



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



LEONARDO SARMENTO MEIRA GADELHA

**ESTUDO DE BLOCOS DE ZIRCÔNIA/HIDROXIAPATITA:
PERSPECTIVA PARA NOVAS APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAL**

CAMPINA GRANDE

2014

LEONARDO SARMENTO MEIRA GADELHA

**ESTUDO DE BLOCOS DE ZIRCÔNIA/HIDROXIAPATITA:
PERSPECTIVA PARA NOVAS APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à Obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

CAMPINA GRANDE

2014

G124e Gadelha, Leonardo Sarmiento Meira.

Estado de blocos de zircônia/hidroxiapatita : perspectiva para novas aplicações como biomaterial / Leonardo Sarmiento Meira Gadelha. - Campina Grande, 2014.

37 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook".

Referências.

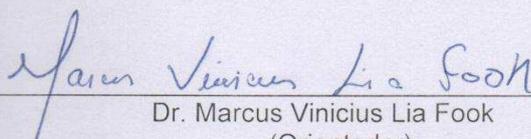
1. Biomateriais. 2. Zircônia. 3. Hidroxiapatita. I. Fook, Marcus Vinicius Lia. II. Título.

CDU 62:678.7(043)

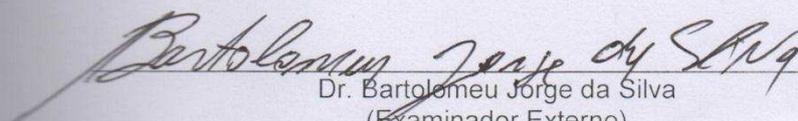
ESTUDO DE BLOCOS DE ZIRCÔNIA/HIDROXIAPATITA: PERSPECTIVA PARA
NOVAS APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAIS

LEONARDO SARMENTO MEIRA GADELHA

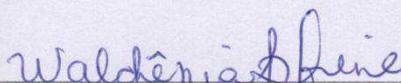
Dissertação Aprovada em 07/08/2014 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
(Orientador)
UAEMa/UFCG



Dr. Bartolomeu Jorge da Silva
(Examinador Externo)
UFCG



Dr.ª Waldênia Pereira Freire
(Examinadora Externa)
CCBS/UEPB

DEDICATÓRIA

À minha esposa, Milena, exemplo de companheirismo e compartilhamento. Às minhas filhas, Maria Luíza e Marília, continuação de mim como bênção de Deus. DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Deus. Palavra no silêncio. Luz na escuridão.

Aos meus Pais, Francisco de Sales e Marilena, meus exemplos de vida.

Aos meus irmãos, Marco Antonio, Ludimila e Francisco Júnior, presenças constantes em minha caminhada.

À minha esposa, Milena, pela confiança e abnegação.

Às minhas filhas, Maria Luíza e Marília, pela compreensão, mesmo com a tenra idade.

Aos meus amigos e a todos que me incentivaram no atingimento deste objetivo.

Ao meu professor, Marcus Vinícius, pela orientação e lições que tornaram possível esta monografia.

RESUMO

As cerâmicas são materiais sólidos não metálicos inorgânicos. Por apresentar natureza refratária, dureza e inércia química frente às condições adversas encontradas na cavidade bucal, as cerâmicas foram introduzidas como material odontológico devido a sua biocompatibilidade, estabilidade de cor em longo prazo, resistência ao desgaste e a sua capacidade de serem conformadas em formas precisas. Destacam-se entre as cerâmicas utilizadas nos implantes ortodônticos a zircônia e a hidroxiapatita por possuírem propriedades mecânicas muito semelhantes à de metais e cor semelhante à cor do dente. Baseado nestas informações este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades de blocos sinterizados de Zircônia/Hidroxiapatita como perspectiva de aplicação como biomaterial. Verificou-se a possibilidade de obter blocos Zircônia/Hidroxiapatita, controlando suas características morfológicas e cristalinas pela adição de hidroxiapatita, com potencial para ser aplicado como biomaterial.

Palavras-chave: Biomateriais. Zircônia. Hidroxiapatita.

ABSTRACT

Ceramics are inorganic non-metallic solids. By presenting refractory nature, hardness and chemical inertness face of the adverse conditions found in the oral cavity, ceramics were introduced as dental material due to its biocompatibility, color stability for long-term wear resistance and its ability to be formed into precise shapes. Prominent among the ceramics used in orthodontic zirconia implants and hydroxyapatite to possess mechanical properties very similar to the metal and color similar to the color of the tooth. Based on this information this work was to study the properties of sintered blocks of zirconia / hydroxyapatite as application perspective as a biomaterial. It has been found the possibility to obtain zirconia / hydroxyapatite blocks, controlling their morphological and crystalline characteristics by adding hydroxyapatite, with a potential to be applied as a biomaterial.

Keywords: Biomaterials. Zirconia. Hydroxyapatite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01	Aplicações de materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos como biomateriais.....	17
Figura 02	Estrutura cristalina da hidroxiapatita	20
Figura 03	Amostra do dióxido de zircônia em pó	21
Figura 04	Esquema das transformações de fases da zircônia em função da temperatura.....	22
Figura 05	Prótese dentária de zircônia.....	23
Figura 06	Metodologia desenvolvida neste trabalho	25
Figura 07	Microscopia Óptica para o bloco de Zircônia/10%Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 350x; b) 1050x e c) 2100x	27
Figura 08	Microscopia Óptica para o bloco de Zircônia/5%Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 350x; b) 1050x e c) 2100x	27
Figura 09	Microscopia Óptica para o bloco de Zircônia/3%Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 350x; b) 1050x e c) 2100x	28
Figura 10	Microscopia Eletrônica de Varredura para o bloco de Zircônia/10%Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 250x; b) 500x e c) 5000x	28
Figura 11	Microscopia Eletrônica de Varredura para o bloco de Zircônia/5%Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 250x; b) 500x e c) 5000x	29
Figura 12	Microscopia Eletrônica de Varredura para o bloco de Zircônia/3%Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 250x; b) 500x e c) 5000x	29
Figura 13	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) dos blocos sintetizados neste trabalho indicados por: Zircônia/10%Hidroxiapatita (90/10), Zircônia/5%Hidroxiapatita (95/5) e Zircônia/3%Hidroxiapatita (97/3)	30
Figura 14	Difração de Raios X para a zircônia em pó e hidroxiapatita em pó utilizadas para confecção dos blocos Zircônia/Hidroxiapatita	31

Figura 15	I_{OBS} : Gráfico padrão de difração de raios X, I_{CALC} : Gráfico padrão de difração de raios X calculado pelo método de refinamento de Rietveld, Diferença: Diferença entre os valores do gráfico padrão de DRX e do padrão calculado por Rietveld	32
Figura 16	Estruturas e coordenadas cristalográficas para zircônia obtidas por a) Yashima e colaboradores (1994) e b) Boysen, Frey e Vogt (1991).....	33
Figura 17	Difração de Raios X da zircônia em pó, hidroxiapatita em pó utilizadas para confecção dos blocos Zircônia/Hidroxiapatita e de todos os blocos sintetizados neste trabalho	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 Resultados obtidos a partir pelo refinamento pelo método de Rietveld....32

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CERTBIO	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Gerais	14
2.2	Específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Cerâmicas	15
3.2	Biomateriais	16
3.2.1	Biocerâmicas.....	17
3.2.1.1	<i>Hidroxiapatita</i>	19
3.2.1.2	<i>Zircônia</i>	21
3.2.1.2.1	<i>Zircônia na Odontologia</i>	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Materiais	24
4.2	Métodos	24
4.2.1	Caracterizações.....	24
4.2.1.1	<i>Microscopia Óptica (MO)</i>	25
4.2.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	25
4.2.1.3	<i>Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)</i>	25
4.2.1.4	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Microscopia Óptica (MO)	27
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
5.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	30
5.4	Difração de Raios X (DRX)	31
6	CONCLUSÕES	35
	REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

No passado o objetivo dos tratamentos dentários eram apenas restaurar a função. Através do desenvolvimento de novas técnicas e de novos materiais, os tratamentos passaram também a proporcionar estética como garantia de longevidade (SANTOS, 2007).

O material que vinha sendo utilizado nas últimas décadas era as próteses fixas metalocerâmicas, que têm como finalidade repor os tecidos dentários perdidos aliando a estética da cerâmica e a resistência do metal. Com o tempo, pesquisadores do mundo todo passaram a buscar novos materiais para satisfazer estas exigências estéticas, viabilizando o uso de cerâmicas na odontologia (SANTOS, 2007).

A cerâmica odontológica pode ser considerada uma arte que foi desenvolvida ao longo dos anos por meio de treinamentos e experiências. Sua história tem cerca de 200 anos e iniciou no século XVIII, quando foi empregada inicialmente para a confecção de próteses dentárias para reproduzir a cor e a translucidez dos elementos naturais. Contudo, estas aplicações requerem a utilização de biomateriais, que desempenhem a função desejada, isto é, apresentem biofuncionalidade, bioatividade, bioinerte e biocompatibilidade. Algumas das propriedades que asseguram a biofuncionalidade são: transmissão de cargas e distribuição de tensões, articulação com baixo atrito, preenchimento de cavidades, geração e aplicação de estímulos elétricos, transmissão de sons, transporte e emissão de drogas, guia para regeneração de tecidos (CORREIA, 2006).

