente cada etapa da síntese e avaliar as propriedades mecânicas do híbrido formado.

2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar a eficácia da funcionalização dos MWCNT;
- b) Avaliar a qualidade e o rendimento dos MWCNT sintetizados utilizando a cerâmica como substrato;
- c) Avaliar dentre as duas técnicas de processamento utilizadas (funcionalização e crescimento) qual a mais vantajosa;
- d) Estabelecer a melhor porcentagem de MWCNT (0,1, 0,2 ou 0,3%) como reforço para a cerâmica de reconstrução da dentina IPS e.max Ceram, Ivoclar, Vivadent;
- e) Avaliar a eficiência de ligação entre os MWCNT e a cerâmica em questão;
- f) Avaliar a propriedade mecânica de resistência a flexão em 3 pontos do nanocompósito formado.

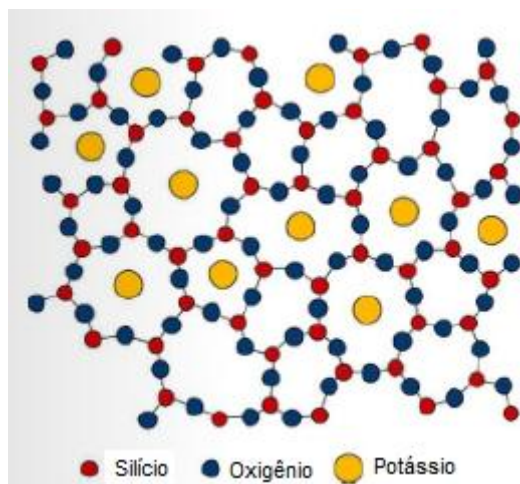
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cerâmicas odontológicas

A palavra cerâmica provém do grego *keramos*, que significa argila. Dados apontam que os primeiros indícios de cerâmica datam de 13 mil anos, no Vale do rio Nilo. Porém, somente no século X, a técnica da arte em cerâmica foi dominada (pelos chineses), chegando à Europa sete séculos depois (GOMES *et al*, 2008). Durante vários séculos seu papel se resumiu à confecção de produtos artesanais, louças e porcelanas. Foi somente em 1774, quando o francês Alexis Duchateau, percebendo problemas nas próteses de animais até então usadas (como manchamento e baixa resistência à abrasão), resolveu testar a fabricação de uma prótese cerâmica. Já no final do século XIX, John Murphy desenvolveu uma prótese em porcelana, por meio da técnica chamada folha de platina, que permitiu a obtenção de próteses parciais fixas, denominadas coroas de jaquetas. Foi somente em meados do século XX que essas próteses começaram a ser amplamente utilizadas, devido à primeira implantação metalocerâmica com sucesso. Em seguida, as pesquisas se voltaram ao objetivo de se produzir essas restaurações sem o suporte metálico (que apresentava o inconveniente estético), o que foi possível através da inserção de alumina (Al_2O_3) nas porcelanas, como reforço. A partir de então vários estudos vêm sendo feitos para melhorar cada vez mais propriedades físicas e mecânicas destes materiais, que atualmente constituem a principal escolha de tratamento para estruturas dentárias deterioradas (GOMES *et al*, 2008; KIRMALLI, 2012; SCHALCH, 2003). Cerâmicas são amplamente utilizadas na odontologia devido às suas propriedades atrativas, como a alta biocompatibilidade, grande inércia química, potencial estético, natureza refratária, alta dureza e ótima resistência ao desgaste e à compressão (ANUSAVICE, 2013; GOMES *et al.*, 2008; SCHALCH, 2003). As propriedades dessas cerâmicas podem, no entanto, ser ajustadas para o fim a que se destinam, de acordo com sua composição (ANUSAVICE, 2013). Cerâmicas dentárias são estruturas inorgânicas formadas por elementos metálicos e não metálicos (ANUSAVICE, 2013). São compostas por uma fase cristalina, circundada por uma fase vítrea (uma matriz de silicato), cujas estruturas consistem num átomo central de silício (cátion bivalente) ligado a quatro ânions de oxigênio (formando um tetraedro), sendo que cada átomo de oxigênio conecta dois tetraedros, formando uma rede tridimensional, uma espécie de cadeia pseudopolimérica, como representado na figura 1. A proporção de Si:O, bem como a presença de cátions básicos como o potássio e o cálcio, tendem a afetar

propriedades como a expansão térmica e a viscosidade da porcelana. Já a natureza e quantidade de fase cristalina, afetam diretamente as propriedades mecânicas e ópticas. (ANUSAVICE, 2013; GOMES *et al*, 2008).

Figura 1 - Estrutura amorfa bidimensional do vidro de silicato de potássio.



Fonte: ANUSAVICE, 2013.

Apesar das excelentes propriedades apresentadas por estes materiais, conforme já discutido, quando solicitadas em tração ou flexão, tendem a fraturar (ANUSAVICE, 2013). Por isso, o estudo e o aprimoramento das cerâmicas dentárias foram ampliados nas duas últimas décadas, com a introdução de novos materiais e sistemas de processamento. Dentre esses se destacam as restaurações metalocerâmicas, união a partículas de ouro e platina, trocas iônicas, inclusão de alumina ou zircônia para infraestrutura, cerâmicas termoinjetáveis, de fundição e de adesão direta à estrutura dentária. A classificação mais atual das cerâmicas odontológicas as divide em 3 grupos, de acordo com sua fase cristalina: cerâmicas feldspáticas, reforçadas por leucita e infiltrada por vidro. (GOMES *et al.*, 2008; KIRMALLI, 2012). Elas têm sido usadas principalmente na confecção de próteses fixas, e cada um desses sistemas atende melhor a determinada necessidade e aplicação (ANUSAVICE, 2013; SCHALCH 2003).

3.1.1 IPS e.max Ceram, A2/TI (Classe 2, Tipo 1), Ivoclar (Vivadent)

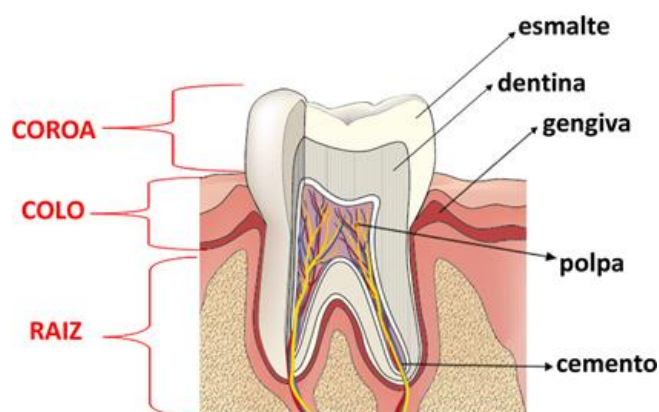
IPS e.max Ceram é um sistema completamente cerâmico, cujos produtos (desde finas camadas de restauração até próteses completas) apresentam alta resistência mecânica e alta qualidade estética. Consiste numa vitrocerâmica de nanofluorapatita de baixo ponto de fusão, apresentando uma estrutura cristalina similar à dos dentes saudáveis. As propriedades óticas

dessas cerâmicas são controladas por meio do tamanho dos cristais de nanofluorapatita (IVOCLAR VIVADENT TECHNICAL, 2015).

A cerâmica classe 2, tipo 1 é uma cerâmica projetada para reproduzir adequadamente a dentina, com a opacidade desejada (IVOCLAR VIVADENT TECHNICAL, 2015 Ivoclar).

Dado que esta é uma cerâmica para substituir a dentina, cabe aqui uma pequena explicação da estrutura do dente, para o entendimento do papel desempenhado pela dentina. A dentina é um tecido corporal calcificado protegido pelo esmalte dentário (uma camada superficial transparente do dente, designada a protegê-lo de temperaturas elevadas e eventos abrasivos). É composta de material inorgânico (70%), material orgânico (20%) e água (10%). É um tecido conjuntivo diferenciado secretado pela polpa e é avascular. Vários canalículos estão presentes nesta estrutura a fim de possibilitar a nutrição e troca de substâncias (PÉCORA, 2004). Na figura 2, está representada esquematicamente a estrutura de um dente.

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura do dente.



Fonte: BRASIL ESCOLA, 2017.

Essa cerâmica é, portanto, um material de infraestrutura, o qual vai substituir a dentina em casos clínicos nos quais houve perda da mesma. Seu uso é contra indicado para pacientes que apresentam quadros de bruxismo (pois será acentuado o desgaste devido à fricção entre o dente reconstituído pela cerâmica e os demais dentes naturais), aqueles com dentição residual gravemente reduzida e em casos para recobrimento de estruturas metálicas (IVOCLAR VIVADENT TECHNICAL, 2015).

A cerâmica é conformada em moldes específicos para a estrutura que será substituída e então levada à queima, sob parâmetros determinados. No caso da IPS e.max Ceram, A2/TI, o forno deve estar pré aquecido na temperatura de 403°C quando a cerâmica for colocada. A taxa de aquecimento é de 50/90 °C/minuto, e a amostra deve permanecer por uma hora no forno, na

temperatura de queima (750°C). É então resfriada no forno, e retirada do molde (IVOCLAR VIVADENT TECHNICAL, 2015).

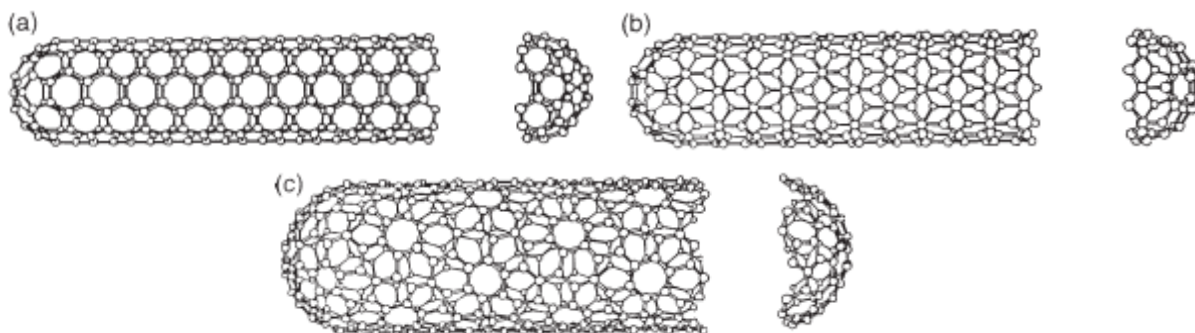
3.2 Nanotubos de carbono

A nanotecnologia surgiu no final do século XX como promessa de revolucionar a ciência, tornando-a um campo completamente interdisciplinar e permitindo um controle de processos a nível atômico e molecular. Foi então que surgiram os nanotubos de carbono (NTC), sintetizados pela primeira vez por Iijima, a partir da hipótese formulada após a descoberta do fulereno, de que era possível encontrar possíveis moléculas de carbono com geometrias similares. Iijima produziu os nanotubos em 1991 pelo processo de pirólise do grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio. Depois disso, vários estudos foram concentrados em entender a estrutura, as propriedades e aplicações deste novo material (HERBST; MACEDO; ROCCO, 2004; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

NTC são estruturas cilíndricas de carbonos em arranjos hexagonais, cujos diâmetros e razão de aspecto encontram-se em escala nanométrica. São classificados de acordo com sua estrutura em dois principais tipos, os de parede simples (SWCNT) e os de paredes múltiplas (MWCNT). Os primeiros são como uma folha de grafeno enrolada em forma de tubo e o segundo seriam vários desses cilíndricos dispostos de forma concêntrica, com uma distância de aproximadamente 0,34 nm entre camadas (HERBST; MACEDO; ROCCO, 2004; LADEIRA *et al*, 2016).

As propriedades dos NTC dependem do seu diâmetro e ângulo quiral (θ), classificando-os como *armchair* ($\theta = 30^\circ$), *zig-zag* ($\theta = 0^\circ$) ou *chiral* ($0 < \theta < 30^\circ$), conforme a figura abaixo:

Figura 3 - Geometrias de NCPS perfeitos. (a) armchair, (b) zig-zag, (c) chiral.



Fonte: HERBST; MACEDO; ROCCO, 2004.

De acordo com essa classificação, todos os nanotubos do tipo *armchair* são metálicos, enquanto que os outros dois podem ser metálicos ou semicondutores. Em geral, NTC têm baixa capacitância, forte resposta óptica e são bons emissores de fótons (os semicondutores). São também ótimos condutores térmicos e elétricos (HERBST; MACEDO; ROCCO, 2004; LADEIRA *et al*, 2016).

Outra característica importante é a resistência mecânica extremamente alta destes nanomateriais, que chega a ser 30 vezes maior que a das fibras de carbono, eliminando ainda o inconveniente dessas, que fraturam sob compressão. São além de resistentes à tração e à compressão, ao dobramento e à torção. Analogamente a uma corda torcida, NTC irão relaxar elasticamente quando a tensão for retirada, reassumindo seu formato original (LADEIRA *et al*, 2016).

Ainda é importante ressaltar que podem existir defeitos nas paredes dos NTC, como ligações incompletas e presença de heteroátomos, possibilitando que alterações químicas sejam feitas na estrutura, adicionando novos grupos funcionais. Estes serão essenciais no caso de aplicações biológicas, as quais têm ganhado muito espaço nesse campo, desde que foram descobertas sua biocompatibilidade e não-citotoxicidade, quando funcionalizados (LADEIRA *et al*, 2016; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

3.2.1. Síntese dos NTC

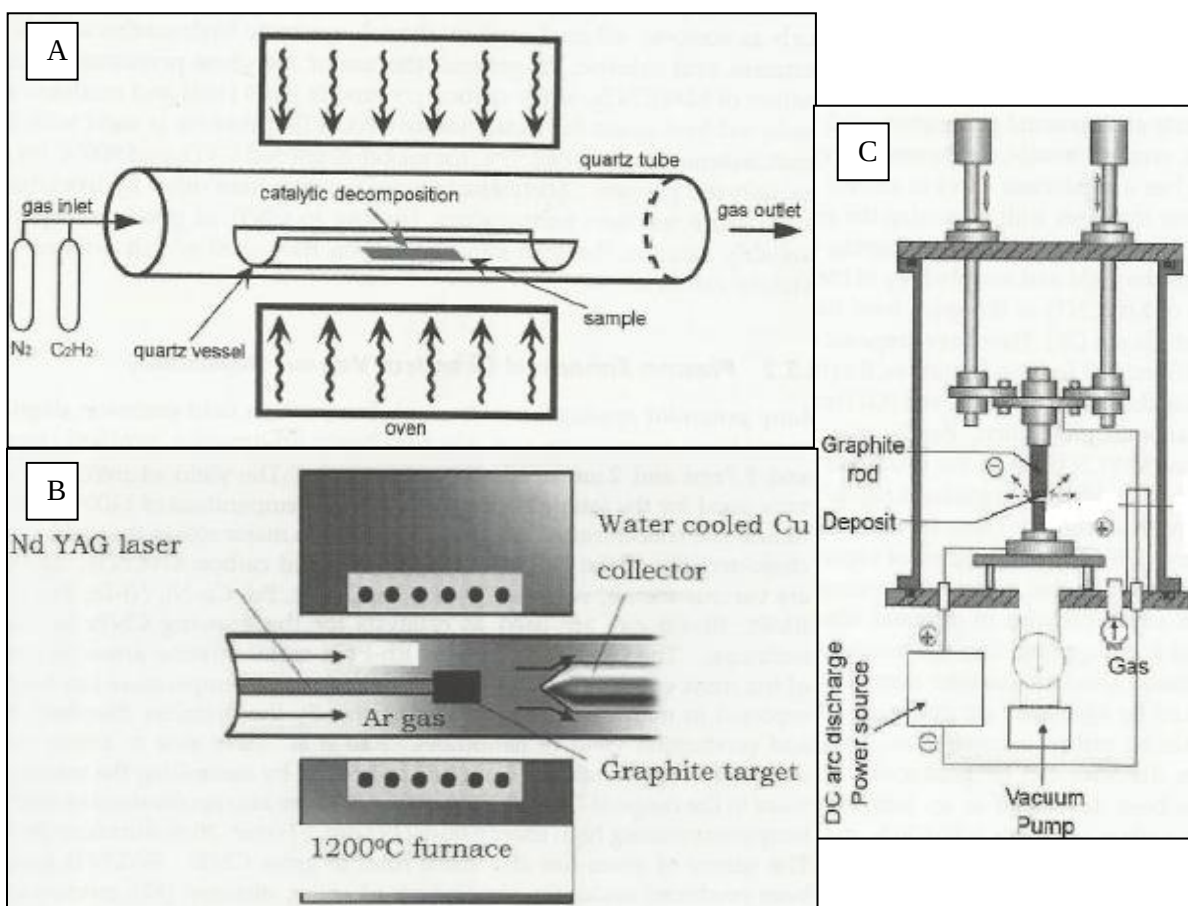
A primeira técnica utilizada para a síntese de NTC consistiu na pirólise de eletrodos de grafite numa atmosfera controlada de hélio. Esta técnica baseia-se na aplicação de um arco elétrico em dois eletrodos de grafite imersos num gás inerte. O anodo atinge uma temperatura maior que o catodo e os átomos de carbono evaporam, e por sua vez coagulam em nanopartículas, que são depositadas no catodo. A temperatura de crescimento é em torno dos 1700°C, e são produzidos SWCNT. Fatores como concentração e dispersão do vapor de carbono, temperatura e composição do catalisador afetam a nucleação e o crescimento dos nanotubos, influenciando em seus diâmetros e tipos de NTC formados (HERBST; MACEDO; ROCCO, 2004; LADEIRA *et al*, 2016).

Um segundo método para a produção dos NTC é a erosão a laser, que consiste num feixe de laser incidindo num alvo de grafite a alta temperatura e numa atmosfera inerte. As nanopartículas formadas vão sendo depositadas num coletor (PUROHIT, *et al*, 2014).

Entretanto, os dois métodos acima descritos apresentam desvantagens como a baixa deposição de carbono, grande quantidade de impurezas e um menor controle das variáveis (HERBST; MACEDO; ROCCO, 2004; LADEIRA *et al*, 2016).

Assim, uma terceira técnica vem sendo mais utilizada. A deposição de vapor químico (CVD) consiste na decomposição térmica de um vapor de hidrocarboneto (metano, etileno, acetileno) na presença de um catalisador metálico (um metal de transição). Essa reação, na qual os NTC crescem no local onde há a presença do catalisador (a partir da quebra dos precursores carbônicos em sua superfície), acontece em torno dos 700/800°C. O NTC produzido é de alta pureza e a técnica é relativamente econômica, possibilitando a sua síntese em larga escala (LADEIRA *et al*, 2016; LUDVIG, 2012; PUROHIT *et al*, 2014).

Figura 4 - Processos de síntese de NTC. (a) CVD. (b) Erosão a laser (c) Arco elétrico.



Fonte: PUROHIT, 2014.

3.2.2 Funcionalização dos NTC

Conforme já discutido, os nanotubos de carbono têm revelado propriedades excepcionais quando inseridos numa matriz para formar um compósito. Todavia, quando aplicados em biocompósitos, uma série de problemas é verificada, como a alta hidrofobicidade da superfície, a capacidade de formar agregados insolúveis quando em solução aquosa e os seus efeitos citotóxicos (LADEIRA *et al*, 2016; LIONZO; TOMED; SILVEIRA *et al*, 2016).

A funcionalização de NTC consiste num tratamento que irá agregar à superfície do material grupos funcionais que permitirão o desenvolvimento de propriedades especiais, como a hidrofilicidade. Uma vez solúveis em água, é possível utilizá-los em aplicações específicas, por exemplo, nos nanocompósitos. O objetivo deste tratamento é, além de adsorver grupos funcionais, remover carbonos amorfos, partículas catalíticas e outras impurezas (LUDVIG, 2012).

Os primeiros experimentos envolvendo funcionalização de NTC estão relacionados à adsorção de flúor em SWCNT. Com o passar do tempo, novas técnicas foram sendo desenvolvidas, sempre buscando modificar a reatividade química da superfície deste nanomaterial. Dentre elas podem-se destacar: dopagens substitucionais dos NTC, deformações estruturais e inserção de grupos químicos (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

As estratégias mais utilizadas para a funcionalização de NTC foram classificadas em dois principais grupos: funcionalizações covalentes e não covalentes, sendo que no primeiro, a interação dos sistemas com os nanotubos é fraca, e nas últimas, verifica-se que esta é muito forte, levando a grandes modificações das suas propriedades (LADEIRA *et al*, 2016; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

3.2.2.1 Funcionalização não covalente

As interações não covalentes ocorrem através de ligações de Van der Waals, que são usualmente interações fracas - trata-se de uma interação puramente física, não envolvendo uma ligação química propriamente dita. Porém, a força relativa entre os grupos funcionais e os NTC, supera a soma de cada uma das interações individuais, promovendo um forte efeito cooperativo (LADEIRA *et al*, 2016). Alguns metais alcalinos, metais de transição e halogênios têm grande potencial de interagir com NTC de forma não covalente. Estudos envolvendo espectroscopia Raman mostraram que a prata (Ag) e metais alcalinos se comportam como doadores de carga para os NTC, enquanto que para os halogênios, como I₂ e

Br₂ os NTC atuam como os doadores de carga para essas moléculas. Entender como essas interações funcionam e se os NTC atuam como receptores ou doadores de carga é fundamental para a compreensão de como as propriedades foram modificadas (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Exemplos de interações não covalentes são os surfactantes, que atuam solubilizando os NTC e envolvendo-os em cadeias poliméricas, formando então micelas, que os deixam isolados uns dos outros e mantêm as soluções estáveis. O mecanismo para que isso ocorra é a partir da interação da parte hidrofóbica do surfactante com o NTC, "destruindo" a hidrofobicidade do material, permitindo que tenha agora uma parte hidrofílica (proveniente do polímero adsorvido), e atingindo, por fim, as propriedades requeridas para sua utilização (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

A principal vantagem em se utilizar a funcionalização não covalente inclui a manutenção da estrutura eletrônica (sp^2) e a conjugação dos átomos dos NTC (LADEIRA *et al*, 2016; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

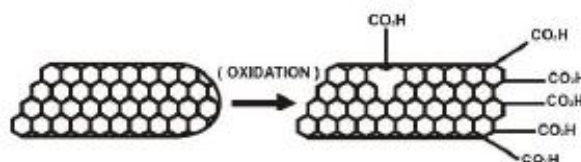
3.2.2.2 Funcionalização covalente

Os NTC possuem uma superfície muito pouco reativa, e portanto, são poucas as substâncias que conseguem interagir diretamente com suas paredes. A capacidade dos NTC reagirem com outras superfícies está ligada ao desemparelhamento dos orbitais π na sua superfície (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). Assim, a reatividade química dos NTC está diretamente ligada à presença de defeitos estruturais, que irão modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos. Por exemplo, a criação de vacâncias (ausência de átomos na estrutura) irá modificar completamente as já citadas propriedades, fazendo com que se forme naquele local, um sítio reativo do nanomaterial (SILVA, L. 2007). Dessa forma, existe um grande número de procedimentos utilizados para a funcionalização química de superfícies, que se baseiam em aumentar a reatividade das mesmas (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Sabe-se que a oxidação foi o primeiro método proposto para a funcionalização covalente (LADEIRA *et al*, 2016) e pode ser feita por diversos métodos, como ataques por soluções químicas, foto oxidação, plasma de oxigênio ou tratamento em fase gasosa. Através desses procedimentos, os NTC puros são efetivamente funcionalizados com grupos que contêm oxigênio, destacando-se aqui carboxilas e hidroxilas (DATSYUK *et al*, 2008).

Uma alternativa, desenvolvida por Richard Smalley, foi o ataque por ácidos nítrico e sulfúrico, resultando em tubos curtos e abertos, com oxigênios provenientes de carboxilas ligados nas paredes (LADEIRA *et al*, 2016). O método pode ser observado na figura 5.

Figura 5 - Funcionalização covalente de nanotubos de carbono: oxidação realçando a introdução de grupos carboxílicos.



Fonte: LADEIRA *et al*, 2016.

Datsyuk *et al* (2008) comparou 4 diferentes métodos de funcionalização em seu trabalho, sendo o primeiro não covalente, utilizando-se ácido clorídrico. As demais funcionalizações, covalentes, consistiram nos métodos a seguir: ataque por ácido nítrico, ataque por uma mistura de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio - conhecida por solução piranha - e por último, de uma mistura constituída por amônia e peróxido de hidrogênio. O autor conseguiu perceber que todos os métodos foram eficientes para promover a dispersão dos NTC em solventes polares, exceto o tratamento com ácido clorídrico. Isso ocorre porque, como já discutido, a oxidação ácida promove uma alteração nas propriedades estruturais dos nanotubos de carbono, sendo inseridos em suas superfícies, grupos funcionais químicos, tais como carboxilas, que promovem a presença de cargas negativas e criam a estabilidade eletrostática requerida para uma dispersão coloidal. Por outro lado, os MWCNT que foram tratados a partir de ácido clorídrico não puderam ser dispersos em água, já que se tratou de uma funcionalização não covalente, que como já discutido, promove um efeito muito mais fraco em termos de modificação das propriedades estruturais.

Assim, percebe-se que existe um grande número de métodos para a funcionalização dos NTC, e Silva, L. (2007) afirma que as variáveis que podem existir nos diferentes processos são a polaridade do grupo funcional, o tamanho da molécula que interage com os NTC, o tipo de ligação - covalente ou não covalente - e o número de grupos funcionais ligados. Além disso, destaca que o critério para se escolher determinado método como o mais adequado à função que irá desempenhar, não é o quanto cada uma dessas funcionalizações é solúvel, mas sim o papel que irão exercer na síntese de novos materiais.

3.3 Compósitos envolvendo cerâmicas e nanomateriais de carbono

Como já discutido neste trabalho, cerâmicas têm, em geral, potencial para diversas aplicações de engenharia e por isso, vários estudos têm buscado a melhoria de algumas de suas propriedades, como manutenção da resistência a altas temperaturas, resistência à fratura e resistência ao choque térmico. Durante décadas a adição de uma segunda fase de reforço em cerâmicas tem sido uma prática eficiente para melhorar sua resistência, transformando cerâmicas frágeis em materiais de engenharia. Os recentes estudos em nanomateriais oferecem oportunidade de adaptar as cerâmicas a estruturas nanométricas, aprimorando as propriedades dessa classe de materiais. Neste campo, destacam-se os nanotubos de carbono e grafeno, dadas as suas excepcionais propriedades mecânicas e sua multifuncionalidade. Todavia, o processamento de nanocompósitos cerâmicos não é tão simples como os demais compósitos, pois a introdução de uma segunda fase de reforço se dá em escala nanométrica. Assim, diversos métodos de síntese desses novos materiais vêm sendo estudados (AHMAD; YAZDANI; ZHU, 2015).

Ahmad; Yazdani e Zhu (2015) comparam diferentes estudos envolvendo cerâmicas reforçadas por nanotubos de carbono, nos quesitos: tipo de NTC, métodos de purificação, procedimentos de dispersão e técnicas de sinterização. Quanto ao tipo de NTC, consegue concluir que a maioria dos autores utiliza nanotubos de carbono de parede múltipla em seus trabalhos (88%) em detrimento dos de parede simples, devido ao fato de serem os mais simples de serem obtidos e, portanto, mais disponíveis. Dos métodos de funcionalização/purificação, conclui que 40% utiliza um método de oxidação em solução, 33% usa os NTC puros, e os demais, oxidação por recozimento. O método de oxidação em solução (tratamento com ácidos sulfúrico e nítrico), como já discutido, apresenta ainda a vantagem da inserção de grupos funcionais, que torna os NTC mais hidrofílicos, contribuindo positivamente para a dispersão dos mesmos na matriz. Quanto às técnicas de dispersão, mostra que em 40% dos casos é utilizada uma técnica envolvendo tecnologia coloidal. Recentemente, a combinação de dois métodos (moinho de bolas e dispersão coloidal) se mostrou mais eficiente e mais reprodutível que outras técnicas (moinho de bolas, sol gel, mistura centrífuga planetária, agitação magnética, tape casting, entre outros).

Por último, no tocante à densificação das amostras, o autor afirma que 76% dos nanocompósitos estudados foram consolidados por processos de sinterização assistida por pressão, dos quais 50% por SPS (sinterização por descarga elétrica de plasma) e 26% por pressão a quente (HP).

3.3.1 Algumas técnicas de dispersão dos NTC em cerâmicas

As técnicas envolvendo dispersão de NTC nas matrizes cerâmicas são diversas e essenciais à formação do compósito. Assim, a escolha da mais adequada para determinada síntese irá depender do grau de dispersão, das vantagens e desvantagens em termos da adição de outros componentes à formulação, do custo relativo ao processo, do tempo onerado e a viabilidade em se utilizar cada uma. A seguir, há uma breve descrição das mais citadas na literatura.

3.3.1.1 Técnicas envolvendo tecnologias coloidais

Essas técnicas consistem basicamente em submeter os NTC a banhos ultrassônicos em diferentes solventes, por diferentes períodos de tempo, com ou sem surfactantes, podendo ainda ser combinadas com outras técnicas de dispersão, como o moinho de bolas (AHMAD; YAZDANI; ZHU, 2015). Zhang *et al* (2010) avaliou a dispersão de NTC de parede múltipla em uma matriz de alumina (Al_2O_3). Para isso, primeiramente, suspendeu os NTC numa solução contendo H_2SO_4 e HNO_3 na proporção 3:1. A mistura foi então submetida ao banho ultrassônico por três horas e agitada por 24 horas. Foi então filtrada e lavada com água destilada, e logo após, seca a 100°C overnight. O pó de alumina foi submetido ao banho ultrassônico e agitação em água, com pH básico. Também em pH básico, foi disperso, agitado e levado ao banho ultrassônico o MWNTC em três concentrações distintas (1, 3, 5 %vol). As duas soluções foram então misturadas e a mistura resultante foi levada ao moinho de bolas por 30 minutos. Para minimizar a segregação dos MWCNT, a mistura foi imediatamente seca num freezer. Como resultado final, concluíram que os NTC foram homogeneamente misturados ao pó de alumina disperso em água de pH 12.

Já Wang *et al* (2007), desenvolveu um compósito de mulita e MWCNT, através de um método diferente. Dispersou os pós de alumina, sílica e os NTC em etanol, e submeteu a mistura ao tratamento ultrassônico. Depois, a suspensão obtida foi agitada no ultrassom por 10 minutos e logo em seguida foi seca e peneirada. Também obteve como resultado NTC homogeneamente distribuídos nos pós de alumina e sílica.

3.3.1.2 Método sol gel

Silva *et al* (2012) propôs em seu trabalho, compósitos de MWCNT e alumina ou zircônia preparados por meio do método sol-gel, utilizando-se um surfactante a base de sílica. A

dispersão dos NTC nas duas matrizes (alumina e zircônia) foi feita a partir do seguinte procedimento: preparou-se uma solução do surfactante com álcool butílico, na presença de ácido acético, e um precursor contendo alumina foi então dissolvido nessa solução a constante agitação. Essa mistura continuou a ser agitada e quando o surfactante estava completamente dissolvido, foi adicionado o NTC. Essa suspensão foi então levada ao banho ultrassônico e agitada por aproximadamente 35 horas, o que resultou numa ótima dispersão dos NTC, o que pôde ser observado a olho nu. Essa solução foi submetida a uma reação de condensação para gerar o compósito MWCNT/alumina (gel). O gel foi então seco a temperatura e pressão ambiente, sem nenhum tratamento térmico, e após sete dias estava completamente seco. Procedimento parecido foi realizado com zircônia, porém outros reagentes foram utilizados. Os monólitos resultantes dos dois compósitos foram então cominuídos e o pó obtido foi tratado a 500°C por 3 horas, ao ar. A concentração de NTC em cada uma das soluções foi de aproximadamente 10%p. Com esta técnica foi possível obter uma dispersão uniforme dos NTC na matriz cerâmica, além de uma ótima interface ter sido obtida entre NTC e a matriz.

3.3.1.3 Método CVD

Existem estudos que objetivam crescer os NTC diretamente na matriz cerâmica, visando alcançar uma homogeneidade muito superior aos demais métodos.

Kumari *et al* (2009) utilizou a técnica de deposição de vapor químico (CVD), de modo que os NTC foram crescidos diretamente numa matriz de nanopartículas de alumina, utilizando como precursor catalítico o nitrato de cobalto. Para isto, foram previamente misturados (o nitrato de cobalto e o pó de alumina) em etanol e levados ao banho ultrassônico por 15 minutos. A mistura foi então seca a 130°C overnight, e logo após, peneirada. O precursor catalítico foi reduzido por gás hidrogênio a partículas de Co_(metal), as quais foram distribuídas na matriz de alumina e, posteriormente, atuariam como catalisador para o crescimento dos NTC. Este pó foi então colocado diretamente num tubo de quartzo, contendo um agitador de quartzo fundido para misturar o pó Co/Al₂O₃, de forma a obter uma exposição uniforme aos gases de reação e assim, NTC bem dispersos no material compósito. Foram introduzidos acetileno, hidrogênio e argônio na razão 1:4:6 pela câmara de reação. Os NTC foram então sintetizados numa temperatura de 750°C por 15 minutos. Depois da síntese, o compósito formado foi colocado num recipiente de grafite e sinterizado a vácuo por descarga elétrica de plasma (SPS). A título de comparação, uma amostra de Al₂O₃ foi sinterizada às mesmas condições de SPS da amostra anterior. O compósito obtido demonstrou ter sido sintetizado com sucesso

pela técnica de CVC e densificado por SPS, de forma que os NTC “como crescidos” foram homogeneamente distribuídos na matriz de alumina.