A capacidade de um material funcionar, em uma aplicação específica, com uma resposta apropriada do hospedeiro é chamada de biocompatibilidade. No entanto, os materiais bioinertes mantêm suas propriedades físicas e mecânicas durante a vida útil do implante clínico; possuem reatividade bioquímica mínima com o tecido hospedeiro, sendo considerados estáveis. Já os materiais bioativos são aceitos pelo tecido hospedeiro e não produzem reações tóxicas ou nocivas (CORREIA, 2006).

O interesse na utilização da zircônia e da hidroxiapatita como biomaterial odontológico partiu por apresentarem boa estabilidade química e dimensional e levada resistência mecânica, sendo classificadas como biocerâmicas. A zircônia é um polimorfo bem conhecido que existem sob três formas: monoclinica, tetragonal e

cúbica. O notável desempenho da zircônia, já explorado em diversas aplicações médicas e de engenharia, deve-se principalmente a transformação da fase tetragonal para a fase monoclínica. Esta transformação pode ser induzida por fatores termomecânicos, resultando num aumento de volume de cerca de 3-4%. Esse aumento de volume induz a formação de trincas e fraturas nos corpos cerâmicos (TADOKORO, 2000).

A utilização da zircônia pura, na maior parte das aplicações se torna inviável. Desta forma, se faz necessário ainda à utilização da hidroxiapatita, que tem se destacado por não apresentar toxicidade local ou sistêmica (biocompatibilidade), ausência de resposta a corpo estranho ou inflamações, aparente habilidade em interagir com o tecido hospedeiro e se assemelham à composição do osso. A hidroxiapatita por ser um constituinte da fase inorgânica do osso e por apresentar boas características químicas e estruturais, viabiliza seu uso em implantes e próteses. Desta forma, é utilizada na odontologia principalmente para evitar perda óssea após a restauração ou extração de um dente (ANUSAVICE, 2005).

Atualmente, as exigências por resultados estéticos estão cada vez mais próximas à dentição natural. Como consequência deste processo, a odontologia tem procurado adequar materiais e técnicas, de modo a favorecer este fundamental aspecto do tratamento. Sendo assim este trabalho tem o objetivo de desenvolver blocos de Zircônia/Hidroxiapatita para aplicação como biomaterial.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar as propriedades de blocos de Zircônia/Hidroxiapatita para aplicação na área de biomateriais.

2.2 Específicos

- Caracterizar morfologicamente os blocos sintetizados;
- Identificar quimicamente as amostras de zircônia com hidroxiapatita;
- Identificar as fases cristalinas presentes na zircônia utilizada;
- Analisar o perfil cristalino dos blocos sintetizados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Cerâmicas

As cerâmicas são materiais sólidos não metálicos inorgânicos que apresentam ligações de natureza iônica e/ou covalentes. São policristalinos e refratários, que incluem silicatos de metal, óxidos, carbonetos, hidretos, sulfetos e selenetos. Nas últimas décadas a tecnologia cerâmica passou por uma forte evolução em seus conceitos básicos (formulação, queima), sobretudo por um conhecimento mais detalhado na área de ciência dos materiais. Assim, o desenvolvimento dessa tecnologia incrementou a produção de materiais cerâmicos, oferecendo ao mercado um produto com melhores características e custos adequados ao mercado consumidor (PARK, 2008; HALL, 2004).

Segundo Anusavice (2005) a principal ordem de classificação para os materiais cerâmicos são:

- Cerâmicas de silicato – As cerâmicas de silicato são caracterizadas por uma fase vítrea amorfa com uma estrutura porosa, cujos componentes principais são SiO_2 com pequenas adições de cristais de Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 e/ou outros óxidos;
- Cerâmicas de óxidos – São aquelas que contêm, principalmente uma fase cristalina de Al_2O_3 , MgO ou ZrO_2 com pequena ou nenhuma fase vítrea. A Zircônia é de grande importância odontológica em virtude de sua tenacidade à fratura, sendo esta sempre usada adicionada a outros óxidos;
- Cerâmicas sem óxidos – São contra-indicadas para o uso na odontologia por possuírem processamento complexo a elevadas temperaturas, cor antiestética e opacidade. Tais cerâmicas incluem os boretos (TiB_2), carbetos (B_4C , SiC , TiC , WC), nitretos (AlN , BN , Si_3N_4 , TiN) e outros;
- Vitro-cerâmicas – São vidros parcialmente cristalizados e obtidos pela nucleação e desenvolvimento de cristais na fase vítrea da matriz.

Por apresentar natureza refratária, dureza e inércia química frente às condições adversas encontradas na cavidade bucal, as cerâmicas foram introduzidas como material odontológico restaurador. Elas podem ser utilizadas

como materiais restauradores diretos em restaurações extensas e próteses parciais fixas devido à sua biocompatibilidade, estabilidade de cor em longo prazo, resistência ao desgaste e a sua capacidade de serem conformadas em formas precisas (ANUSAVICE, 2005).

Para aplicação na odontologia é desejável que a cerâmica possua uma dureza semelhante a do esmalte, minimizando o desgaste da estrutura dentária frente ao contato com estes materiais e uma superfície de fácil polimento, sendo este fato importante, pois tornam as restaurações em cerâmica menos suscetíveis à adesão bacteriana ao longo do tempo (ANUSAVICE, 2005).

Dentre as principais cerâmicas utilizadas nos implantes ortodônticos, citamos a zircônia e a hidroxiapatita que possuem propriedades mecânicas muito semelhantes à de metais e cor semelhante à cor do dente, por isso têm se destacado para próteses e implantes dentários na medicina dentária. Ambas as cerâmicas se encaixam no grupo dos biomateriais que são materiais inertes, bioativos, biotoleráveis e absorvíveis pelo corpo (PICONI, 1999).

Há utilização de materiais cerâmicos como biomateriais começou há cerca de 30 anos. Inicialmente, a atenção era voltada para o desenvolvimento de materiais que provocassem uma mínima ou nenhuma reação do tecido, características típicas destes materiais quando colocados em meios agressivos como o corpo humano. Mas, no decorrer do tempo e também com o aumento do conhecimento na área foi desenvolvida uma proposta completamente oposta: os biomateriais cerâmicos deveriam provocar reações de tecido e, se possível, a formação de uma ligação íntima entre as cerâmicas e os tecidos (SANTOS, 2002).