3.4 Técnicas de caracterização essenciais às nanoestruturas de carbono

3.4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que se baseia na incidência de uma fonte monocromática de luz sobre o objeto de estudo, sendo que quando isso ocorre, o material espalha luz de mesma energia (elástica) ou diferente da incidente (inelástica). Nesse caso, a diferença de energia dada pela luz que incide e a que é espalhada inelasticamente, fornece informações importantes acerca da composição química do material. Basicamente ela corresponde à energia com a qual os átomos do objeto estão vibrando, o que permite descobrir como os átomos estão ligados, sua geometria molecular, bem como a forma como os componentes do material interagem com o ambiente (FARIA, 2011).

Os nanotubos de carbono apresentam um confinamento quântico, dada sua estrutura atômica, que determina suas propriedades óticas e vibracionais. Por esse motivo e pela essência da técnica, a espectroscopia Raman se faz fundamental no estudo destes materiais, já que há bandas típicas nos espectros dos NTC que permitem prever mudanças em suas estruturas (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Um espectro típico de NTC possui duas bandas muito características. A banda G (localizada em torno de $1580\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$) está associada aos modos de vibração tangencial do grafite. A banda D (localizada em torno de 1530 cm^{-1}) está associada a defeitos ou desordem da estrutura. A relação entre as intensidades das bandas D e G caracterizam o quão perfeita a amostra é. Quanto maior a intensidade da banda D, maior o número de defeitos existente. Assim, a funcionalização química cria defeitos nas estruturas dos NTC (há ataque ácido e inserção de grupos funcionais), e o aumento da banda D é um bom indício de que a funcionalização foi efetiva (LUDVIG, 2012; SILVA, E. 2007).

3.4.2 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica é um método utilizado para caracterizar qualitativamente grupos funcionais oxigenados na superfície de materiais carbonosos. No caso dos nanotubos de carbono, a funcionalização de sua superfície se dá por meio da introdução de grupos

funcionais diversos para facilitar, ou mesmo permitir, a formação de materiais nanoestruturados. Assim, uma descrição analítica dos grupos funcionais presentes na superfície do material é indispensável para as aplicações que irá desempenhar, e a titulação potenciométrica fornece esse dado (GORGULHO, 2008).

A titulação potenciométrica é feita num meio aquoso e a análise numérica dos dados é feita por regressão não linear. Esta técnica visa, sobretudo, distinguir grupamentos ácidos por meio de suas diferentes constantes ácidas de ionização (K_a) na superfície carbonosa. Os grupos funcionais presentes nessas superfícies estão sempre envolvidos no equilíbrio ácido-base, que é modificado em pHs baixos, promovendo uma superfície de carbono protonada, através da adição de um ácido forte (como HCl). Como resultado, grupos básicos se tornam as espécies de ácido conjugado, que podem ser neutralizadas com uma base forte. O modelo adotado é baseado numa reação de neutralização, em que os grupos protonados na superfície podem descrever uma distribuição discreta de constantes de acidez, e de acordo com essas constantes, relacioná-las com os grupos funcionais correspondentes. Os efeitos de acumulação de carga em K_a são negligenciados nesse modelo (GORGULHO, 2008). O ajuste não linear dos dados potenciométricos pode ser feito utilizando-se a seguinte equação geral:

$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HA_0})C_b + \left\{ [H^+]_i - \frac{K_w}{[H^+]_i} \right\} (V_0 + V_i) - \sum_{j=1}^N (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}})C_b \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i} \quad (1)$$

Onde,

$[H^+]_i$ = concentração do ion hidrogênio;

V_i é o volume de titulante adicionado;

V_0 é o volume inicial na célula potenciométrica, antes da titulação;

V_{HA_0} é o volume equivalente;

V_{HA_n} and K_{HA_n} são, respectivamente, as constantes de de volume e ionização para os N ácidos presentes na superfície;

C_b é a concentração da base (mol/L).

(GORGULHO, 2008)

3.5 Ensaio de flexão

A norma ISO 6872/2008 trata de materiais cerâmicos utilizados na odontologia e define como o ensaio de flexão deve ser executado nestes materiais, bem como os valores mínimos de resistência a flexão que devem apresentar (conforme tabela 1).

Tabela 1 - Classificação de cerâmicas para próteses fixas, de acordo com o uso clínico pretendido.

Class	Recommended clinical indications	Mechanical and chemical properties	
		Flexural strength minimum (mean) MPa	Chemical solubility maximum $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	a) Aesthetic ceramic for coverage of a metal or a ceramic substructure.	50	100
	b) Aesthetic-ceramic: single-unit anterior prostheses, veneers, inlays, or onlays.		
2	a) Aesthetic-ceramic: adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses.	100	a) 100
	b) Adhesively cemented, substructure ceramic for single-unit anterior or posterior prostheses.	100	b) 2 000
3	Aesthetic-ceramic: non-adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses.	300	100
4	a) Substructure ceramic for non-adhesively cemented, single-unit, anterior or posterior prostheses.	300	2 000
	b) Substructure ceramic for three-unit prostheses not involving molar restoration.		
5	Substructure ceramic for three-unit prostheses involving molar restoration.	500	2 000
6	Substructure ceramic for prostheses involving four or more units.	800	100

Fonte: ISO 6872/2008.

Para o ensaio de flexão em 3 pontos, esta norma define que os corpos de prova tenham largura (w) = 4 - 5mm $\pm$ 0,2mm e espessura (b) = 1,2 - 3 mm $\pm$ 0,2mm com chanfro (opcional) de 45° em cada um dos vértices. Além disso, define como deve ser o aparato para o ensaio de flexão, que consiste em cilindros ($\varnothing$ = 1,5 - 5mm) com seus centros distantes de 12 a 40mm, e o corpo de prova centralizado, sendo que a carga será aplicada no ponto central por um terceiro cilindro do mesmo diâmetro. Diversos trabalhos (OHYAMA *et al*, SCHALCH, 2003; VALVERDE, 2000), utilizaram corpos de prova nas dimensões 25x5x2mm, as quais serão também utilizadas no presente estudo.

3.6 Ensaio de porosidade

A norma ASTM C373 - 17 permite determinar, a partir da absorção de água, propriedades de algumas cerâmicas (dentre elas as vítreas), como porosidade aparente, absorção de água, densidade relativa aparente e densidade bulk.

Basicamente, esse ensaio consiste em pesar as amostras a serem testadas (massa seca) e a seguir, mergulhá-las em água destilada suficiente para deixá-las imersas. Então, a água é aquecida até os 100°C e as amostras são fervidas por 5h. Logo após, permanecem imersas durante 24h±30min. Depois deste tempo, o excesso de água externo é retirado das amostras, que são novamente pesadas, fornecendo sua massa úmida. Em sequência, as amostras suspensas em água são pesadas, e tem-se sua massa suspensa. Com estas 3 massas é possível calcular as propriedades das cerâmicas citadas acima.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram testadas duas diferentes metodologias para se produzir o híbrido. A primeira consistiu em realizar uma funcionalização química dos nanotubos de carbono (MWCNT), seguida de uma mistura física dos MWCNT com a cerâmica. A segunda consistiu em produzir/crescer por deposição química em fase vapor (CVD) os MWCNT diretamente na cerâmica odontológica. Ambas serão detalhadas a seguir, bem como a caracterização da cerâmica comercial usada.

4.1 Cerâmica comercial e caracterização

A cerâmica utilizada neste trabalho foi a Ivoclar e.max ceram - Deep Dentin - A1/ TI1 (Datasheet - Anexo 1), mostrada na figura 6.

Figura 6 - Ivoclar e.max ceram - Deep Dentin - A1/ TI1.



Fonte: Próprio autor, 2017.

4.1.1 Difração de Raio X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX)

A Ivoclar e.max ceram - Deep Dentin - A1/ TI1 foi caracterizada por DRX no Empyrean Series 2 X-ray Diffraction System (PANalytical), do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. A tensão utilizada foi de 40 V e corrente de 35 A, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e os ângulos de varredura foram de 4 a 90° (2 θ), num passo de 0,05°, num tempo de 56 minutos. Já as análises de FRX [técnica capaz de identificar elementos de

números atômicos ≥ 12 através de raios X característicos] foram realizadas no EDX-720 (Shimadzu), sob atmosfera de ar seco, no Laboratório de Caracterização dos Materiais, do departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A cerâmica pura foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura, no Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI, do Centro de Microscopia da UFMG.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica da cerâmica pura foi conduzida no equipamento STA 8000 (Perkin Elmer) do Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CTNano - BhTec), a fim de se avaliar a estabilidade do material, por meio da variação da massa (perda ou ganho) em função da temperatura. Foi utilizada uma massa inicial de 6,1 mg, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, varrendo uma faixa de 30 a 920°C, sob atmosfera de ar seco, com fluxo de 20mL/min. O gráfico da curva termogravimétrica, bem como sua derivada, foram obtidos pelos softwares Excel e OriginLab.

4.2 Funcionalização química dos MWCNT

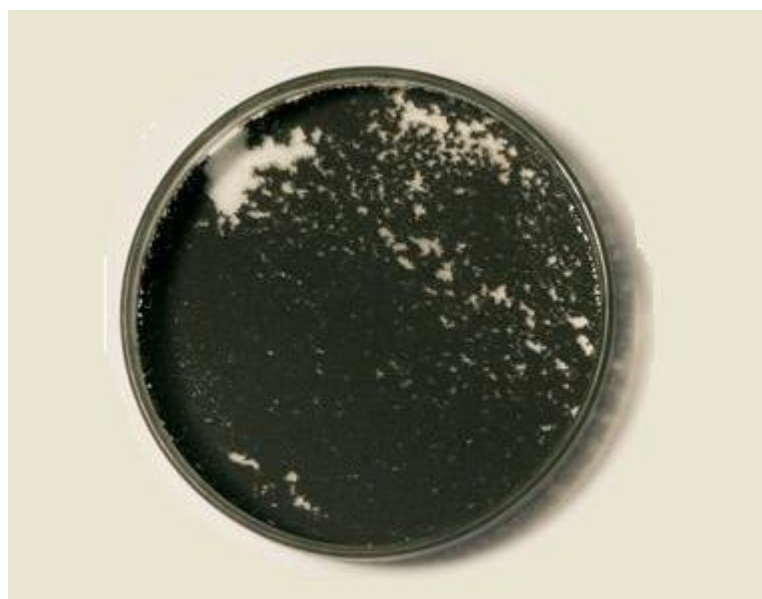
Neste trabalho foram utilizados nanotubos de carbono de parede múltipla, previamente sintetizados no Laboratório de Síntese de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, pelo processo CVD, por deposição de gás etileno sobre partículas catalisadoras de ferro e cobalto suportadas em MgO (óxido de magnésio) a 750°C, sob atmosfera de gás argônio (Lote HP2627).

4.2.1 Processo de funcionalização química

No processo de funcionalização química dos MWCNT, foram dispostos num balão de fundo redondo, ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido nítrico (HNO₃) na proporção 2:1 (100ml de H₂SO₄ para 50 ml de HNO₃) e 2g do MWCNT puro (pesados na balança digital Marte, modelo AL500). Levou-se o balão contendo a mistura ao banho ultrassônico (Ultracleaner 750, Unique) por 5 minutos. Logo após, o balão volumétrico foi levado a um forno micro-ondas (Start Synth, Milestone) a 150°C, sob potência de 500 W, em 15 ciclos de 1 minuto de

aquecimento e 20 segundos de pausa. A mistura foi então resfriada a temperatura ambiente, dentro da capela de exaustão e o conteúdo transferido para 4 tubos cônicos de 50 ml (Falcon), sendo completados com água destilada de forma que tivessem a mesma massa. Deu-se início ao processo de lavagem dos MWCNT, a fim de retirar o ácido residual: os tubos Falcon foram levados à centrifuga (Legend Mach 1.6 - Sorvall), a 6000 RPM durante 5 minutos. Após retirar da centrífuga, os MWCNT encontravam-se no fundo do tubo e o ácido diluído em água destilada, sobrenadante, foi descartado, sendo o conteúdo completado com água destilada e levado novamente à centrífuga nas mesmas condições. Este processo foi repetido 4 vezes, até que os MWCNT começaram a suspender. Foi então aferido o pH da solução (com fita indicadora de pH) e o mesmo se encontrava em torno de 2, caracterizando presença de ácido na solução. Foi submetido a uma quinta lavagem, e quando aferido novamente, o pH encontrava-se em torno de 6, ou seja, perto do neutro. A partir daí começou-se a recolher o sobrenadante, agora com nanotubos suspensos e com uma quantidade de ácido residual insignificante, sendo o líquido armazenado em béqueres. Foram realizadas treze lavagens até que todo o MWCNT suspendesse. O líquido recolhido foi então levado a um rotaevaporador (Waterbath B-480, Buchi), a 100°C, e em seguida colocado em placas de Petri e levado a estufa (Modelo 515, Fanem) a 80°C até que secasse completamente (durante 24h). Quando secos, os MWCNT formaram um filme fino nas placas (Figura 7) que foi raspado com espátulas, resultando num pó, armazenado em um tubo de plástico.

Figura7 - Filme de MWCNT formado em placa de Petri após lavagens e secagem.



Fonte: Próprio autor, 2017.

4.2.2 Caracterização dos MWCNT puros e funcionalizados

Os MWCNT puros foram caracterizados por DRX e Espectroscopia Raman. Os funcionalizados, além destas duas técnicas, por TGA e Titulação Potenciométrica.

4.2.2.1 Difração de Raio X

Os MWCNT, puros e funcionalizados, foram caracterizados por meio de difração de raio X. As análises foram conduzidas no equipamento Empyrean Series 2 X-ray Diffraction System (PANalytical), do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. A tensão utilizada foi de 45 V e corrente de 40 A, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e os ângulos de varredura foram de 20 a 80° (2 θ), num passo de 0,05° e tempo de 27 minutos. Os dados foram plotados utilizando-se o software OriginLab e a identificação de picos feita pelo X Powder.

4.2.2.2 Espectroscopia Raman

Os MWCNT, tanto puros quanto funcionalizados, foram caracterizados por espectroscopia Raman, no equipamento Witec alpha 300, do laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG. A linha do laser utilizada foi da faixa de 457 nm, potência de 2,25mW, tempo de integração (tempo de medida para a obtenção de 1 espectro) de 5 segundos, e número de acumulações (número de espectros que foram utilizados para fazer uma média a fim de obter o espectro final de um ponto na amostra) de 12. A preparação das amostras foi feita colocando-se uma porção dos MWCNT (na forma de pó) numa lâmina para microscópio, de forma que a superfície superior tivesse seções planas. Os gráficos foram gerados pelo próprio software do equipamento e analisados pelo OriginPro8.

4.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica para os nanotubos funcionalizados foi conduzida no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, utilizando-se o aparelho DTG-60H, da marca SHIMADZU. Foi utilizada uma massa inicial de 6,477 mg de MWCNT funcionalizado, taxa de aquecimento de 10°C/min, varrendo uma faixa de 25 a 900°C, sob atmosfera de ar seco, com fluxo de 50mL/min. O gráfico das curvas termogravimétricas, bem como suas derivadas foram obtidos com auxílio do software do próprio equipamento.

4.2.2.4 Titulação Potenciométrica

As análises por titulação potenciométrica foram realizadas no Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono (LQN), no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). O equipamento utilizado foi o titulador modelo Titrano 808/ unidade cambiável 806 Exchange Unit, marca Metrohm. À célula eletroquímica foram adicionados cerca de 10 mg do MWCNT funcionalizado; 99,0 mL de KCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e 1,0 mL de HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), sendo levada ao banho ultrassônico por 20 minutos. Logo após, foi colocado um agitador magnético na célula e a mesma foi adequadamente encaixada no equipamento. O uso do agitador magnético é necessário para evitar a deposição da amostra no fundo do béquer, o que pode levar a resultados equivocados. Após a homogeneização da solução, o pH foi medido e iniciou-se a titulação, conduzida em atmosfera de N_2 , adicionando-se NaOH ($0,04237 \pm 0,007 \text{ mol.L}^{-1}$), por aproximadamente 24h, até que a solução atingisse o pH 12, finalizando a análise. Cabe destacar que a concentração exata de NaOH pode ser obtida, uma vez que foi previamente padronizada com bftalato de potássio, no próprio equipamento, (procedimento clássico, descrito na literatura). Os dados dos diferentes pKa's obtidos, foram tratados pelo programa Matlab R2008a.

4.3 MWCNT diretamente crescido

A segunda metodologia empregada consistiu em sintetizar os nanotubos de carbono de parede múltipla diretamente na cerâmica. A síntese foi realizada no Laboratório de Síntese de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, pelo processo CVD, por deposição de gás etileno (300 SCCM) sobre 2116 mg de Acetato de Cobalto, sendo suportada em 487 mg da própria cerâmica (Ivoclar e.max ceram - Deep Dentin - A1/ TI1), a 750°C , sob atmosfera de gás argônio (500 SCCM).

4.3.1 Caracterização do híbrido formado

Os MWCNT sintetizados pelo método descrito em 4.2 foram caracterizados por MEV, MET, Raman e TGA.

4.3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI.

4.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12- SpiritBiotwin FEI - 120kV.

4.3.1.3 Espectroscopia Raman

O material foi caracterizado por espectroscopia Raman no equipamento Horiba T64 no Lab. de Espectroscopia Raman do Dep. de Física da UFMG. Foram utilizados na medida, linha de laser de 514,5 nm, potência de 3,5 mW, tempo de acumulação de 3 minutos e lente de 50 vezes.

4.3.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram conduzidas no equipamento STA 8000 (Perkin Elmer) do Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CTNano - BhTec). Foi utilizada uma massa inicial de 6,0 mg do material sintetizado, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, varrendo uma faixa de 30 a 920°C, sob atmosfera de ar seco, com fluxo de 20mL/min. O gráfico da curva termogravimétrica, bem como sua derivada, foram obtidos pelos softwares Excel e OriginLab.

4.4 Mistura física dos MWCNT com a cerâmica

Tanto os MWCNT funcionalizados quimicamente (MWCNTf), quanto os diretamente crescidos na cerâmica (MWCNTc) foram misturados num moinho de bolas de zircônia com a cerâmica Ivoclar e.max ceram - Deep Dentin - A1/ TI1, no CTNano. Os primeiros, a fim de ligar fisicamente a cerâmica aos MWCNT e os segundos a fim de obter concentrações mais baixas de MWCNT na cerâmica (valores indicados na literatura).

Foram feitas 6 diferentes misturas, conforme disposto na tabela 2:

Tabela 2 - Concentrações propostas (MWCNT - cerâmica).

Mistura	Quantidade de MWCNT (mg)	Quantidade de cerâmica (g)
1) Cerâmica + MWCNTf (0,1%p/p)	10,00	10,00
2) Cerâmica + MWCNTf (0,2%p/p):	20,04	10,00
3) Cerâmica + MWCNTf (0,3%p/p):	30,09	10,00
4) Cerâmica + MWCNTc (0,1%p/p)	8,55	10,00
5) Cerâmica + MWCNTc (0,2%p/p)	17,09	10,00
6) Cerâmica + MWCNTc (0,3%p/p)	25,68	10,00

Fonte: Próprio autor, 2018.

As concentrações de MWCNT adotadas neste trabalho (0,1, 0,2 e 0,3%) basearam-se em estudos anteriores (MELO, 2009, LUDVIG, 2012), os quais estabeleceram 0,3% como a concentração ideal para o reforço de outras matrizes cerâmicas, sendo que valores superiores a esse, levavam a resistências mecânicas mais baixas.

As amostras foram pesadas na balança digital SHIMADZU, modelo AUW220D. Cada uma das misturas acima foi colocada num recipiente plástico, contendo esferas de zircônia (aproximadamente a mesma massa), conforme mostra a figura 8.

Figura 8 - Recipiente plástico contendo esferas de zircônia.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Os seis recipientes plásticos contendo as misturas e as bolas de zircônia, foram encaixados no moinho, a 45 RPM, e permaneceram durante 24 horas. Após este procedimento, as esferas de

zircônia foram separadas da mistura por uma peneira plástica comum e o pó referente a cada grupo foi armazenado no seu respectivo recipiente.

4.5 Fabricação dos corpos de prova

A partir de um molde de aço inox, foi feito um modelo de resina polimérica com as dimensões 34x9x3mm, como mostra a figura 9. Estas dimensões foram projetadas, considerando-se a norma ISO 6872 (Corpos de prova = 25x5x2 mm) e as contrações que a cerâmica sofreria durante a sinterização. O modelo serviu como base para a confecção dos corpos de prova, de forma a demarcar no molde as dimensões exatas no momento de preenchimento com a massa cerâmica.

Figura 9 - Molde e modelo utilizados para a confecção dos corpos de prova.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Os corpos de prova, descritos na tabela 2, foram confeccionados em parceria com o Laboratório de Prótese Dentária GONZAGA, que forneceu materiais e equipamentos necessários nesta etapa.

Tabela 3 - Corpos de prova produzidos.

Grupo	Descrição
Controle	Cerâmica Pura
0,1%F	Cerâmica + MWCNTf (0,1%p/p)
0,1%C	Cerâmica + MWCNTc (0,1% p/p)
0,2%F	Cerâmica + MWCNTf (0,2% p/p)
0,2%C	Cerâmica + MWCNTc (0,2% p/p)
0,3%F	Cerâmica + MWCNTf (0,3% p/p)
0,3%C	Cerâmica + MWCNTc (0,3% p/p)

Fonte: Próprio autor, 2018.

*f = Funcionalizado; c = Crescido.

Cada corpo de prova foi preparado utilizando-se 1,5g de pó cerâmico (referente a cada grupo), 525µL do líquido de modelar (água destilada misturada com modificadores reológicos) U-mid Liquid - Smile Line e 25µL de Zirline Build Up Allround IPS e-max Ivoclar (estabilizante químico). O pó foi espatulado com o líquido até que atingisse uma consistência pastosa. A seguir, essa pasta foi colocada nos moldes, camada por camada, de forma que, a cada camada aplicada, a pasta fosse condensada pela remoção da água em excesso, por meio da vibração do molde metálico e posterior aplicação de um papel absorvente; visando a não formação de bolhas de ar. Após preencher toda a cavidade do molde e todo o excesso de água retirado, as amostras adquiriram resistência a verde (resistência mecânica suficiente para manipulação da peça antes da sinterização), podendo assim ser retiradas dos moldes metálicos e colocadas em placas refratárias, conforme mostra a figura 10.

Figura 10 - Imagem representando corpos de prova a verde. No exemplo vê-se o grupo 5 (0,1%C).



Fonte: Próprio autor, 2017.

A seguir, as amostras foram levadas ao forno Austromat Press-I-Dent 654, Dekema (Imagem 11), seguindo o programa de queima a seguir:

- Preaquecimento: 350°C durante 5 min;
- Fechamento total do forno e início do vácuo;
- Aquecimento numa taxa de 50°C/min até atingir 750°C;
- 1 minuto a 750°C;
- Retirado o vácuo e resfriamento numa taxa de 20°C/min até atingir 250°.

Figura 11 - Forno utilizado para a sinterização dos corpos de prova.



Fonte: Próprio autor, 2017.

4.6 Ensaios mecânicos e caracterização

Os corpos de prova (CP) produzidos foram submetidos ao ensaio de flexão em 3 pontos e porosidade e caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.6.1 Flexão em 3 pontos

O ensaio de flexão em 3 pontos foi conduzido no Departamento de Engenharia da PUC Minas e seguiu os procedimentos da norma ISO 6872.

Primeiramente, foi feito o acabamento dos corpos de prova com a sequência de lixas d'água de granulação 120, 400, 600, 1200, 2000 e 2500. À medida que os CP eram lixados, eram conferidas suas dimensões com o paquímetro digital Mitutoyo.

Na sequência, os corpos de prova foram posicionados no dispositivo para flexão em 3 pontos acoplado à máquina universal de ensaios EMIC DL 500 (célula de carga = 5 kN), conforme mostra a figura 12.

Figura 12 - Dispositivo utilizado para flexão em 3 pontos.



Fonte: Próprio autor, 2017.

A distância entre os apoios utilizada foi de 18 mm, e a velocidade de teste de 0,5 mm/min. Para o cálculo da resistência à flexão foi usada a equação nº2 (definida pela ISO 6872):

$$\sigma = \frac{3Pl}{2wb^2} \quad (2)$$

Onde,

σ = resistência a flexão (MPa);

P = carga de ruptura (N);

l = distância entre os apoios do suporte (mm);

w = largura do corpo de prova (mm);

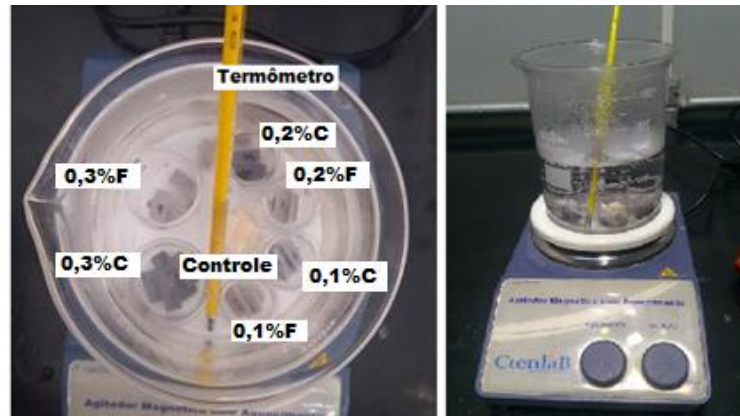
b = espessura do corpo de prova

4.6.2 Porosidade

O ensaio de porosidade foi realizado seguindo os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM C373-17. Cada fragmento dos corpos de prova foi pesado na balança digital BEL

Engineering - M4102 e teve seu peso anotado. Logo após, foram colocados em béqueres com água, conforme mostra a figura 13.

Figura 13 - Configuração e disposição dos corpos de prova no ensaio de porosidade.



Fonte: Próprio autor, 2018.

O béquer maior foi colocado em cima de um agitador magnético com aquecimento, e somente a função aquecimento foi ligada. A temperatura foi constantemente aferida com um termômetro analógico de vidro, e quando atingiu 95°C, a água entrou em ebulição. A partir daí contou-se 5 horas até que o aquecimento fosse desligado e as amostras pudessem resfriar em repouso. Após 19 horas, as amostras foram retiradas da água e novamente pesadas, obtendo os pesos úmidos. A seguir, as amostras foram pesadas imersas em água, utilizando o dispositivo mostrado na figura 14, e foram obtidos os pesos das amostras suspensas.

Figura14 - Dispositivo utilizado para pesar as amostras em suspensão.



Fonte: Próprio autor, 2018.

4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

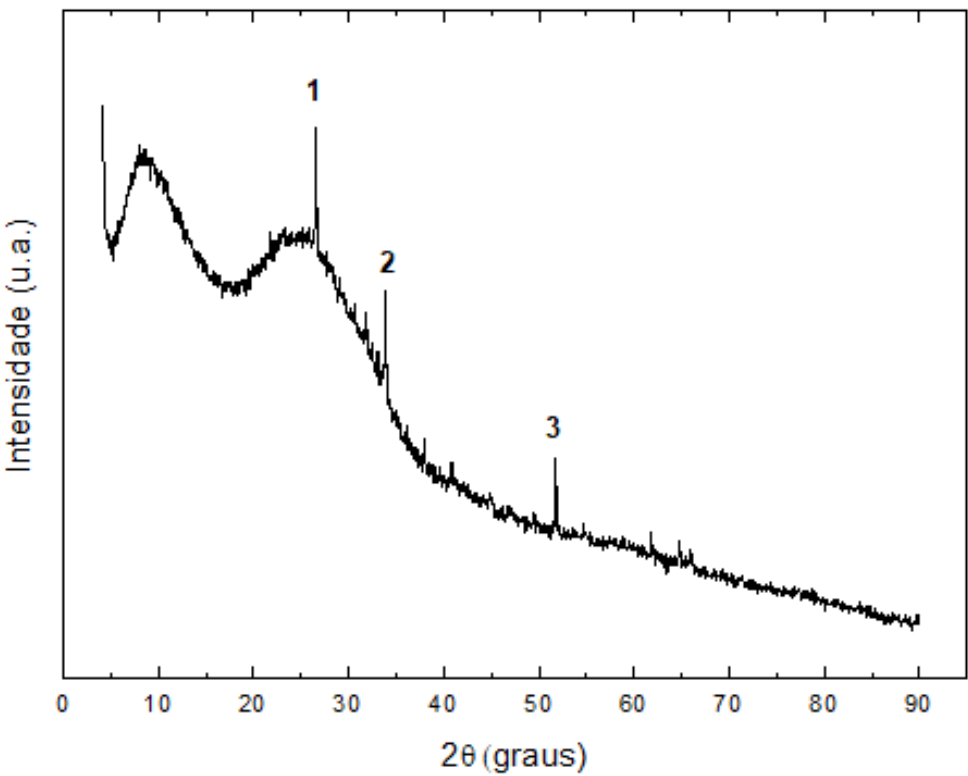
As superfícies de fratura dos corpos de prova foram visualizadas no microscópio eletrônico de varredura Superscan SSX-550 - Shimadzu, do Laboratório de Caracterização dos Materiais, do DEMAT - CEFET MG. Foi escolhido (ao acaso) um corpo de prova de cada grupo estudado (controle, 0,1; 0,2 e 0,3%F; 0,1; 0,2 e 0,3%C) para realizar esta análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raio X (DRX) e Fluorescência de Raios X da Cerâmica Ivoclar e.max
ceram - Deep Dentin - A1/ TI1

Uma vez que no datasheet da cerâmica utilizada neste estudo não havia muitas informações sobre sua composição química, foram realizadas as análises de DRX e FRX.

Figura 15 - Difratoograma da vitrocerâmica estudada.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Tabela 4 - FRX da vitrocerâmica estudada.

Composto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO	CaO	BaO	SrO	ZrO ₂	P ₂ O ₅	SnO ₂	Outros
Quantidade (%)	59,1	15,8	9,5	3,2	3,0	2,5	2,3	1,9	1,8	0,3	0,6

Fonte: próprio autor, 2017.

O difratograma obtido (figura 15) mostra a ausência de fases cristalinas e é característico de materiais amorfos, o que era esperado, já que se trata de uma cerâmica vítrea. Apesar disso, 3 picos foram evidenciados no difratograma, e o de número 1 que está centrado em 26,6°, é

típico de materiais que apresentam sílica em sua composição (GALVÃO *et al*, 2015). O software utilizado não encontrou correspondência para os picos numerados por 2 e 3.

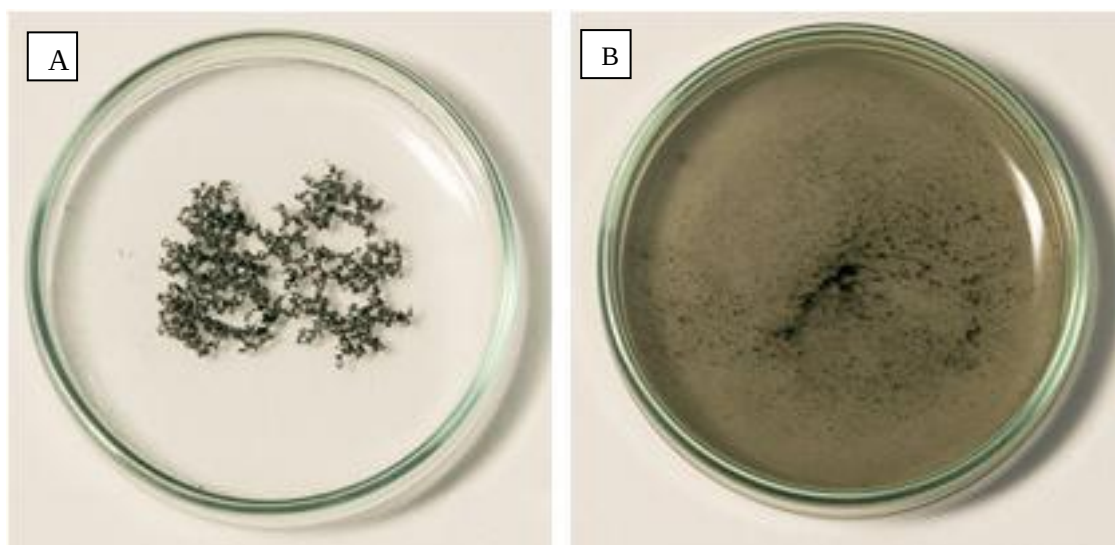
A análise de FRX (tabela 4), corroborou os resultados de DRX e mostrou que a sílica, que é um óxido tipicamente formador de rede vítrea, é o componente majoritário desta cerâmica. Além disso, mostrou quais outros óxidos estavam presentes e em quais quantidades, possibilitando escolher o melhor processamento para formação do híbrido nas fases posteriores do estudo.

5.2 Funcionalização química dos MWCNT

5.2.1 Evidência visual

A figura 16 mostra os nanotubos de carbono em meio aquoso. Em A são mostrados os MWCNT antes da funcionalização, e pode-se perceber que eles aglomeram quando em contato com a água. Já em B, são mostrados os MWCNT após a funcionalização, aparentemente dispersos em água. Assim, pode-se supor que a superfície dos nanotubos de carbonos tornou-se hidrofílica, corroborando com a hipótese de que grupos funcionais hidrofílicos foram ligados aos MWCNT.

Figura 16 - Nanotubos de Carbono em meio aquoso. (A): Antes da funcionalização química. (B): Após a funcionalização química.