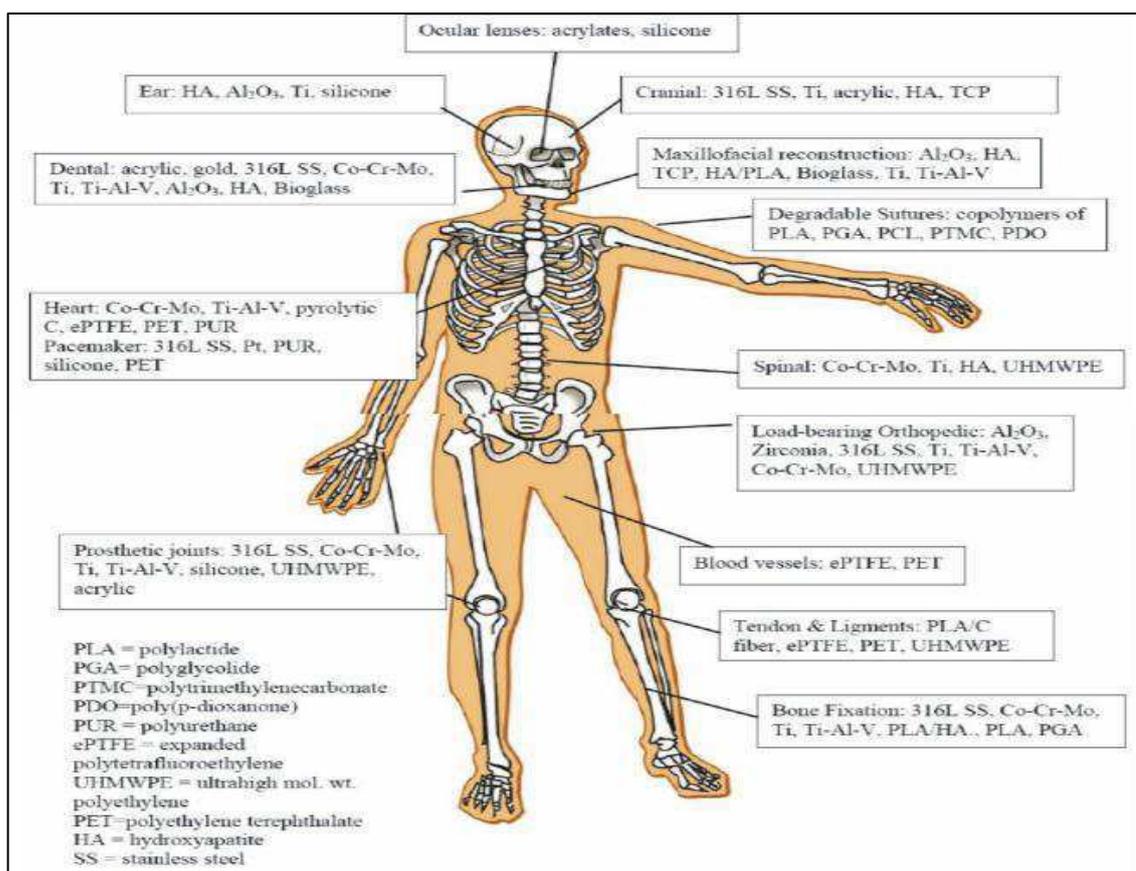
3.2 Biomateriais

Biomaterial pode ser definido como sendo qualquer material sintético ou natural que pode substituir ou restaurar a função de tecidos do corpo e que mantém contato contínuo ou intermitente com os fluidos. Considerando o contato do material com os fluidos é necessário que o mesmo apresente biocompatibilidade, ou seja, não produza resposta biológica adversa, não induza efeito sistêmico e também que não seja tóxico, carcinogênico, antigênico ou mutagênico devido o contato do material com os fluidos corporais. Estudos sobre esta classe de materiais estão cada vez mais evidentes, pois existe uma considerável preocupação com o aumento

significativo da população e também da necessidade de se obter uma melhoria na qualidade de vida (CASA MARA, 2009).

Na Figura 1 encontram-se algumas das inúmeras aplicações dos biomateriais utilizadas no corpo humano.

Figura 01 – Aplicações de materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos como biomateriais.



Fonte: CASA MARA, (2009).

Os biomateriais apresentam diferentes propriedades que caracterizam sua biocompatibilidade. Estes podem ser classificados segundo sua natureza, sejam elas: poliméricos, metálicos e/ou cerâmicos.

3.2.1 Biocerâmicas

Uma das primeiras citações da utilização de cerâmicas como biomateriais foi feita por Deesman em 1894, onde utilizou o gesso (CaSO₄.1/2H₂O) como um possível substituto para ossos. Estes materiais apresentam uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvida pelo organismo, resultando

em uma rápida fragmentação e degradação. Tais propriedades pouco atrativas praticamente excluíram a utilização do gesso como biocerâmica em implantes (KRIEGER, 2003).

As biocerâmicas podem ser classificadas de acordo com sua aplicação:

- Estrutural: onde possuem elevada resistência mecânica e são geralmente bioinertes Ex: Zircônia e Hidroxiapatita;
- Não estrutural: são aquelas com baixa resistência mecânica, uma vez que não precisam suportar cargas. Em geral, são bioativas ou absorvíveis, densas ou porosas.

As biocerâmicas são ainda classificadas de acordo com suas características, podendo ser densas inertes, cuja porosidade é considerada nula. Porosas inertes, onde a união ao osso é mecânica e a fixação biológica acontece pelo crescimento do osso através dos poros do implante. Densas ou porosas bioativas, onde a união ao tecido ósseo é química e a fixação bioativa, e por fim, densas reabsorvíveis, onde o implante é substituído lentamente pelo osso (KRIEGER, 2003).

De maneira geral as biocerâmicas satisfazem as mais diversas necessidades, como atender baixos coeficientes de atrito para a lubrificação de próteses, superfícies de válvulas de coração que evitam coagulação do sangue, materiais que estimulem o crescimento ósseo e aqueles que podem prender espécies radioativas para tratamentos terapêuticos. Podem ser encontrados de diferentes formas como microesferas, camadas ou coberturas finas em implantes metálicos, redes porosas, compostos com componentes poliméricos (compósitos) (BAEHR et al, 1985).

Uma grande evolução nas técnicas de restauração dentária vem sendo estabelecida pelo uso destes materiais cerâmicos. Esses materiais apresentam ótimas vantagens, principalmente relacionadas à estética, biocompatibilidade, biodegradabilidade, bioatividade e resistência química (BAEHR et al, 1985).

As biocerâmicas mais conhecidas e utilizadas são a alumina, zircônia, fosfatos de cálcio, vidros ou vidros cerâmicos a base de sílica, carbonos pirolíticos (DE AZA, 2002).

3.2.1.1 Hidroxiapatita

As cerâmicas de fosfato de cálcio tem merecido lugar de destaque entre as denominadas biocerâmicas por não apresentarem toxicidade local ou sistêmica, ausência de resposta a corpo estranho ou inflamações, aparente habilidade em interagir com o tecido hospedeiro e se assemelhar à composição do osso (RATNER, et al. 1996).

Vários compostos à base de fosfato de cálcio são atualmente empregados na área médica, sobretudo, na ortopedia e odontologia, sendo a hidroxiapatita uma das mais difundidas. A hidroxiapatita, por ser um constituinte da fase inorgânica do osso e por apresentar boas características químicas e estruturais, viabiliza seu uso por ser um material biocompatível em implantes e próteses. No entanto, na odontologia é utilizada principalmente para evitar perda óssea após a restauração ou extração de um dente (SASTRE et al., 2004; RATNER, et al. 1996).

A hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é o constituinte mineral do osso natural representando de 30 a 70% da massa dos ossos e dentes, este possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses. A hidroxiapatita biológica é encontrada nos organismos vivos, por sua vez, é não estequiométrica e apresenta íons substituintes em sua estrutura, provocando modificações importantes na sua morfologia e propriedades cristalinas. Além de sua ocorrência biológica, a hidroxiapatita pode ser sintetizada em laboratório por reações de estado sólido e por métodos úmidos. Embora as sínteses no estado sólido necessitem de altas temperaturas, o material obtido é cristalino e geralmente estequiométrico (SASTRE et al., 2004).

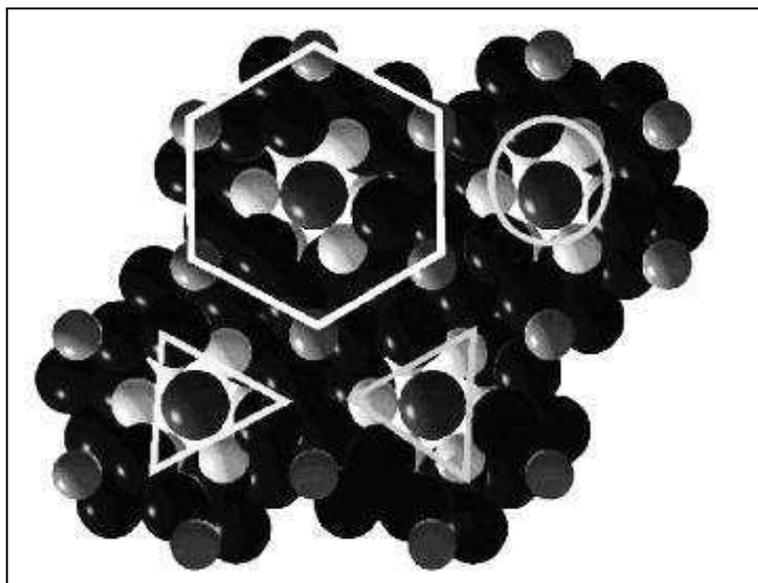
A similaridade química da hidroxiapatita com a fase mineral dos tecidos favorece o crescimento ósseo para os locais que elas se encontram (osteocondutor), estabelecendo ligações de natureza química entre a biocerâmica e o tecido ósseo (bioativa), permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas (SASTRE et al., 2004).

A superfície da hidroxiapatita permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo com que as moléculas de água, também, proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície, induzindo assim a regeneração tecidual (SASTRE et al., 2004).

A estrutura da hidroxiapatita pertence ao sistema hexagonal, grupo espacial P63/m (caracterizado por um eixo C de 6 unidades perpendiculares a 3 eixos equivalentes mantendo um triângulo de 120°), com dimensões de célula cristalina de $a = 9,423$ e $c = 6,875$ Å – valores válidos para hidroxiapatita mineral ou hidroxiapatita pura preparada por reação em estado sólido ou precipitação e sinterização a 1100°C. A célula unitária de hidroxiapatita tem seis grupos PO₄ e dois grupos OH (SASTRE et al., 2004).

A Figura 02 apresenta a estrutura cristalina da hidroxiapatita no modelo de esferas rígidas. O arranjo atômico consiste de uma célula hexagonal, na qual os íons hidroxilas (círculo) estão localizados nos cantos da célula, rodeados por dois grupos de átomos de CaII (triângulo-lado direito) e por dois grupos de PO₄³⁻ tetraédricos (triângulo-lado esquerdo, o fósforo não está visível), ambos arranjados em posições triangulares. Os átomos de Ca (hexágono) estão mais afastados segundo um arranjo hexagonal. A existência de dois sítios de íons cálcio traz consequências importantes para as hidroxiapatitas que contêm impurezas catiônicas, pois suas propriedades estruturais podem ser modificadas dependendo do sítio ocupado pelo cátion da impureza (LACERDA, 2006).