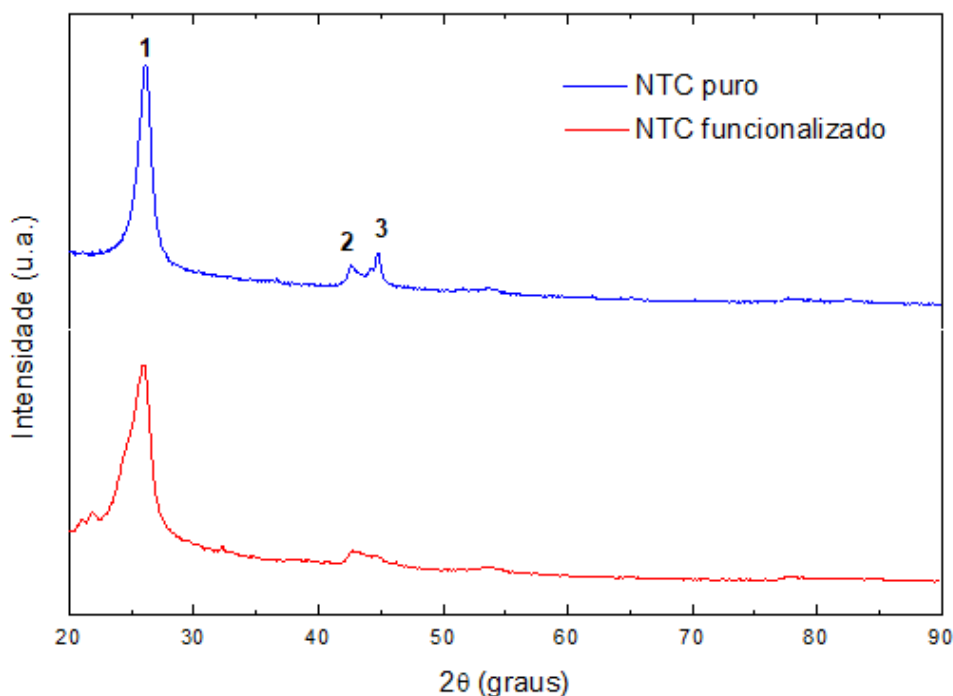


Fonte: Próprio autor, 2017.

5.2.2 Difração de Raio X do MWCNT Puro x Funcionalizado

Nos difratogramas obtidos das amostras de nanotubos puros e funcionalizados foi possível observar poucos picos (figura 17).

Figura 17: Difratograma dos MWCNT Puros x Funcionalizados. (1= C_(grafite), 2 = mulita, 3 = α Fe)



Fonte: Próprio autor, 2018.

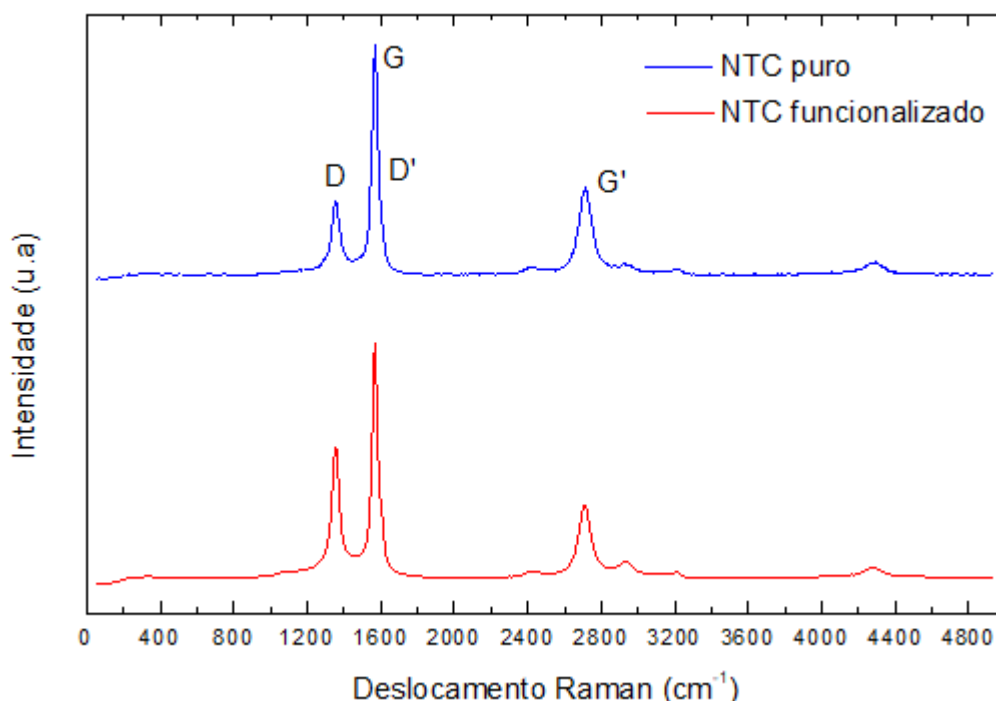
Da análise obtida pelo software XPowder, foram identificados os elementos carbono, na forma de grafite (número 1), a mulita, silicato de alumínio cristalino (número 2) e o ferro, na forma de ferrita (número 3). O pico de grafita a 26,2° representa o plano (002) de materiais grafíticos, e segundo Mehl (2011), está "relacionado com a distância entre as folhas concêntricas de grafeno nos MWCNT de camadas múltiplas", indicando que os MWCNT utilizados são de parede múltipla.

O processo de funcionalização, além de promover a formação de grupos químicos na superfície dos MWCNT, tem um papel de purificação, reduzindo a quantidade impurezas advindas dos catalisadores utilizados para produzir os nanotubos (MEHL, 2011). Assim, a presença de ferrita no material deve-se ao catalisador utilizado, a base de ferro. À presença de mulita foi atribuída uma possível contaminação do substrato utilizado para o crescimento dos MWCNT. Por fim, observa-se no difratograma que os picos referentes à ferrita e à mulita desaparecem após a funcionalização, tornando-se apenas um ruído, o que pode indicar uma diminuição da quantidade de impurezas.

5.2.3 Espectroscopia Raman do MWCNT puro x funcionalizado

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada na caracterização de MWCNT, pois permite a determinação de parâmetros estruturais. Quatro bandas do espectro Raman são características dos MWCNT: banda D, banda G, banda D' e banda G'. A banda G se apresenta entre 1500 e 1600 cm^{-1} e está associada aos estiramentos tangenciais das ligações C-C superficiais, fornecendo dados acerca da integridade estrutural dos MWCNT. A banda D ($\sim 1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$), por outro lado, associa-se à presença de estruturas desordenadas, ou seja, defeitos na estrutura cristalina dos MWCNT. Além disso, a razão entre as áreas ou intensidades das bandas D e G (A_D/A_G ou I_D/I_G) fornece a proporção de MWCNT perfeitos numa mesma amostra (quanto mais próximo de 0, mais cristalino é o material). Já a banda G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) relaciona-se à cristalinidade da parede dos nanotubos e não depende dos defeitos. A banda D', sobrepõe-se à banda G, formando um "ombro" na região de maior energia deste pico, que quanto mais larga, maior o número defeitos na parede dos MWCNT. (LARRUDÉ, 2007; MEHL, 2011).

Figura 18 - Espectro Raman dos MWCNT puros e funcionalizados.



Fonte: Próprio autor, 2017.

De acordo com o espectro obtido (figura 18), pudemos perceber que houve um aumento na intensidade da banda D após a funcionalização química dos nanotubos, ou seja, um aumento do número de defeitos. Além disso, na tabela 4, pode-se observar que a razão A_D/A_G foi de 0,796 para os MWCNT puros e 1,118 para os funcionalizados, inferindo uma maior quantidade de material cristalino antes da funcionalização, o que é confirmado pela diminuição da intensidade da banda G'. A banda D' por sua vez, apresentou uma maior espessura para o MWCNT funcionalizado, corroborando com a ideia de que se aumentou o número de defeitos na parede dos MWCNT. Desta forma, o espectro Raman mostrou que ao funcionalizar os nanotubos de carbono, ocorreu um aumento no número de defeitos na estrutura destes materiais, o que pode ser explicado, segundo Mehl (2011), por meio da "incorporação de grupos funcionais na superfície, levando à mudança de algumas ligações de sp^2 para sp^3 ".

Tabela 5 - Análise (pelo software OriginPro8) dos picos obtidos por Raman.

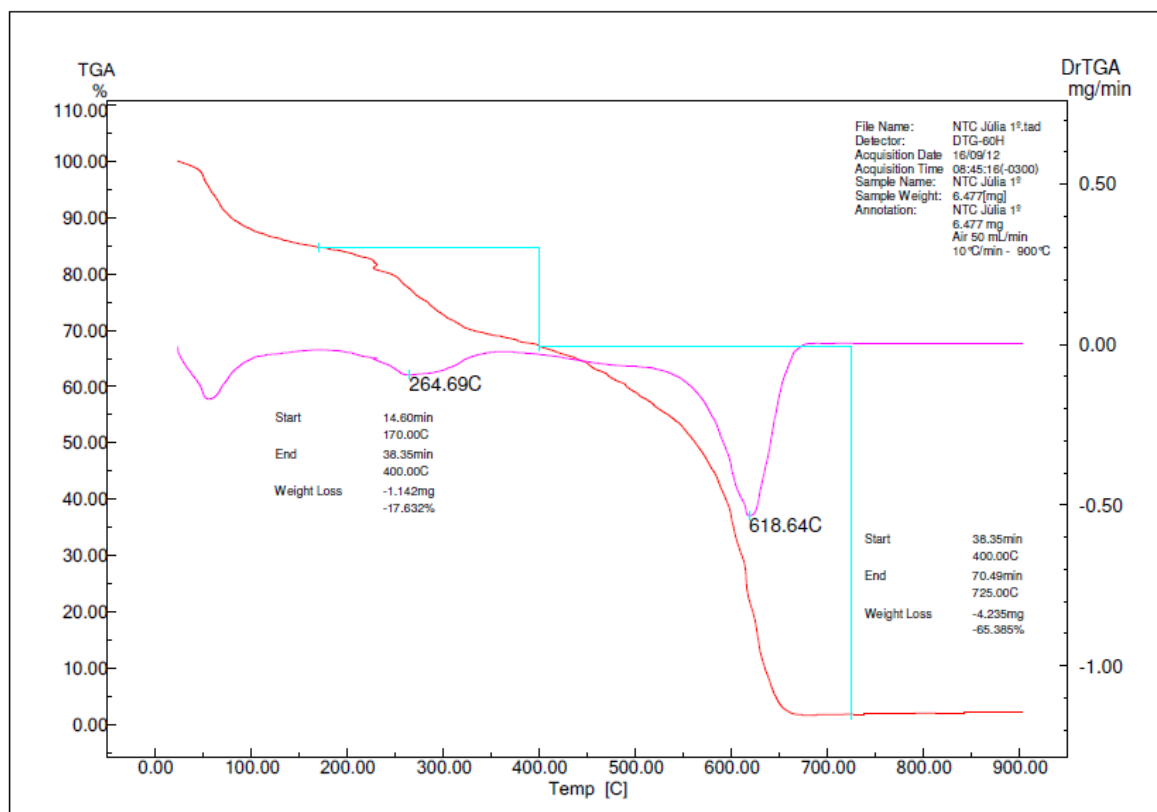
Banda	Área	Centro (cm^{-1})	Espessura
D (puro)	6000.87	1356.5	62.58
D (funcionalizado)	109753.57	1354.7	54.59
G(puro)	7538.40	1569.8	28.1
G(funcionalizado)	93354.70	1569.4	29.27
D'(puro)	7756.28	1567.35	99.14
D'(funcionalizado)	101987.25	1557.7	140.98
G'(puro)	10094.53	2713.7	82.59
G'(funcionalizado)	93071.15	2710.92	80.91
A_D/A_G (puro)	0.79604		
A_D/A_G (funcionalizado)	1.175662		

Fonte: Próprio autor, 2018.

5.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foi realizada a análise termogravimétrica dos MWCNT funcionalizados, conforme mostrado na figura 19.

Figura 19 - Análise Termogravimétrica dos MWCNT funcionalizados.



Fonte: Próprio autor, 2017.

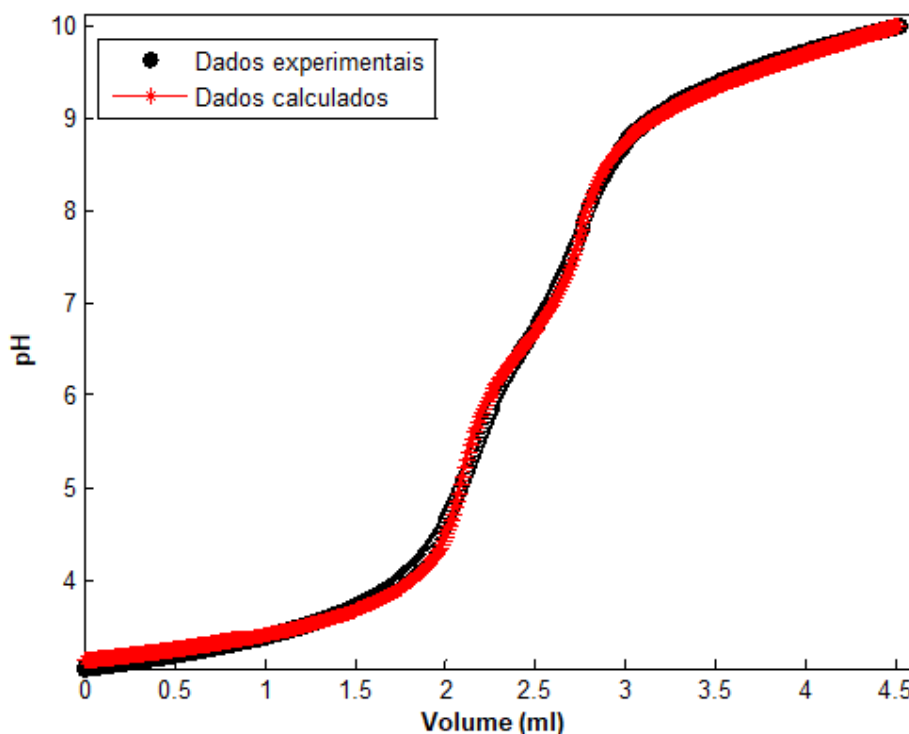
Na figura acima, observa-se 3 perdas de massa significativas. A primeira, aconteceu até os 100°C e é devida à água residual do processo de funcionalização química (~15%). A segunda é de 17,6% e aconteceu entre 170 e 400°C, e segundo Datsyuk (2008) está associada à descarboxilação dos grupos funcionais ligados nas paredes dos MWCNT, sugerindo que, de fato, houve funcionalização. A última perda (65,4%), a 618,64°C, refere-se à degradação das estruturas de carbono, já que para MWCNTs, em presença de oxigênio, a degradação ocorre entre 590 e 650°C (MEHL, 2011). Ainda pode-se concluir desta análise, que a pureza dos nanotubos é alta, já que uma pequena quantidade de partículas metálicas residuais foi observada (~3%), confirmando a purificação já constatada no DRX, através da diminuição da intensidade dos picos de ferro e mulita (MEHL, 2011; MELO, 2009).

5.2.5 Titulação Potenciométrica

A titulação potenciométrica fornece informações importantes quanto à funcionalização de estruturas de carbono, uma vez que consegue detectar sítios ácidos presentes na superfície

destes materiais, quais são, geralmente, os grupos carboxila, lactona e fenol (MARIA, 2007; MESQUITA *et al*, 2006). A figura 20 mostra a curva de titulação potenciométrica obtida neste trabalho.

Figura 20 - Curva de titulação potenciométrica experimental e teórico ajustada.



Fonte: Próprio autor, 2017.

A curva fornecida na titulação (Figura 20) contém informações sobre tipo, concentração e força ácido-base dos mencionados grupos. Assim, foi realizado um ajuste não linear dos dados potenciométricos (utilizando-se a equação 1), e baseado em estudos sobre titulação potenciométrica em nanomateriais de carbono (GORGULHO, 2008), onde cada grupo funcional apresenta um valor de pKa característico, pode-se verificar a presença dos seguintes grupos: ácidos carboxílicos, que apresentam um pKa entre 2 e 5, lactonas (éster cíclico), com pKa entre 5 e 9, e fenóis, com pKa acima de 9. Desta forma, pode-se perceber que realmente foram ligados os grupos ácido carboxílico, fenol e lactona às superfícies dos MWCNT, conforme mostra a tabela 5, cumprindo o objetivo da funcionalização química, que é de promover uma superfície ligada a grupos que contém oxigênio, aumentando assim, sua solubilidade em meios polares (DATSYUK *et al*, 2008).

Tabela 6 - Grupos funcionais presentes na superfície dos MWCNT após o processo de funcionalização, determinados a partir do ajuste não-linear dos dados de titulação potenciométrica.

pKa	Concentração (mmol/g)	Grupo
5,835	1,610	Ácido carboxílico
6,383	3,150	Lactona
6,434	2,860	
6,787	0,081	
9,481	8,276	Fenol
9,596	9,447	

Fonte: Próprio autor, 2017.