Figura 02 - Estrutura cristalina da hidroxiapatita.



Fonte: Lacerda, (2006).

3.2.1.2 Zircônia

A zircônia (Zr) foi descoberta em 1789 pelo alemão químico Martin Klaproth, que a partir do zircão e através de uma série de reações químicas, verificou ser possível a obtenção do dióxido de zircônia, óxido do elemento até então desconhecido. A zircônia é um elemento químico abundante na crosta terrestre, extraída comercialmente da zirconita, encontrado na forma de óxido associado a silicatos e em badeleita (LEITÃO, 2002).

O dióxido de zircônio é um sólido branco, cristalino, altamente refratário, com ponto de fusão próximo de 2680°C (Figura 03). Para obtenção da zircônia é necessário um rígido controle da composição e estrutura. Algumas técnicas podem ser utilizadas para obtenção desse óxido, tais como, por via sólida, por via úmida e por via vapor. As técnicas por vias vapor e sólida apresentam alto custo do equipamento e escassez de materiais voláteis de partida. A rota por via úmida possibilita a produção de materiais homogêneos em formas complexas, ou como compostos de baixa temperatura de calcinação, fornecendo fácil controle estequiométrico dos metais envolvidos. Além disso, a rota por via úmida pode oferecer uma alternativa prática para rotas convencionais de síntese de misturas de óxidos metálicos (LEITÃO, 2002).

Figura 03 - Amostra do dióxido de zircônio em pó.



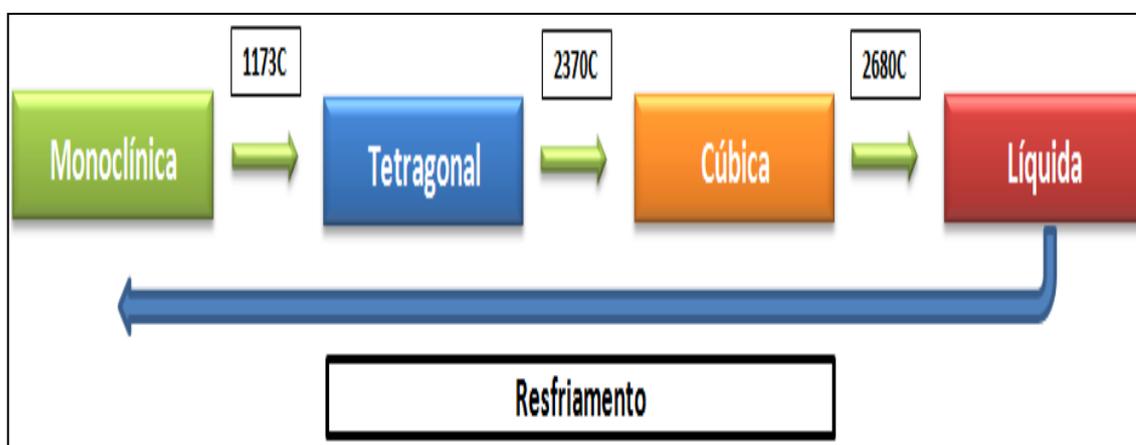
Fonte: Adaptado de Leitão, (2002).

Um fato que chama atenção de pesquisas relacionadas ao zircônio são as várias formas polimórficas que este material pode apresentar. A zircônia pura

apresenta três fases: monoclinica, cúbica e tetragonal. A zircônia pura tem a estrutura monoclinica na temperatura ambiente e é estável até aproximadamente 1170°C. Entre esta temperatura e 2370°C, ela se transforma em zircônia tetragonal, e, acima de 2.370°C, em zircônia cúbica (YASHIMA et al, 1994).

Após o processamento, durante o resfriamento, a tetragonal se transforma em monoclinica a uma temperatura de 970°C, aproximadamente (YASHIMA et al, 1994). A Figura 04 mostra de forma simplificada as transformações de fases relacionadas com a temperatura.

Figura 04 - Esquema das transformações de fases da zircônia em função da temperatura.



Fonte: Pereira, (2009).

Esta fase de transformação está associada a uma expansão volumétrica variando de 3 a 4%, induzindo a trinca e fraturas nos corpos cerâmicos. Dessa forma, a utilização da zircônia pura, na maior parte das aplicações, seria inviável. Assim, corpos sinterizados de cerâmicas de zircônia são produzidos com aditivos que estabilizam as fases tetragonal e cúbica (de alta temperatura) (ANDREIUOLO et al., 2011).

Os principais aditivos estabilizadores utilizados na zircônia são MgO, Y₂O₃ e CaO, mas outros também podem ser utilizados isoladamente ou em conjunto com outros aditivos, como CeO₂, Nd₂O₃, ZnO, CuO e LaB₆ (STEVENS, 1991).

O Ítrio é adicionado em pequenas quantidades (3 a 5% em peso) à zircônia para estabilização, então, a forma tetragonal pode existir na temperatura ambiente após a sinterização. A expansão volumétrica resultante dessa transformação causa uma tensão compressiva de selamento das fissuras (JOHNS, 1977). A zircônia tetragonal estabilizada com ítrio exibe excelentes propriedades mecânicas, sendo

estas, valores elevados de dureza e tenacidade à fratura, boa resistência química e baixa condutividade térmica (DAGUANO et al., 2006).

3.2.1.2.1 Zircônia na Odontologia

Devido às propriedades, físicas, mecânicas e estéticas da zircônia, com eficiência comprovada na área industrial, o óxido de zircônia tem emergido na indústria dental. A Zircônia é utilizada em próteses dentárias (Figura 05) por ser um material extremamente resistente e confiável, podendo ser utilizada também em próteses sobre implantes para melhorar o aspecto estético. Além disso, a zircônia também leva vantagem sobre os metais, sendo altamente biocompatível, o que significa que ele é aceito pelos tecidos sem qualquer reação imunológica e não sofre oxidação ou corrosão nos fluidos bucais (SUTTOR, 2004).

Figura 05 - Prótese dentária de zircônia



Fonte: Adaptado de Suttor, (2004).

A Zircônia é resistente aos ácidos e isenta de poros, com isso impede a absorção de substâncias nocivas, prevenindo as inflamações da gengiva ao redor dos dentes (periodontite) e implantes (peri-implantite) permitindo uma limpeza rápida e fácil das próteses (SUTTOR, 2004).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa será realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO, (Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais), e no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e estruturas Ativas - LaMMEA (Departamento de Engenharia Mecânica), ambos localizados na Universidade Federal de Campina Grande/ UFCG.

4.1 Materiais

- Zircônia em pó;
- Hidroxiapatita em pó.

4.2 Métodos

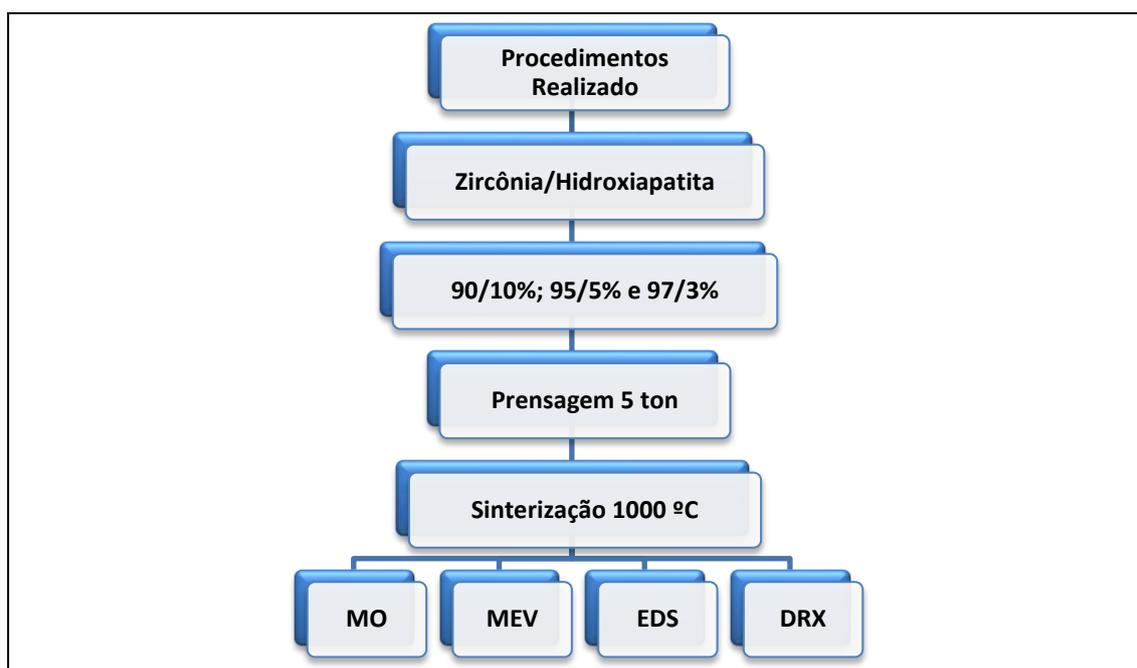
Foram preparados pós de Zircônia/Hidroxiapatita nas proporções de 90/10%, 95/5% e 97/3% (m/m) por homogeneização dos pós cerâmicos em almofariz e posterior prensagem a frio com 5 ton, as prensagens foram realizadas 3 vezes intercaladas por intervalos de 30 seg configurando blocos cilindros com aproximadamente 5 cm de altura por 5 cm de raio.