5.3 MWCNT diretamente crescidos

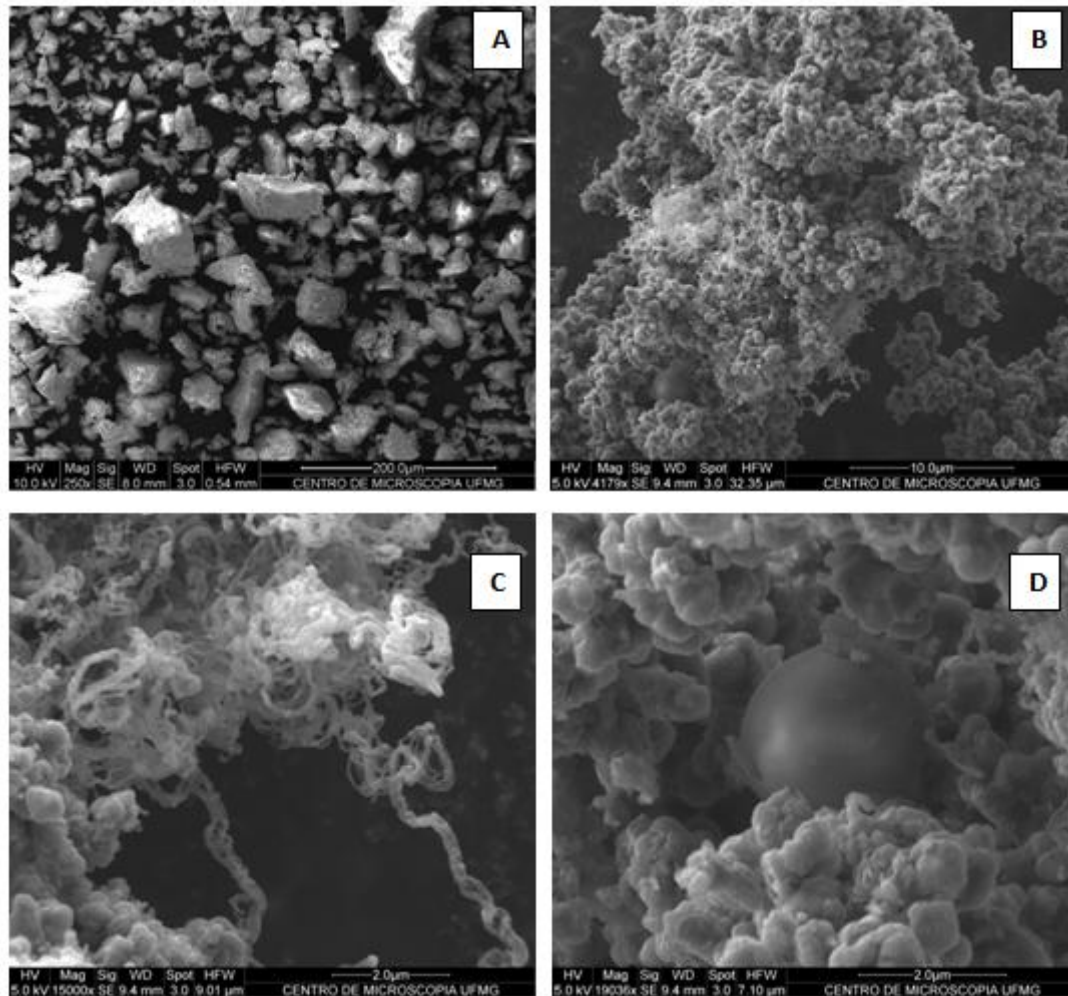
Os MWCNT obtidos utilizando-se como substrato a cerâmica Ivoclar e como catalisador o acetato de cobalto apresentaram um alto rendimento (117%), o que já era esperado, uma vez que a proporção inicial de catalisador/cerâmica era muito alta (434%), e a quantidade de MWCNT produzida é maior quanto maior for a quantidade de catalisador a base de cobalto utilizada (KUMARI *et al*, 2009).

5.3.1 MEV: Cerâmica Pura x Nanocompósito formado

A imagem 21A mostra as partículas cerâmicas antes de serem submetidas ao processo de crescimento. Pode-se perceber uma não uniformidade morfológica e na distribuição dos tamanhos das partículas.

Kumari *et al* (2008) afirma que é essencial que os MWCNT obtidos a partir desta técnica tenham uma dispersão homogênea na matriz e que a interface MWCNT-cerâmica seja firme. É o que se percebe nas imagens de MEV do nanocompósito produzido (21B, C e D): os MWCNT estão bem distribuídos na matriz. Todavia, poucas partículas cerâmicas puderam ser observadas, devido ao fato de que os MWCNT estão em altíssima quantidade. Na imagem 21D, no entanto, é possível visualizar nitidamente uma partícula cerâmica envolta pelos MWCNT, indicando uma boa interação matriz-MWCNT. Assim, tratamentos posteriores nos MWCNT (como a funcionalização) foram dispensados, uma vez que foram atingidos os requisitos necessários para uma efetiva ligação com a cerâmica.

Figura 21: Imagens de MEV. (A) Partículas de cerâmica pura - aumento de 250X. (B), (C) e (D): NTC ligado à cerâmica - aumentos de 4179X, 15000X e 19036X, respectivamente.

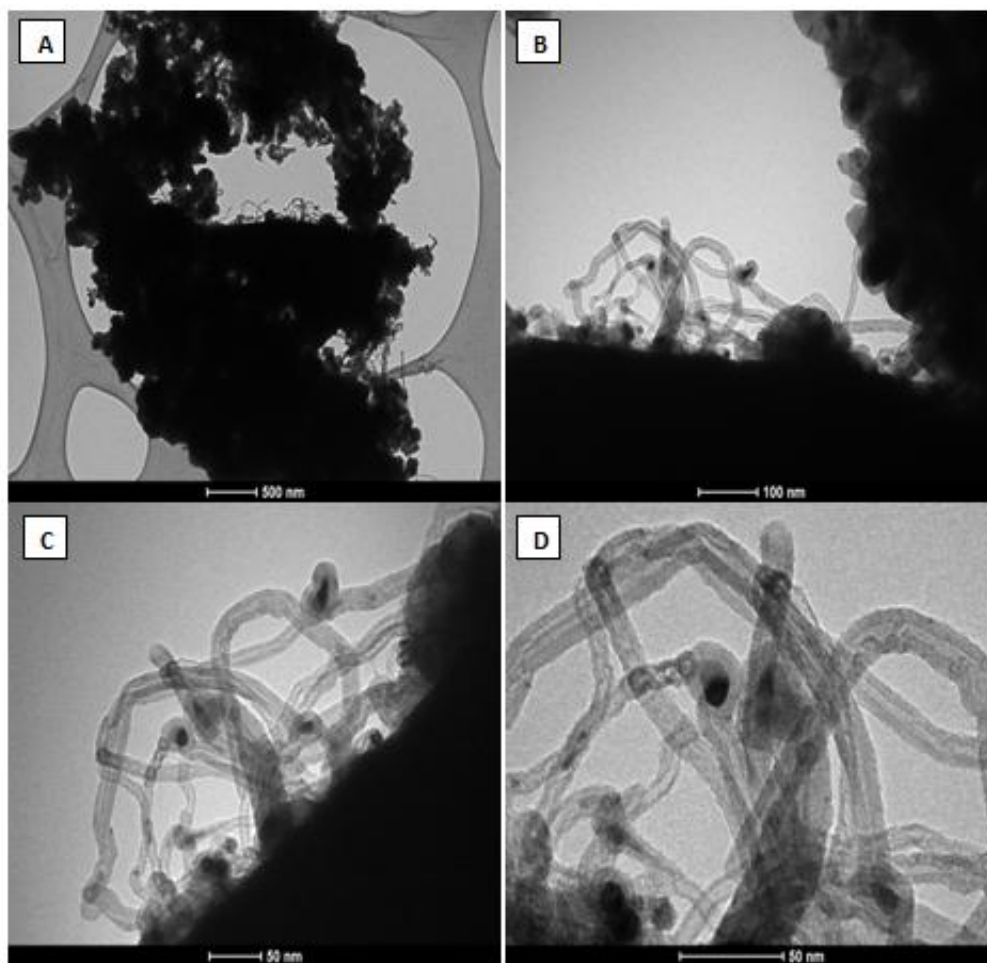


Fonte: Próprio autor, 2017.

5.3.2 MET do nanocompósito formado

A partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi possível obter informações acerca da morfologia do nanocompósito produzido. Nas figuras 22A e B observam-se os MWCNT (de coloração clara e emaranhados) e as partículas cerâmicas (mais escuras). As figuras 22 C e D mostram que os MWCNT obtidos por meio desta técnica tem diâmetros aproximados de 10 a 20nm, a razão comprimento/diâmetro é alta e as paredes são espessas, sugerindo que, de fato, foram formados nanotubos de carbono de parede múltipla (ainda que cada parede não possa ser visualizada devido à baixa resolução da imagem). (AZONANO, 2013).

Figura 22 - Imagens de MET do nanocompósito formado. Fonte: Autor.

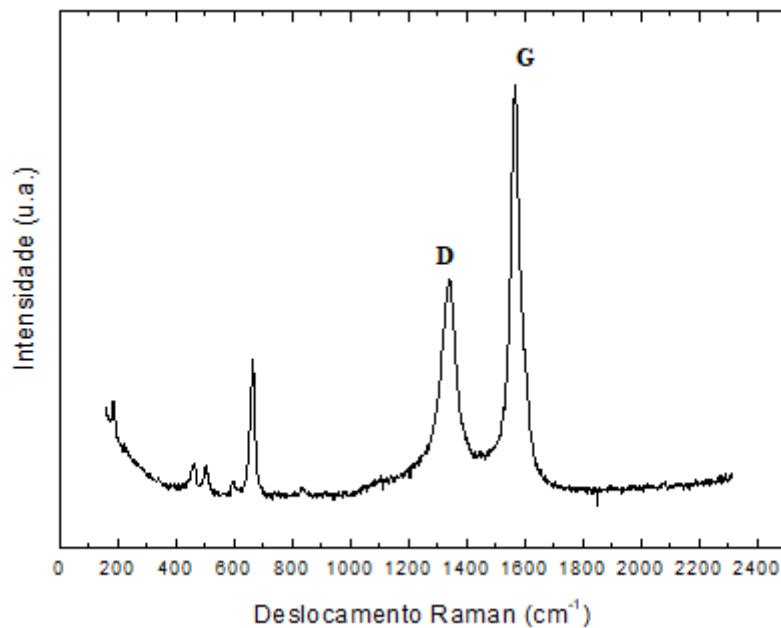


Fonte: Próprio autor, 2017.

5.3.3 Espectroscopia Raman

O espectro Raman obtido (figura 23) mostrou, como era esperado, as bandas D (1346 cm^{-1}) e G (1567 cm^{-1}), características de materiais de carbono e já discutidas neste trabalho. Além disso, foram apresentadas bandas em 455 , 504 e 663 cm^{-1} , localizadas na faixa dos óxidos presentes na cerâmica utilizada.

Figura 23 - Espectro Raman do nanocompósito produzido.

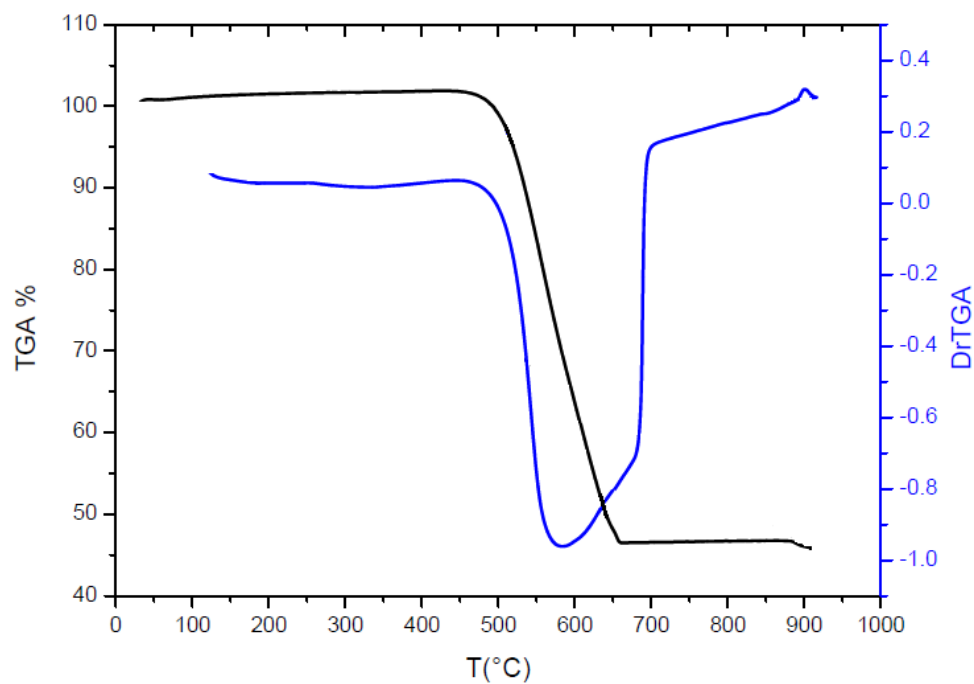


Fonte: Próprio autor, 2017.

5.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA) do nanocompósito e da cerâmica

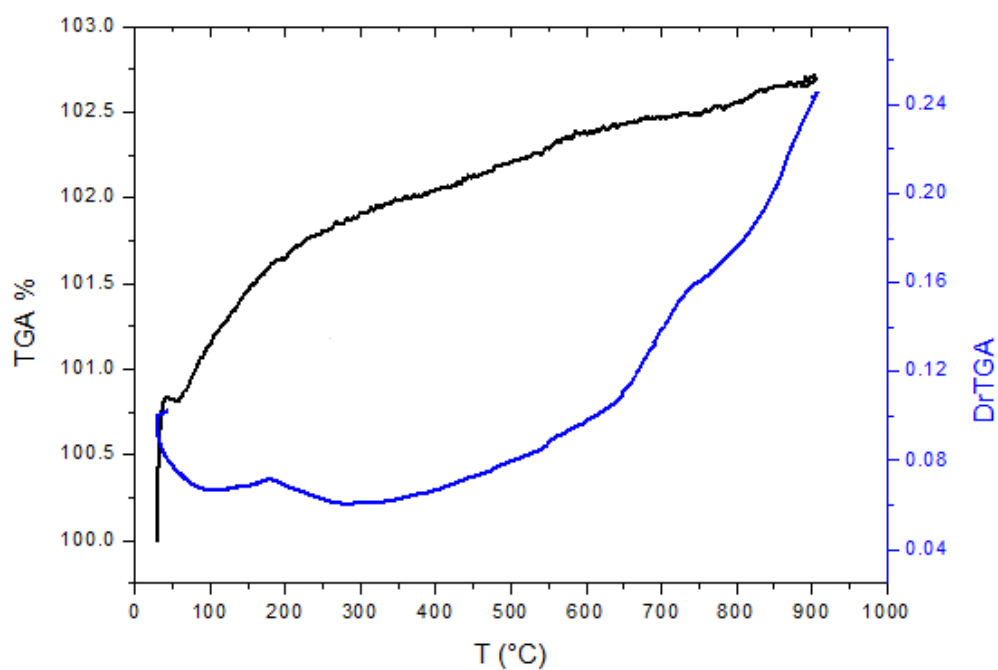
Conforme observado na figura 24, a análise termogravimétrica do nanocompósito formado mostrou somente uma perda, de 53,5% da massa, a 584°C, que foi atribuída à oxidação dos MWCNT formados, uma vez que, como já mencionado, os MWCNTs, em presença de oxigênio, degradam numa faixa de temperatura de aproximadamente 590 a 650°C. Todavia, o percentual de resíduos, ou seja, a massa que não foi oxidada dentro desta faixa de temperatura, foi alto (46,5%), e é atribuído em parte a resíduos metálicos provenientes do processo de síntese, mas em maior parte ao conteúdo de cerâmica presente nesse nanocompósito, já que tal material não sofre nenhuma perda de massa nesse intervalo de temperaturas, como pode ser confirmado pela TGA da cerâmica pura (Figura 25). Ainda sobre a TGA da cerâmica, pode-se constatar que sua massa é mantida constante na faixa de temperaturas analisada, embora se perceba um pequeno ganho de massa (~2,5%), que neste caso, é um ganho aparente. Crewe *et al* (2007) descreve essas pequenas variações de massa (o ganho aparente) como sendo resultado de forças aerodinâmicas no equipamento, que podem ser desprezadas na TGA.

Figura 24 - TGA do nanocompósito formado



Fonte: Próprio autor, 2017.

Figura 25 - TGA da cerâmica pura.