Os blocos cerâmicos obtidos foram sinterizados em forno mufla 1000 °C por 2 h para conformação estrutural dos mesmos. O valor de temperatura de 1000 °C está relacionado a baixa temperatura de degradação térmica da hidroxiapatita (se comparada com a da zircônia), Hench, Wilson (1993) atualizado por Gomide (2005) observou que temperaturas próximas a 1200 °C iniciavam processos de degradação na hidroxiapatita, o que não é interessante para este trabalho, sendo assim foi fixada temperatura de 1000 °C para este trabalho.

4.2.1 Caracterizações

Os blocos cerâmicos obtidos em todas as concentrações foram caracterizados por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) e Difração de Raios X (DRX) (Figura 06)

Figura 06 – Metodologia desenvolvida neste trabalho.



Fonte – Próprio autor.

4.2.1.1 Microscopia Ótica (MO)

A caracterização por microscopia ótica foi realizada em um Microscópio Óptico HIROX, com resolução máxima de 3500X, por luz transmitida, acoplado a uma estação de Captura e Análise de Imagens com Software especializado.

4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise de MEV foi utilizado microscópio eletrônico de varredura de bancada, modelo TM-1000, marca Hitachi, com aumento de 5000x, profundidade de foco de 1 mm, resolução de 30 nm, 15KV, baixo vácuo e pressão variada (1 a 270 Pa), sem recobrimento metálico, mesmo em amostras não condutoras.

4.2.1.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS)

As análises por espectroscopia por energia dispersiva de raios X foram realizadas no equipamento TM-1000, marca Hitachi, acoplado ao MEV TM-1000, marca Hitachi. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada aos elétrons da amostra, como os elétrons de um determinado átomo

possuem energias distintas, é possível determinar quais elementos químicos estão presentes na amostra.

4.2.1.4 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre (1,5418 Å), tensão de 40 kV e corrente 30 mA. Os blocos serão examinadas em um intervalo de 2θ entre 1,5 e 30,0 graus a uma velocidade de 1°/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

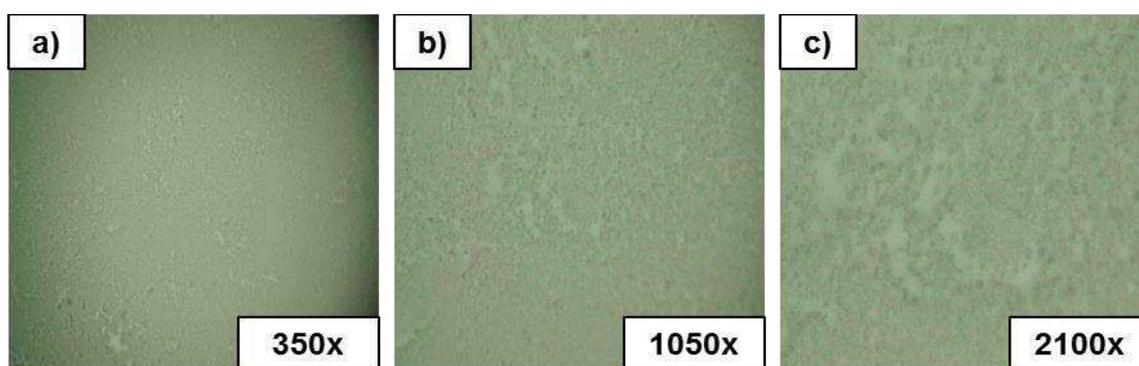
5.1 Microscopia Óptica (MO)

Para uma caracterização por aspecto visual da superfície dos blocos obtidos neste trabalho foram realizadas análises de MO.

As Figuras 07, 08 e 09 (a, b e c) apresentam as microscopias dos blocos de Zircônia/10% Hidroxiapatita, Zircônia/5% Hidroxiapatita e Zircônia/3% Hidroxiapatita respectivamente.

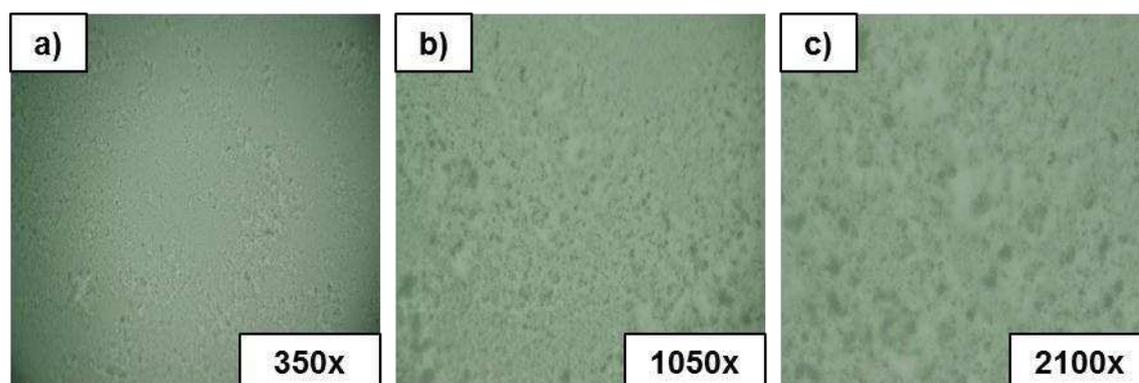
Observam-se perfis semelhantes de superfície para todos os blocos obtidos neste trabalho, onde a superfície apresenta-se levemente rugosa, rugosidade esta formada por pequenos poros distribuídas por toda a superfície da amostra. Não foi verificada diferença entre as morfologias pela análise de MO.

Figura 07 – Microscopia Óptica para o bloco de Zircônia/10% Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 350x; b) 1050x e c) 2100x.



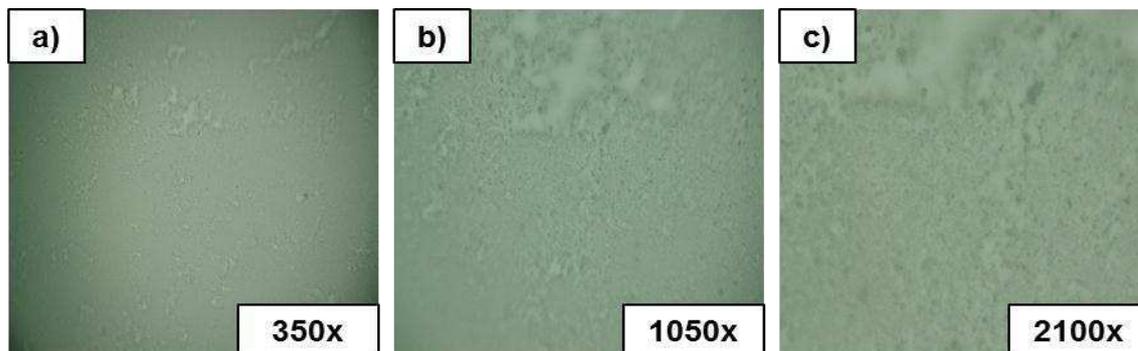
Fonte – Próprio autor.

Figura 08 – Microscopia Óptica para o bloco de Zircônia/5% Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 350x; b) 1050x e c) 2100x.



Fonte – Próprio autor.

Figura 09 – Microscopia Óptica para o bloco de Zircônia/3% Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 350x; b) 1050x e c) 2100x.



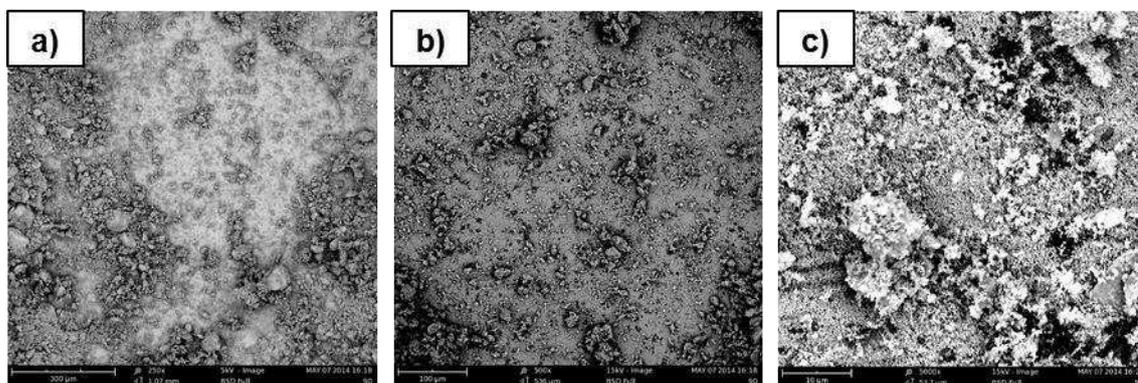
Fonte – Próprio autor.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com intuito de avaliar a morfologia dos blocos prensados e sinterizados a análise por MEV foi realizada.