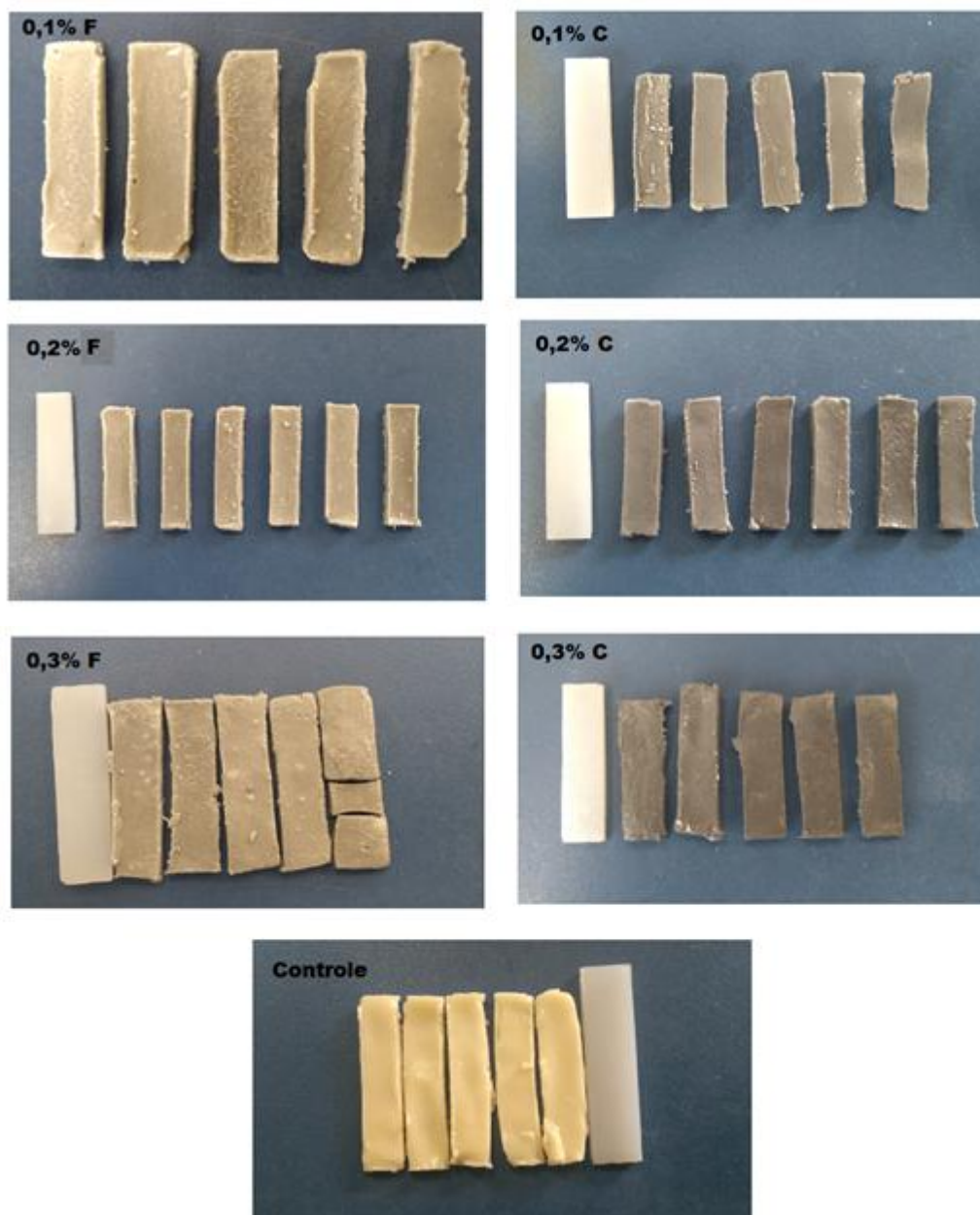


Fonte: Próprio autor, 2017.

5.4 Corpos de prova

Os corpos de prova (CP), quando retirados do forno, obtiveram o aspecto mostrado na figura 26. Ao lado dos CP foi colocado o modelo de resina, a fim de observar contração, que foi similar para todas as concentrações.

Figura 26: Corpos de prova sinterizados.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Foram feitos tantos corpos de prova quanto havia material suficiente, por isso há 1 CP a mais nos grupos com 0,2% de MWCNT e também por isso foram produzidos pelo menos 5 CP de

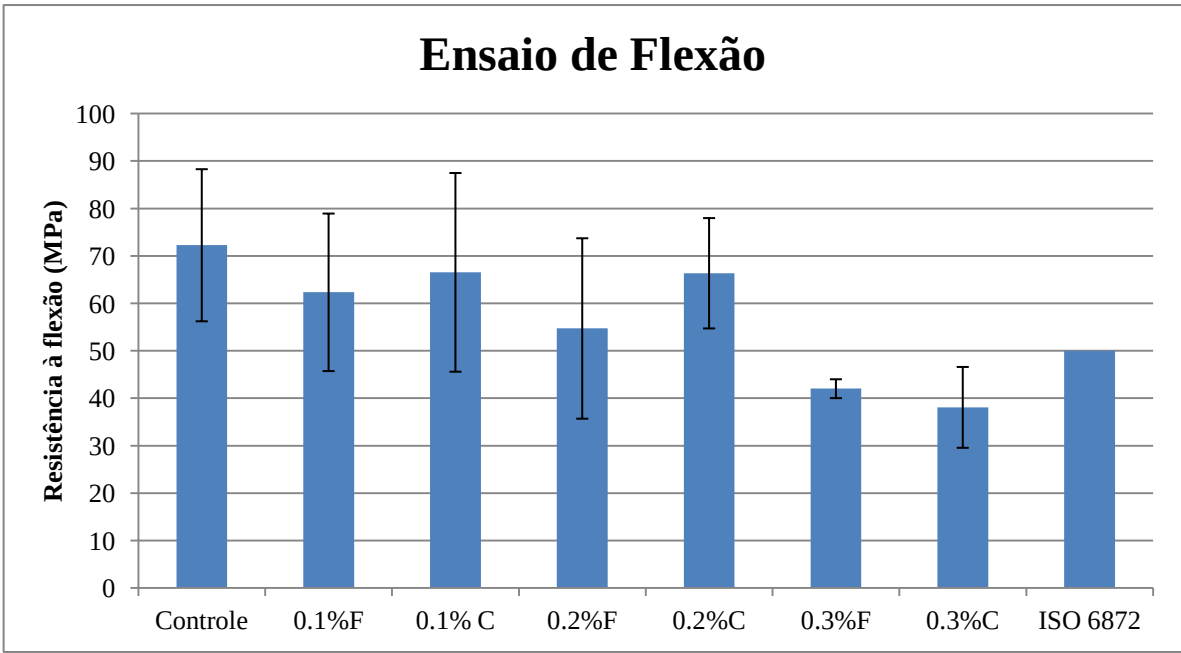
cada grupo, e não 10, conforme recomenda a norma. Além disso, o grupo 0,3% F teve um CP fraturado quando retirado do forno. Ainda é possível observar destas imagens, que para os CP com MWCNT diretamente crescido, a coloração fica mais escura conforme aumenta a concentração de MWCNT (como era esperado).

Uma vez que os CP mostrados na figura acima apresentavam muitas irregularidades superficiais, eles foram lixados (conforme já mencionado) antes de serem submetidos aos ensaio de flexão, e puderam obter as mesmas dimensões e superfícies uniformes.

5.4.1 Ensaio de flexão em 3 pontos

O ensaio de flexão foi realizado segundo a norma ISO 6872 e apresentou os resultados mostrados na figura 27 e tabela 7:

Figura 27: Gráfico mostrando as médias de resistência a flexão (MPa), bem como os desvios padrões obtidos para cada grupo estudado, além do valor mínimo estabelecido por norma.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Tabela 7: Médias e desvios padrões dos valores de resistência à flexão (MPa) apresentados pelos grupos estudados.

	Controle	0.1%F	0.1% C	0.2%F	0.2%C	0.3%F	0.3%C
Média	72.26028	62.33847	66.54516	54.7156	66.35646	42.02261	38.09066
Desvio Padrão	16.0291	16.59994	20.94221	19.014	11.62872	1.988036	8.51962

Fonte: Próprio autor, 2018.

Pode-se perceber destes resultados que o grupo controle, ou seja, a cerâmica pura, apresentou a maior resistência à flexão, e que esta propriedade diminui à medida que a concentração de MWCNT na cerâmica é aumentada. Todavia, os desvios padrões apresentados foram muito altos (exceto do grupo 0,3%f), impossibilitando concluir que o efeito de adição dos MWCNT na cerâmica foi negativo. Ainda, para os grupos com 0,1 e 0,2% de MWCNT, a resistência é maior para as amostras que tiveram os MWCNT diretamente crescidos, mas quando se compara os dois grupos de 0,3%, a maior resistência à flexão é daquele teve os MWCNT funcionalizados. Este último fator, aliado ao baixo desvio padrão apresentado pelos CP 0,3%f, permite observar uma vantagem deste grupo em relação aos demais.

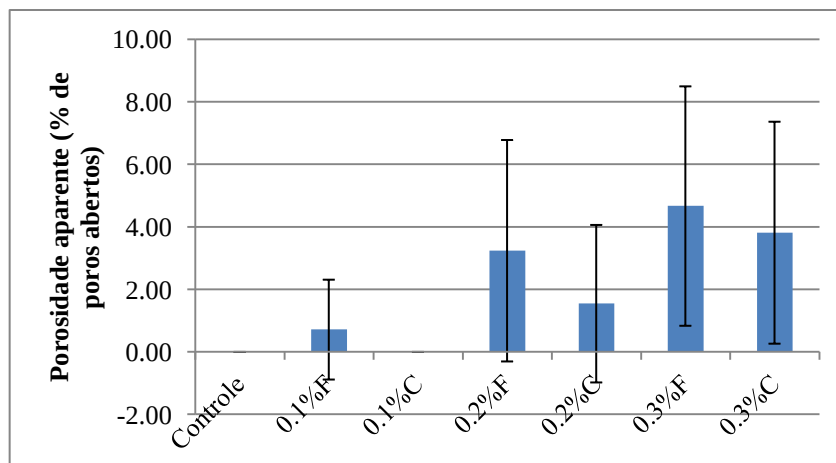
A tabela 1, apresentou os valores mínimos necessários à resistência à flexão para cada classe cerâmica (de acordo com o uso clínico). A cerâmica utilizada neste trabalho, pertence à classe 1, tipo 1, (Datasheet - anexo 1). Dessa forma, a resistência à flexão mínima requerida é de 50MPa, e todas amostras, exceto as de 0,3% de MWCNT, apresentaram valores de resistência superiores.

Todavia, pode-se perceber que do ensaio de resistência à flexão não foi possível extrair dados suficientes para avaliar o efeito da adição de MWCNT à cerâmica odontológica. Acredita-se, que isso se deva ao processamento utilizado: uma vez que a confecção dos corpos de prova é manual, não foi possível obter uma uniformidade das amostras.

5.4.2 Porosidade

O ensaio de porosidade foi realizado segundo a norma ASTM C373-17, e forneceu informações acerca da quantidade de poros presente nas amostras.

Figura 28: Gráfico das médias de porosidade aparente dos grupos estudados.

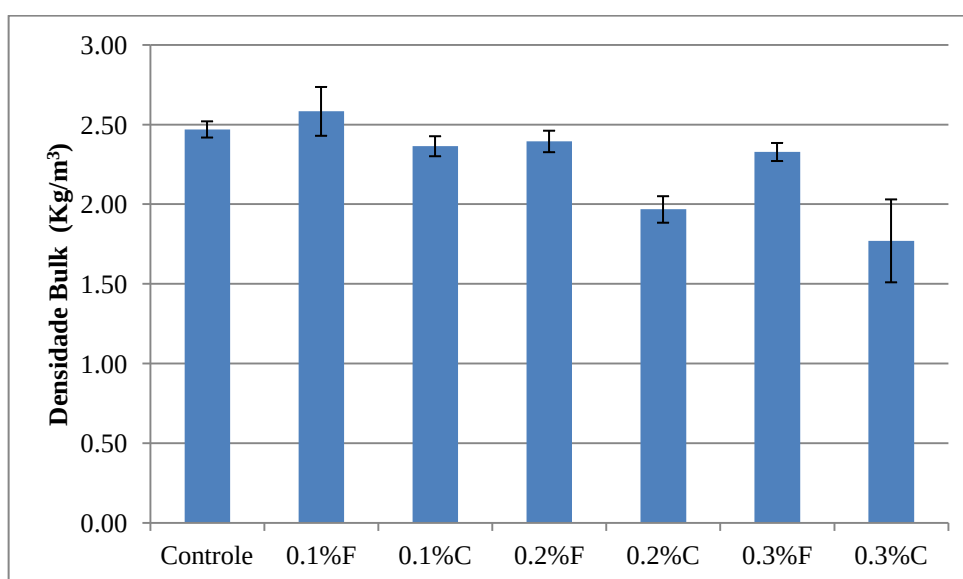


Fonte: Próprio autor, 2018.

O percentual de poros abertos (porosidade aparente - figura 28) medido, no entanto, foi muito abaixo do observado visualmente, questionando a confiabilidade do ensaio. Além disso, o desvio padrão destes resultados foi muito alto, e desta forma, é inviável tirar uma conclusão acerca da porosidade aparente dos grupos.

A densidade bulk (figura 29), é a razão entre a massa da amostra e seu volume total exterior, e considera todos os tipos de porosidade presentes na amostra.

Figura 29: Gráfico das médias das densidades Bulk dos grupos estudados.



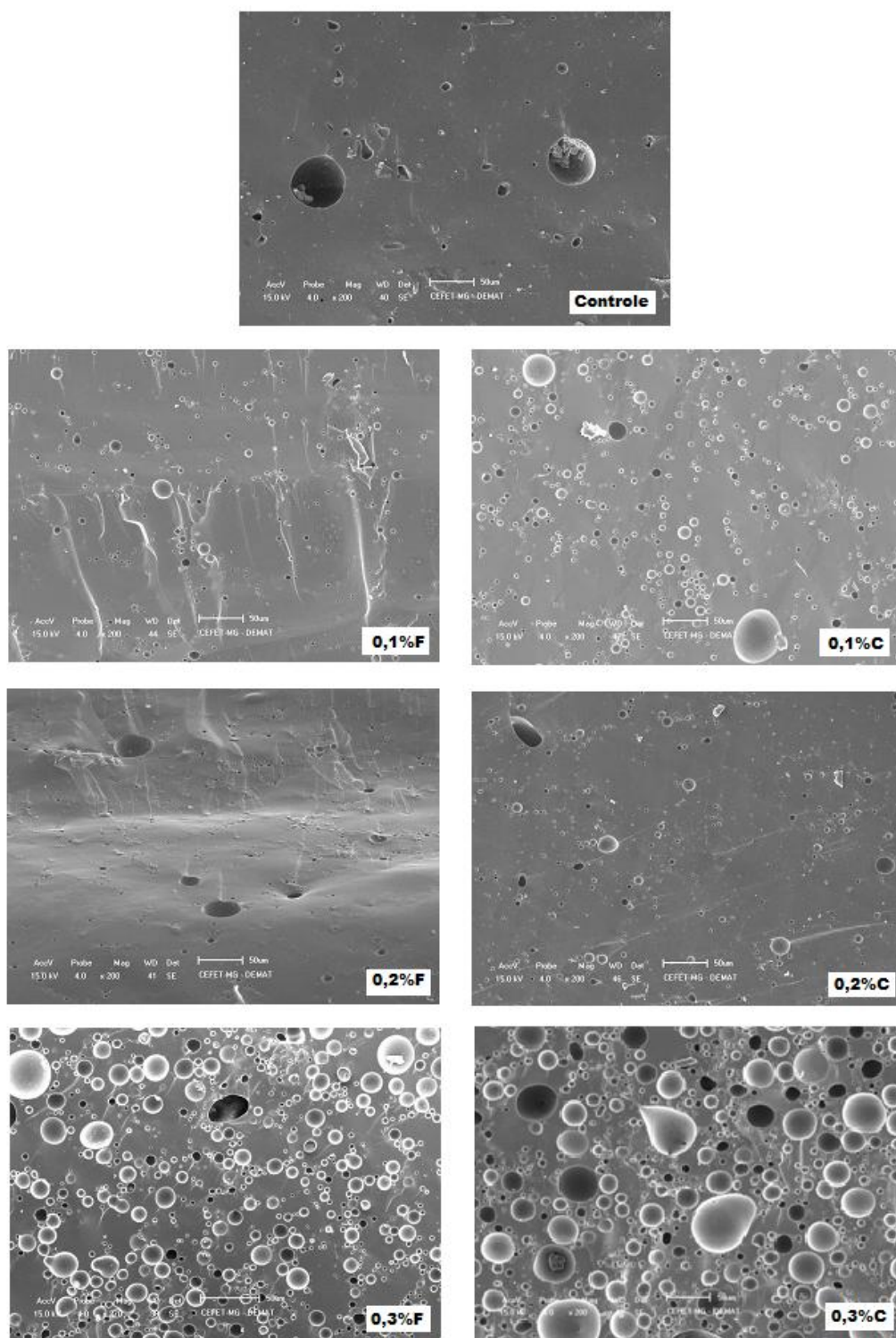
Fonte: Próprio autor, 2018.

Percebeu-se que as amostras se tornam menos densas quanto maior a concentração de MWCNT, sugerindo uma maior porosidade. Assim, os resultados de resistência à flexão podem ser explicados: se há mais poros, os CP tendem a fraturar com mais facilidade, e neste caso, o motivo para uma menor resistência a flexão deve-se a quantidade de poros gerada durante o processamento, e a adição de MWCNT pode não ter afetado este resultado. Apesar disso, este ensaio sugeriu que as amostras com MWCNT funcionalizado apresentam menor porosidade que as com MWCNT crescido, contrastando com os resultados de resistência à flexão (resistência MWCNTf < MWCNTc) e mostrando que talvez não só a porosidade tenha afetado a resistência à flexão. Por este motivo a porosidade não foi um parâmetro eficaz, confiável e/ou suficiente para esclarecer os resultados de resistência à flexão.

5.4.3 MEV das regiões de fratura

A imagem 30 mostra a região de fratura um corpo de prova de cada grupo estudado.

Figura 30: MEV da superfície de fratura de um corpo de prova de cada grupo. Aumento: 200x



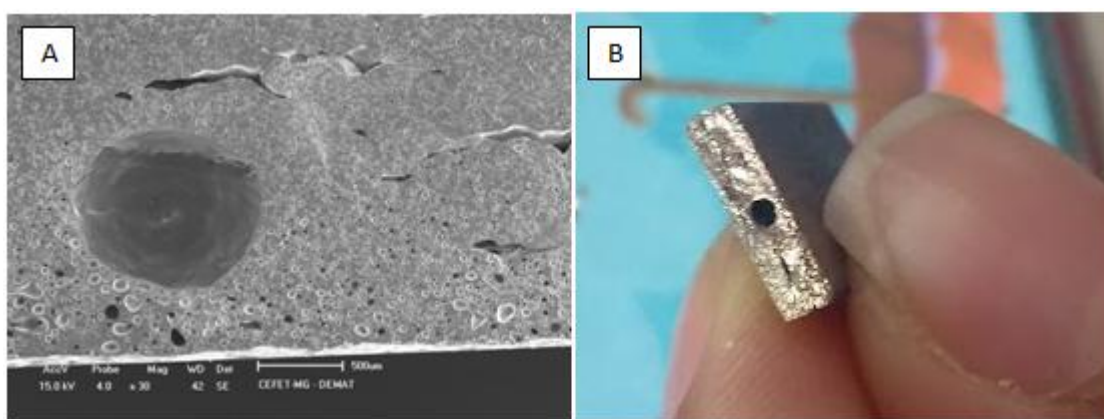
Fonte: Próprio autor, 2018.

É possível perceber que para as amostras controle e as de 0,1 e 0,2%, não é possível afirmar com clareza maior ou menor quantidade de poros: eles se apresentam mais ou menos dos mesmos tamanhos e quantidades. Porém, ao visualizar os corpos de prova com 0,3% de MWCNT (funcionalizados ou crescidos), percebe-se claramente que os poros são muito maiores e em maior quantidade.

Estas imagens apresentadas nesta seção corroboram os resultados obtidos do ensaio de flexão e até certo ponto, os de porosidade. É perceptível que os nanocompósitos contendo 0,3% de MWCNT são os mais porosos (o ensaio de porosidade já havia trazido esta informação) e por este motivo apresentaram as menores resistências à flexão. Essa maior porosidade pode ser devida ao processamento (espatulação manual), às condições ambiente (temperatura, vento, umidade) do dia que foi feito, ou até mesmo a alguma influência dos MWCNT na cerâmica, sendo mais pronunciada quanto maior o conteúdo deste material. Quanto aos grupos com 0,1 e 0,2% de MWCNT não foi possível perceber diferenças significativas que pudessem auxiliar na interpretação dos resultados obtidos.

Outro fato que pode ser observado das imagens de MEV, foi uma bolha muito pronunciada (visível a olho nu) na superfície de fratura de um dos corpos de prova com 0,3% de MWCNTc (Figura 31). Essa bolha fez com que essa amostra fraturasse numa tensão muito baixa, reduzindo consideravelmente a média de resistência à flexão deste grupo.

Figura 31: (A) MEV da região de fratura de um corpo de prova com 0,3% de MWCNTc. (B) Fotografia mostrando a dimensão da bolha formada neste mesmo corpo de prova.



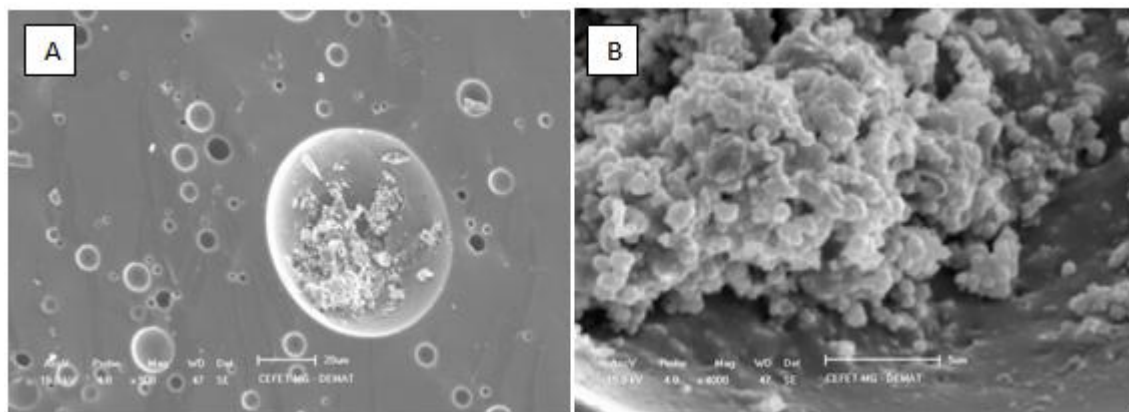
Fonte: Próprio autor, 2018.

Ainda, o MEV permitiu observar, na amostra analisada do grupo com 0,1% de MWCNTc, uma aglomeração de partículas (figura 32), que provavelmente é de pó cerâmico que não foi

bem homogeneizado durante a fabricação do corpo de prova. Este é um fator que pode ter influenciado a resistência à flexão de outras amostras também.

Figura 32 - Região de fratura de um corpo de prova em que é evidenciado um aglomerado de partículas.

(A) MEV 200x; (B) MEV 4000x.



Fonte: Próprio autor, 2018.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho buscou sintetizar um nanocompósito formado por MWCNT e uma vitrocerâmica comercial, caracterizando físico-quimicamente cada etapa da síntese e avaliando as propriedades mecânicas do híbrido formado.

Foram estudados dois diferentes métodos de síntese: funcionalização e crescimento. Quanto ao primeiro, foi possível comprovar a eficácia da funcionalização química por meio dos grupamentos contendo oxigênio ligados aos MWCNT (que fez com que aumentasse sua solubilidade em meios polares). Quanto ao segundo método, pode-se perceber que os MWCNT sintetizados apresentaram alto rendimento (117%) e alta qualidade. A partir daí, pode-se concluir que a técnica de crescimento apresenta-se vantajosa quando comparada com a funcionalização, uma vez que não requer tratamentos posteriores dos MWCNT produzidos, simplificando o processo.

Produziu-se cinco corpos de prova para cada um dos sete grupos (0,1, 0,2, 0,3%*f*, 0,1, 0,2, 0,3%*c* e controle), que foram submetidos ao ensaio de resistência a flexão em 3 pontos. Este ensaio mostrou que quanto maior a concentração de MWCNT, menor a resistência à flexão, porém, os dados apresentaram um alto desvio padrão, sendo insuficientes para avaliar o efeito da adição de NTC à vitrocerâmica. Por este motivo, foi realizado o ensaio de porosidade e o MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova, que permitiram concluir que os grupos com 0,3% de MWCNT (maior concentração de nanotubos) apresentaram mais poros que os demais, levando a menores valores de resistência a flexão (únicos grupos com resistência < 50 MPa - limite estabelecido pela ISO 6872).

Por fim, percebeu-se que diversas variáveis, como a porosidade, podem ter influenciado os resultados, não permitindo assim, avaliar o efeito da adição de MWCNT na cerâmica. Para que isto fosse possível, era necessária uma homogeneidade estrutural dos corpos de prova, o que é difícil de se obter quando o processamento é manual. Sugere-se que em trabalhos futuros tente-se minimizar essas variáveis, para que assim, possa ser avaliado o efeito da adição dos MWCNT.

REFERÊNCIAS

1. AHMAD, I.; YAZDANI, B; ZHU, Y. Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Ceramics Nanocomposites. **Nanomaterials**, n. 5, p. 90-114, 2015.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C373-17: Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products**. West Conshohocken, PA. 2017.
3. ANUSAVICE, K. J. **Phillips materiais dentários**. 12a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.
4. AZONANO. Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNT): Production, Analysis and Application. Disponível em: <<https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3469>>. Acesso em: 15 de maio de 2018.
5. BRASIL ESCOLA. Higiene bucal e química do creme dental. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/saude-na-escola/higiene-bucal-quimica-creme-dental.htm>>. Acesso em: 28 abril de 2017.
6. CREWE, R. J. *et al.* Drag-induced apparent mass gain in thermogravimetry. **Polymer Degradation and Stability**, n. 92, p. 2070-2075, 2007.
7. DATSYUK, V. *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, n. 46, p. 833-840, 2008.
8. FARIA, D. L. A. Entenda o que é espectroscopia Raman. **Química viva**, n. 4, p. 1-4, 2011.
9. GALVÃO, A.C.P. *et al.* Characterization of waste of soda-lime glass generated from lapping process to reuse as filler in composite materials as thermal insulation. **Cerâmica**, n. 61, p. 367-373, 2015.
10. GOMES, E. A. *et al.* Cerâmicas Odontológicas: o estado atual. **Cerâmica**, n. 54, p. 319-325, 2008.
11. GORGULHO, H. F. *et al.* Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. **Carbon**, n. 46, p. 1544-1555, 2008.
12. HERBST, M.H., MACEDO, M.I.F., ROCCO, A.M. Nanotubos de Carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

13. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6872: Dentistry - Ceramic Materials**. Genebra. 2008.
14. IVOCCLAR VIVADENT TECHNICAL. IPS e-max Ceram: Instructions for use. Liechtenstein, 2015, 64p.
15. KIRMALI, O. Dental ceramics used in dentistry. **Journal of conservative dentistry**, p. 195-203, v.13, 2012.
16. KUMARI, L. *et al.* Synthesis, microstructure and electrical conductivity of carbon nanotube-alumina nanocomposites. **Ceramis International**, n. 35, p. 1775-1781, 2009.
17. LADEIRA, L. O. *et al.* Syntesis, Purification and Funcionalization of Carbon Nanotubes for Biotechnological Applications. In: JORIO, A. (Ed.). Bioengineering Applications of Carbon Nanostructures. São Carlos, 2016, p. 139-157.
18. LARRUDÉ, D.R.G. Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Física, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007. 100f.
19. LIONZO, M. I. Z.; TOMEDI, J.; SILVEIRA, N. P. Nanotechnology applied to development of biomedical devices. In: BALZARETTI, N. M. (Org.). Tópicos em nanociência e nanotecnologia. Porto Alegre, 2016, p. 9-26.
20. LUDVIG, P. Syntheses and characterization of Portland cement manufactured with carbon nanotubes. Tese de doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012. 235p.
21. MARIA, D. A. Funcionalização de Nanotubos de Carbono com Grupos contendo Nitrogênio e Enxofre. Dissertação de Mestrado. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Belo Horizonte, 2007. 164p.
22. MEHL, H. Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono; nanopartículas de prata e polianilina: síntese e caracterização. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011. 142p.
23. MELO, V. S. Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento portland. Dissertação de Mestrado. Programa de pós graduação em construção civil da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009. 147p.
24. MESQUITA, J. P. *et al.* Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 6, 1133-1143, 2006.
25. OHYAMA, T. *et al.* Effects of cyclic loading on the strength of all-ceramic materials. **Int. J. Prosthodont.**, Lombard, v.12, n.1, p.28-37, Jan./Feb. 1999.

26. PÉCORA, J.D. Complexo dentina polpa, 2004. Disponível em: <
<http://143.107.206.201/restauradora/dentin.html> ->. Acesso em: 28/04/2017.
27. PUROHIT, R. Carbon nanotubes and their growth methods. **Procedia Materials Science**, n.6, p. 716-728, 2014.
28. SCHALCH, M.V. Resistência à flexão, resistência à tração diametral e dureza de sistemas cerâmicos para infra estrutura. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Odontologia de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho. São Paulo, 2003. 121p.
29. SILVA, E. E. Síntese e aplicação de nanotubos de carbono em biotecnologia. Tese de doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007. 198p.
30. SILVA, L. B. Funcionalização de nanotubos de carbono: uma abordagem computacional. **Ciência e natura**, n.3, p. 59-66, 2007.
31. SILVA, P. R. *et al.* Surfactant-Based Dispersant for Multiwall Carbon Nanotubes to Prepare Ceramic Composites by a Sol-Gel Method. **Langmuir**, v. 2, n. 28, p. 1447-1452, 2012.
32. SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S.B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.
33. VALVERDE, G.B. **Estudo comparativo da resistência à flexão dos sistemas Targis-Vectris, IPS-Empress, liga de Níquel-Cromo e Resina Composta**. 2000. f.128. Dissertação (Mestrado em Reabilitação Oral) - Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
34. WANG, J. *et al.* Reinforcement of mullite matrix with multi-walled carbon nanotubes. **Ceramics International**, n. 33, p. 719-722, 2007.
35. ZARBIN, A.J.G., OLIVEIRA, M.M. Nanoestruturas de carbon (nanotubos, grafeno): *QUO VADIS?* **Química nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.
36. ZHANG, S.C. *et al.* Pressureless sintering of carbon nanotube-Al₂O₃ composites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, n. 30, p. 1373-1380, 2010.

ANEXO A - Datasheet da cerâmica

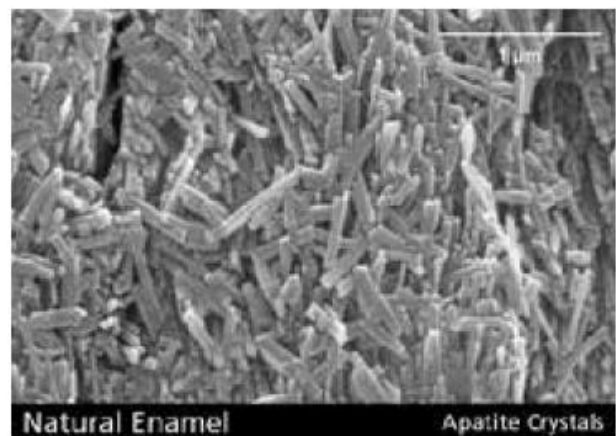
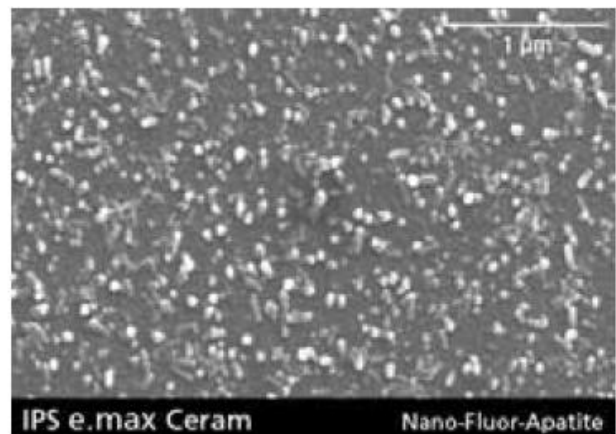
Product Information

All about IPS e.max® Ceram

IPS e.max® Ceram

Material

IPS e.max Ceram is a low-fusing nano-fluorapatite glass-ceramic, which permits the veneering and characterization of restorations fabricated using either the press technology and/or the CAD/CAM technology. This glass-ceramic, which contains nano-fluorapatite crystals, demonstrates a crystal structure similar to that of healthy teeth. The optical properties are controlled by the nano-fluorapatite crystals in the size range of 100–300 nm and micro-fluorapatite crystals with a length of 1–2 μm . The individual IPS e.max Ceram materials contain different concentrations of the apatite crystals, which then enable a unique and adjustable combination of translucency, brightness and opalescence. The specially developed IPS e.max Ceram ZirLiner materials permit a good bond to zirconium oxide and are characterized by high light conductivity and, at the same time, high fluorescence. They make the white, less translucent zirconium oxide frameworks look as though they have a shade and therefore help to match the base colour of the zirconium oxide framework to the IPS e.max Press and IPS e.max CAD glass-ceramics. This consistent layering concept permits the fabrication of highly esthetic restorations that demonstrate optimum stability of shape both on shaded opaque/translucent glass-ceramic frameworks and on less translucent zirconium oxide frameworks. The uniform material composition and, consequently, homogeneous clinical properties, irrespective of the framework material used, underlines the comprehensive IPS e.max material concept.



CTE (25–400°C) [10 ⁻⁶ /K]	9.4 ± 0.5
Flexural strength (biaxial) [MPa]	≥50
Chem. solubility [μg/cm ²]	<100

according to ISO 6872:2015

Classification: ceramic materials Type I / Class 1