Observa-se na Figura 10 as micrografias para o bloco Zircônia/10% Hidroxiapatita. Nota-se que mesmo com o processo de prensagem a amostra apresenta microsporos em sua superfície evidenciados na micrografia da Figura 10 (c), o que corrobora com os resultados apresentados por Gomide (2005), onde, para blocos de zircônia/hidroxiapatita, a superfície apresentava poros distribuídos, conseguindo apenas reduzir essa incidência de poros com a adição de titânio ao meio. Partículas aparentemente não aderidas a superfície do bloco também podem ser observados na Figura 10.

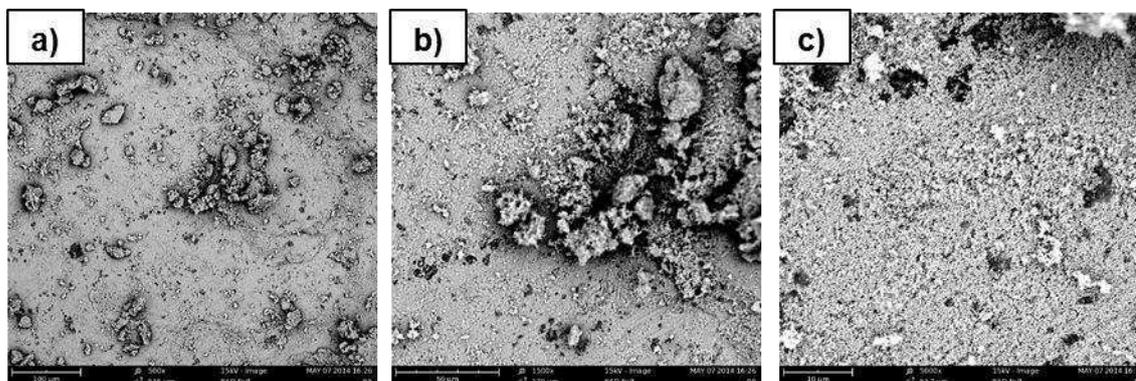
Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o bloco de Zircônia/10% Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 250x; b) 500x e c) 5000x.



Fonte – Próprio autor.

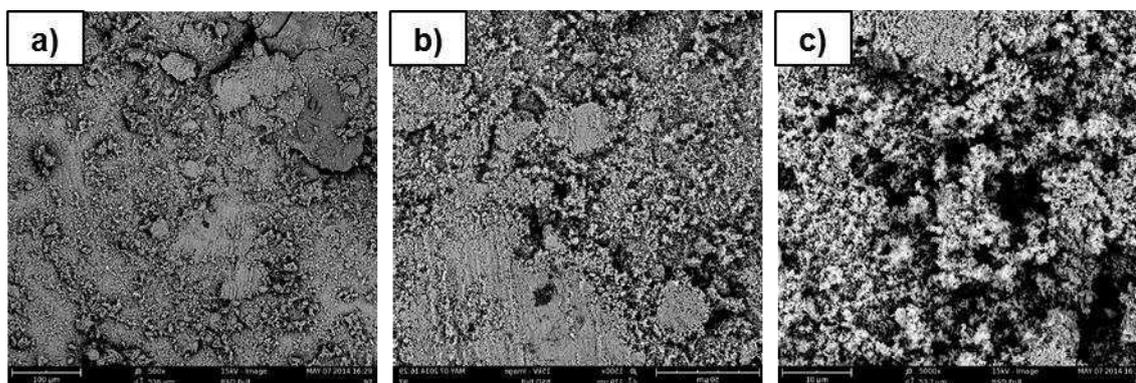
Nas Figuras 11 e 12 estão apresentadas as micrografias para os blocos de Zircônia/5% Hidroxiapatita e Zircônia/3% Hidroxiapatita respectivamente.

Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o bloco de Zircônia/5% Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 250x; b) 500x e c) 5000x.



Fonte – Próprio autor.

Figura 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura para o bloco de Zircônia/3% Hidroxiapatita obtidos pelo processo de prensagem e sinterização, nos aumentos de a) 250x; b) 500x e c) 5000x.



Fonte – Próprio autor.

Não observa-se modificação entre as estruturas apresentadas pelos blocos de Zircônia/10% Hidroxiapatita e Zircônia/5% Hidroxiapatita, onde são observadas as mesmas microporosidades e aparentes partículas soltas na superfície, entretanto percebe-se que as micrografias para o bloco Zircônia/3% Hidroxiapatita apresentam poros de dimensão superiores quando relacionados aos presentes nos blocos com concentração de 10 e 5% de hidroxiapatita, este perfil de poros também foi observado por Gomide (2005) e Hench, Wilson (1993), onde relataram a dificuldade em obter blocos compactos de zircônia partindo de seu pó, concluindo que a adição de outra cerâmica, como a hidroxiapatita, auxiliaria na amenização desta

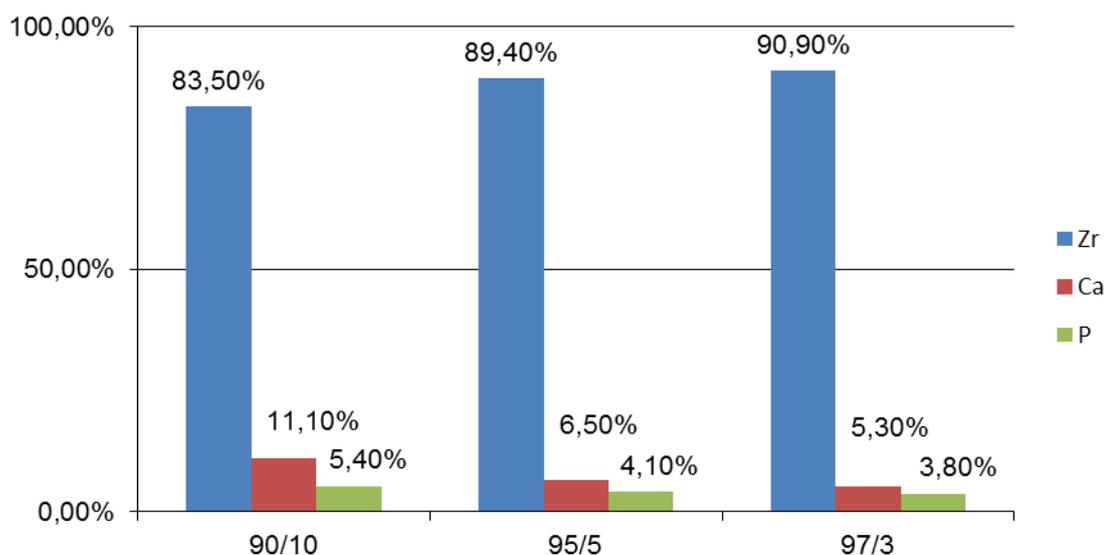
porosidade, fato este que pode ser observado nas micrografias apresentadas neste trabalho, onde percebe-se a influência da concentração de hidroxiapatita na porosidade dos blocos finais.

5.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Com interesse de quantificar os percentuais de cada elemento presente nos blocos sintetizados foi realizada a análise por EDS.

A Figura 13 apresenta os resultados da análise de EDS para todos os blocos sintetizados neste trabalho. Nenhum material considerado contaminante foi identificado pela análise de EDS indicando a pureza do material. Para verificar possível degradação da hidroxiapatita pelo processo de sinterização foi avaliada a razão Ca/P, onde obteve-se um valor de aproximadamente 1,67 Ca/P indicando que o fosfato de cálcio utilizado neste trabalho não sofreu alteração pelo processo de sinterização não ocasionando degradação do material e mantendo-se a fase hidroxiapatita.

Figura 13 – Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) dos blocos sintetizados neste trabalho indicados por: Zircônia/10%Hidroxiapatita (90/10), Zircônia/5%Hidroxiapatita (95/5) e Zircônia/3%Hidroxiapatita (97/3).

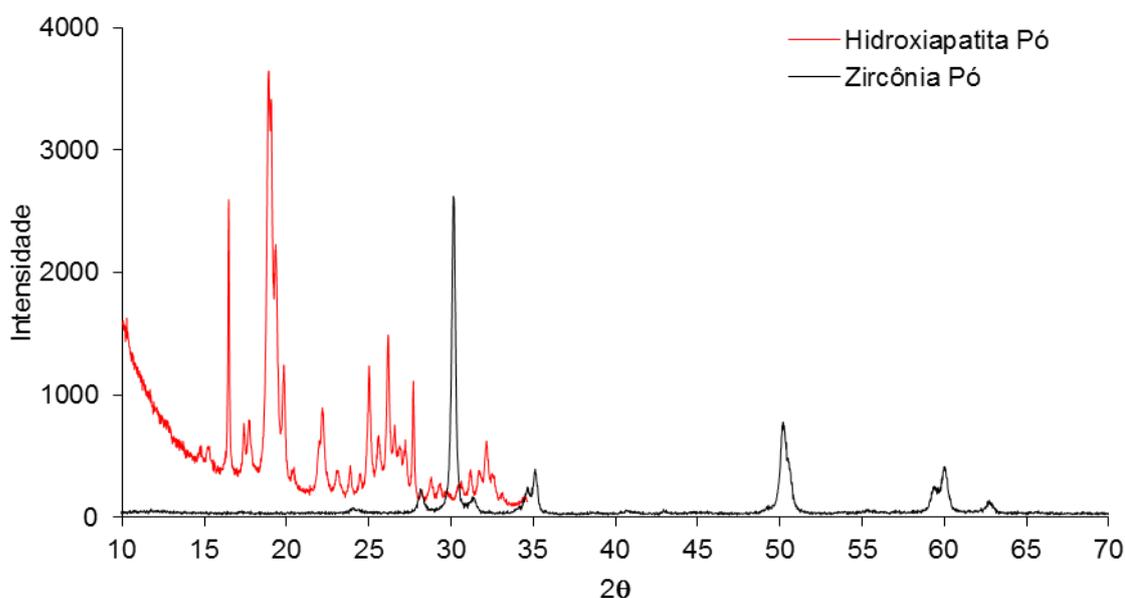


Fonte – Próprio autor.

5.4 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 14 estão apresentados os espectros de DRX da zircônia em pó e da hidroxiapatita em pó, utilizadas neste trabalho para confecção dos blocos Zircônia/Hidroxiapatita.

Figura 14 – Difração de Raios X para a zircônia em pó e hidroxiapatita em pó utilizadas para confecção dos blocos Zircônia/Hidroxiapatita.



Fonte – Próprio autor.

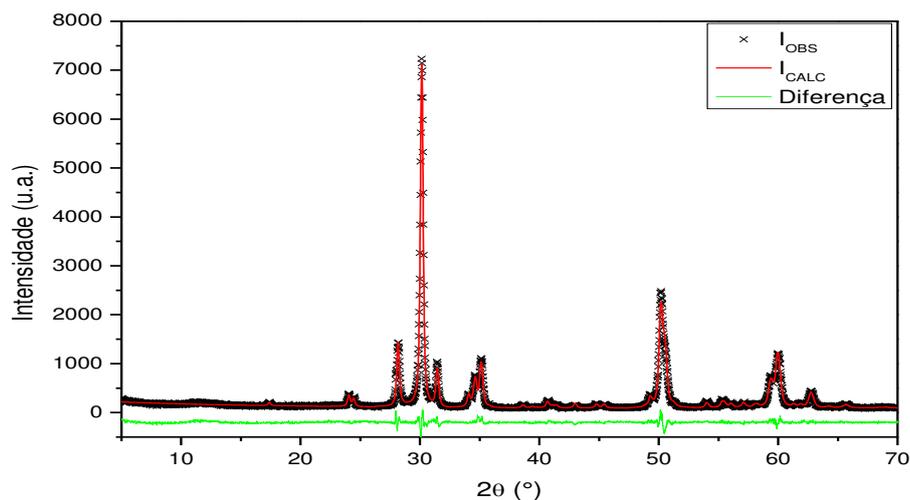
Por a zircônia apresentar três fases (monoclínica, cúbica e tetragonal), sendo a que apresenta maior interesse para aplicação em odontologia a fase tetragonal por exibir excelentes propriedades mecânicas, sendo estas, valores elevados de dureza e tenacidade à fratura, boa resistência química e baixa condutividade térmica, achou-se necessário identificar e quantificar estas fases (YASHIMA, et al, 1994; DAGUANO et al., 2006).

Foi utilizado o método desenvolvido por Hugo Rietveld, que aplicado a difração de raios X de policristais possibilita extrair informações sobre os parâmetros estruturais denominados globais e específicos de uma ou mais fases presentes no material (YOUNG, 1993).

Na Figura 15 observa-se o gráfico padrão de difração de raios X, o padrão de DRX calculado pelo método de refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) e a diferença entre os dois. Para plotar o gráfico com o padrão de refinamento pelo

método de Rietveld, foi utilizado os softwares DBWS-Tools (BLEICHER, SASAKI, PAIVA-SATOS, 2000) e DBWS (YOUNG, et al. 1995).

Figura 15 – I_{OBS} : Gráfico padrão de difração de raios X, I_{CALC} : Gráfico padrão de difração de raios X calculado pelo método de refinamento de Rietveld, Diferença: Diferença entre os valores do gráfico padrão de DRX e do padrão calculado por Rietveld.



Fonte – Próprio autor.

Os resultados obtidos a partir do refinamento estão dispostos na Tabela 01.

Tabela 01 – Resultados obtidos a partir pelo refinamento pelo método de Rietveld.

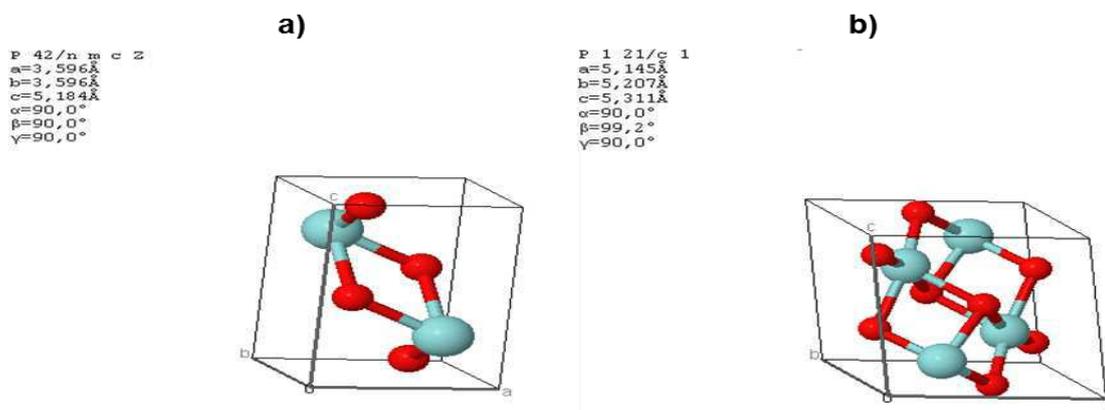
	Zr _{0,9} Y _{0,1} O ₂	ZrO ₂
<i>Sistema Cristalino</i>	Tetragonal	Monoclínico
<i>Grupo Espacial</i>	P42/nmc	P21/c
<i>a [Å]</i>	3.60925(9)	5.1530(3)
<i>b [Å]</i>	3.60925(9)	5.1934(3)
<i>c [Å]</i>	5.1690(2)	5.3218(3)
<i>α [°]</i>	90	90
<i>β [°]</i>	90	99.26
<i>γ [°]</i>	90	90
<i>Volume [Å³]</i>	67.335(7)	140.56(3)
<i>Tamanho [nm]</i>	30(7)	44(4)
<i>Percentual de Fase Cristalina</i>	71.22	28.78

Fonte – Próprio autor.

Nota-se a predominância da fase tetragonal (Zr_{0,9}Y_{0,1}O₂ tetragonal 71,22% e ZrO₂ monoclínico 28,78%) na zircônia estudada, fato diretamente ligada a presença do estabilizante ítrio, o qual permite a prevalência desta fase em temperatura ambiente. Os resultados obtidos para o refinamento da zircônia corroboram com os

observados por Yashima e colaboradores (1994) e Boysen, Frey e Vogt (1991), resultados estes apresentados na Figura 16.

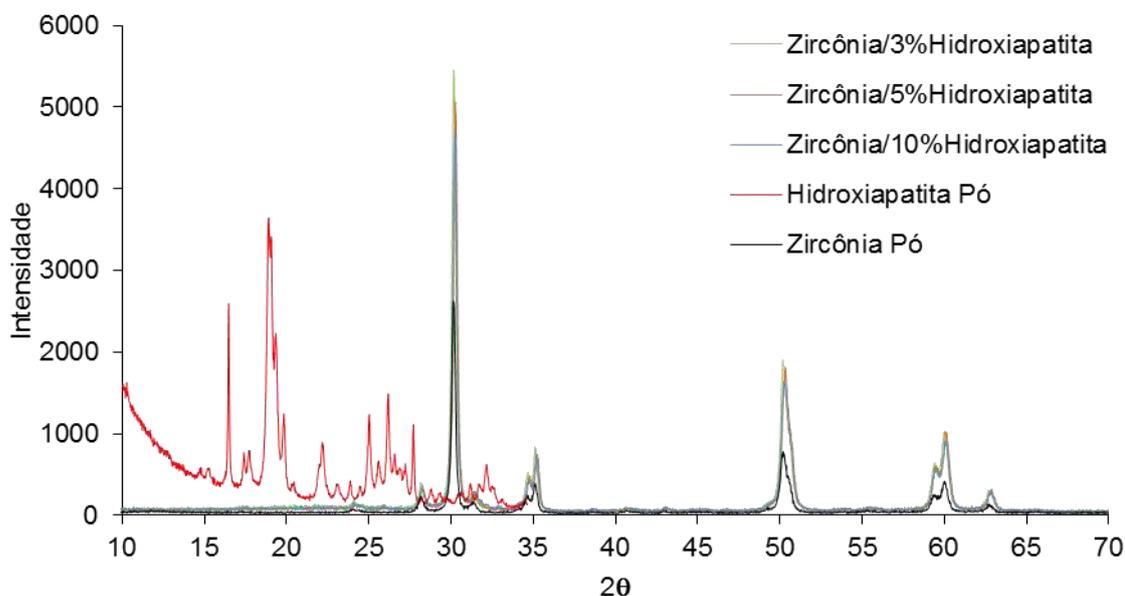
Figura 16 – Estruturas e coordenadas cristalográficas para zircônia obtidas por a) Yashima e colaboradores (1994) e b) Boysen, Frey e Vogt (1991).



Fonte – Adaptado de Yashima e colaboradores (1994) e Boysen, Frey e Vogt (1991).

Com interesse de avaliar o perfil cristalino dos blocos sinterizados, foram realizadas análises de DRX para todas as proporções, os resultados das análises estão dispostos na Figura 17 em conjunto com os padrões de zircônia e hidroxiapatita.

Figura 17 – Difração de Raios X da zircônia em pó, hidroxiapatita em pó utilizadas para confecção dos blocos Zircônia/Hidroxiapatita e de todos os blocos sintetizados neste trabalho.



Fonte – Próprio autor.

Observa-se na Figura 17 que a adição de hidroxiapatita provocou diminuição da cristalinidade dos blocos obtidos neste trabalho após o processo de prensagem e sinterização, esta diminuição pode ser verificada ao pico em $2\theta=30^\circ$ que apresenta diminuição de intensidade com aumento da concentração de hidroxiapatita, entretanto, como observado pela MEV (Figura 10 (c), 11 (c) e 12 (c)), a adição de hidroxiapatita a zircônia provoca diminuição da quantidade de poros, o que indica uma maior compactação e conseqüentemente maior cristalinidade do compósito.

6 CONCLUSÃO

Pela análise da morfologia pode-se verificar uma tendência à diminuição do tamanho dos poros da superfície dos blocos Zircônia/Hidroxiapatita pelo aumento da proporção de hidroxiapatita, a diminuição da porosidade da superfície dos biomateriais pode dificultar a formação de biofilmes impedindo a intensificação de processos inflamatórios e até mesmo a rejeição da prótese. A análise química revelou que o processo de sinterização não ocasionou degradação do fosfato de cálcio, mantendo-se presente no bloco a fase hidroxiapatita, o que aumenta o potencial dos blocos como ósseos indutores. O refinamento do DRX da zircônia apresentou predominância da fase tetragonal, comprovando a estabilização por ítrio e garantindo excelentes propriedades mecânicas aos compósitos. A adição da hidroxiapatita provou diminuição da cristalinidade dos blocos finais, entretanto pela sua capacidade de compactação observada pela MEV, possibilitou a organização dos blocos de forma que, pelo processo de prensagem e sinterização, foram produzidos blocos com cristalinidade superior a dos componentes na forma de pó.

Conclui-se, baseado no exposto que é possível obter blocos Zircônia/Hidroxiapatita, controlando suas características morfológicas e cristalinas pela adição de hidroxiapatita, com potencial para ser aplicado como biomaterial.

REFERÊNCIAS

- ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S.A.; DIAS, K.G.C. Zircônia na odontologia restauradora. *Revista Brasileira de Odontologia*. v, 68. n, 1. p, 49-53. Rio de Janeiro, 2011.
- ANUSAVICE, K. L. *Philip's Materiais Dentários*, 11 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 764, 2005.
- BAEHR, G., DAY, J., DIESKOW, L., FAULISE, D., OVEROCKER, E., SCHWAN, J. J.; *Ceramics – Windows To The Future*; Materials Science and Technology, 1995.
- BLEICHER, L., J.M. SASAKI, C.O. PAIVA-SANTOS, J. *Appl. Cryst.* 33, 1189, 2000.
- BOYSEN, H., FREY, F., VOGT, T., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, 47, 881, .1991.
- CORREIA, A. R. M.; FERNANDES, J. C. A; CARDOSO, J. A. P.; SILVA, C. F. C. CAD-CAM: a informática a serviço da prótese fixa. *Revista de Odontologia da UNESP*. v, 35. n, 2. p, 183-89. 2006.
- DAGUANO, J. K. M. F.; TEIXEIRA, L. H. P.; SANTOS, C.; KOIZUMI, M. H.; ELIAS, C. N. O Compósito $ZrO_2-Al_2O_3$ para Aplicação como Implante Odontológico. *Revista Matéria*, v. 11, n. 4, p. 455 – 462, 2006.
- DE AZA, A.H., CHEVALIER, J., FANTOZZI, G. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials*, v. 23, n. 3, p. 937-45, Fev. 2002.
- GOMIDE, V. S. Desenvolvimento e caracterização mecânica de compósitos hidroxiapatita-zircônia, hidroxiapatita-alumina e hidroxiapatita-titânia para fins biomédicos, São Paulo, 2005.
- HENCH, L'L; WILSON, J, "Introduction to bioceramics", Singapore; Word Scientific Publicshing Co. Ptr. Ltd, p. 1-15, 1993.
- JOHNS, H. L., Tetragonally stabilized zirconia ceramic, US Patent 4.035.191, 1977.
- KRIEGER, S. *Biocerâmica*. Universidade de São Paulo. 2003.
- LACERDA, K. A.; LAMEIRAS, F. S.; SILVA, V. V.; *Revista Escola Minas*, 59, 217, 2006.
- LEITÃO, F. Obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria com diferentes teores de sílica. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais. São Paulo, 2002.
- PEREIRA, C. Caracterização mecânica de cerâmicas à base de ZrO_2 (3% Y_2O_3) nano e micropartículas. Dissertação submetida ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília como parte dos

requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica. Brasília, 2009.

PICONI C, MACCAURO G. Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*, nº 20, p. 1–25, 1999.

RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., LEMONS, J. E., *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, London: Academic Press, p. 864, 1996.

RIETVELD, H. M., *J. Appl. Crystal.*, 2, 61-65, 1969.

SANTOS C. A. X.; HAYAKAWA, M.; BRESSIANI, J. C.; Estudo do compósito 3Y-TZP/Si₂ N₂O - Microestrutura e propriedades. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis-SC, 2002.

SANTOS, C.; ELIAS, C, N. Comparação das propriedades e biocompatibilidade de blocos de zircônia nacionais e importados para uso em prótese dentárias. *Revista Brasileira de Implantodontia*. v, 3. n, 3. p, 13-16. 2007.

SASTRE, R., de AZA, S., SAN ROMÁN, J., *Biomateriales*, Florencia: Faenza Editrice Iberica S.L., p. 522, 2004.

STEVENS, R. In *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*. Ed. S. J. Schneider, Jr., ASM International, Vol. 4, p. 775, EUA 1991.

PARK, S.A.; LEE, S. H.; KIM, W. D. Fabrication of porous polycaprolactone/hydroxyapatite (PCL/HA) blend scaffolds using a 3D plotting system for bone tissue engineering. *Bioprocess Biosyst Eng*, v. 34, p.505–513, 2004.

SUTTOR D. Lava zirconia crowns and bridges. *Int J Comput Dent* 2004; 7(1):67-76.
REC, R., BA Bryan-Frankson: Is there Still a Role for Pulsed Electromagnetic Field in the Treatmet of Delayed Unions and Nonunions. *The Internet Journal of Orthopedic Surgery*. Vol 10, nº1, 2004.

TADOKORO, S. K., E. N. S. MUCCILLO, *Cerâmica*, 46, 230, 2000.

YASHIMA, M., SASAKI, S., KAKIHANA, M., YAMAGUCHI, Y., ARASHI, H., YOSHIMURA, M., *Acta Crystallogr.*, Sec. B: Structural Science, 50, 663, 1994.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. [S.l.]: Oxford Science Publications, 1993.

YOUNG, R.A., A. SAKTHIVEL, T.S. MOSS, C.O.J. PAIVA-SANTOS, *Appl. Crystallogr.* 28 366, 1995.