



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



EDUARDO MARISCAL MUÑOZ

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO MECÂNICO E DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA
SOBRE A MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES ÓPTICAS E MECÂNICAS DA
ZIRCÔNIA MONOLÍTICA INDICADA PARA PRÓTESES SEM COBERTURA DE
PORCELANA.**

Araraquara

2017



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



EDUARDO MARISCAL MUÑOZ

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO MECÂNICO E DEGRADAÇÃO
HIDROTERMICA SOBRE A MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES OPTICAS
E MECÂNICAS DA ZIRCÔNIA MONOLÍTICA INDICADA PARA PRÓTESES
SEM COBERTURA DE PORCELANA.**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Reabilitação Oral Área de Prótese, da Faculdade de Odontologia de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista para título de Doutor em Reabilitação Oral.

Orientador: Prof. Dr. Gelson Luis Adabo.

Araraquara.

2017

Mariscal Muñoz, Eduardo

Efeito do envelhecimento mecânico e degradação hidrotérmica sobre a microestrutura, propriedades ópticas e mecânicas da zircônia monolítica indicada para próteses sem cobertura de porcelana / Eduardo Mariscal Muñoz.-- Araraquara: [s.n.], 2017
68 f. ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Prótese) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia

Orientador: Prof. Dr. Gelson Luis Adabo

1. Zircônio 2. Envelhecimento 3. Resistência de materiais.
4. Difração de raios X 5. Fenômenos ópticos 6. Desgaste de restauração dentária I. Título

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Ana Cristina Jorge, CRB-8/5036

Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da Faculdade de Odontologia de Araraquara / UNESP

EDUARDO MARISCAL MUÑOZ

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO MECÂNICO E DEGRADAÇÃO
HIDROTERMICA SOBRE A MICROESTRUTURA,
PROPRIEDADES OPTICAS E MECÂNICAS DA ZIRCÔNIA
MONOLÍTICA INDICADA PARA PRÓTESES SEM COBERTURA
DE PORCELANA.**

Comissão julgadora

Banca para obtenção de grau de doutor

Presidente e orientador. Prof. Dr. Gelson Luís Adabo

2º Examinador. Profa. Dra. Renata Garcia Fonseca

3º Examinador. Prof. Dr. Pedro Cesar Garcia de Oliveira

4º Examinador. Prof. Dr. João Neudenir Ariolli Filho

5º Examinador. Profa. Dra. Regina Guenka Palma-Dibb

Araraquara, 13 de março de 2017.

(13 de março de 2017)

DADOS CURRICULARES

EDUARDO MARISCAL MUÑOZ

NASCIMENTO

22 de maio de 1986 – Guadalajara – Jalisco – México

FILIAÇÃO

Maria de Jesus Muñoz Gonzalez e Eduardo Mariscal Ibarra.

2005/2010

Curso de graduação – Faculdade de Odontologia, Universidad de Guadalajara – UdeG.

2011/2013

Mestrado em Reabilitação Oral – Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista – UNESP.

2014/2016

Especialização em implantodontia – Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista – UNESP.

2014/2016

Doutorado em Reabilitação Oral – Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista – UNESP.

Este trabalho está dedicado aos meus pais, **Ana Rosa** (*in memoriam*) e **Eduardo** por serem um exemplo a seguir.

Dedico esse trabalho para vocês.

Agradeço primeiramente a **Deus**

A meu orientador o **Professor Gelson**.

Pessoa à que devo muito, primeiramente por ter me recebido, pela paciência na sua orientação e principalmente por ter compartilhado os conhecimentos que o senhor acumulou através dos anos, e que hoje em dia lhe fazem um dos pilares do departamento. Por ter depositado sua confiança em mim para realizar esse trabalho, estarei sempre em dívida com o Sr.

A Kátia

Você foi a pessoa que sempre esteve comigo nos momentos decisivos e alegrou-se junto comigo pelos meus triunfos. Durante o desenvolvimento desse trabalho você me deu seu suporte sem pedir nada em troca, uma boa parte desse trabalho lhe pertence. Lhe-encontrar no meu caminho foi uma das melhores coisas que já aconteceram comigo!

À Fundação de amparo à pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP)

Pela ajuda econômica prestada durante o desenvolvimento desse trabalho em forma de auxílio regular à pesquisa (**2013/21235-6**) e de bolsa de doutorado (**2013/22539-9**).

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Pela ajuda econômica prestada durante os primeiros meses em forma de bolsa de doutorado.

À Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP

Simplemente minha segunda casa, pela oportunidade de realizar meus cursos de Pós-Graduação nesta Instituição

À Dra. Selma Gutierrez Antonio

Pela indispensável ajuda nas análises cristalográficas.

**À Profa. Dra. Juliana Jendiroba Faraoni e à Profa. Dra. Regina Guenka
Palma-Dibb**

Pela valiosa assistência no uso do microscópio confocal.

Ao Mtro. Diego Tita

Que assistiu nas análises de microscópio eletrônico de varredura.

Ao Lucas

Que auxiliou na utilização das máquinas para os ensaios mecânicos.

Aos professores da disciplina de Materiais Odontológicos Carlos Alberto dos Santos Cruz, Gelson Luis Adabo, Luis Geraldo Vaz e Renata Garcia Fonseca; pela amizade e considerações sempre pertinentes.

A TODOS os professores do departamento de materiais odontológicos e prótese da faculdade de odontologia de Araraquara.

Por contribuir enormemente na minha formação.

A **TODOS** os funcionários da faculdade de odontologia de Araraquara, especialmente a **Alexandre e Cristiano** e ao **peçoal da biblioteca** pela ajuda dada em todo momento.

A todas as pessoas que de forma direta ou indireta participaram e contribuíram tanto para minha formação pessoal e profissional.

Vocês terão meu eterno agradecimento!

“Sou das que pensam que a ciência tem uma grande beleza. Um científico no seu laboratório não é apenas um técnico, é também uma criança posta ante fenômenos naturais que lhe impressionam como num conto de fadas”

Marie Curie.

“Acho tão difícil compreender ao científico que não reconhece a presença de uma racionalidade superior detrás da existência do universo, assim como compreender ao teólogo que quisera negar os avanços da ciência”

Wernher von Braun.

“O científico não tem como objetivo um resultado imediato. Ele não espera que as suas ideias sejam facilmente aceitas. Seu dever é sentar as bases para aqueles que estão por vir, e assinalar o caminho”

Nikola Tesla.

Mariscal Muñoz E. Efeito do envelhecimento mecânico e degradação hidrotérmica sobre a microestrutura, propriedades ópticas e mecânicas da zircônia monolítica indicada para próteses sem cobertura de porcelana [Tese de Doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2017.

RESUMO

A zircônia monolítica (com maior translucidez) dispensa a cobertura de porcelana, mas existem dúvidas quanto a seu comportamento frente degradação a baixa temperatura (LTD) devido à exposição direta em meio úmido e estresse mecânico. Este estudo avaliou os efeitos do envelhecimento artificial sobre a microestrutura, a resistência à flexão, as propriedades ópticas, a resistência à fadiga e ao desgaste de duas zircônias monolíticas: sendo uma para dentes posteriores (*Prettau Zirkonzahn – ZrP*), e a outra para anteriores (*Prettau Anterior Zirkonzahn – ZrA*) e uma zircônia para infraestrutura (*Zirkon Transluzent – Zirkonzahn- Zrl*). Espécimes com 12 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura foram submetidos aos seguintes envelhecimentos artificiais: ciclagem mecânica (M); envelhecimento hidrotérmico (H); associação entre ciclagem mecânica e envelhecimento hidrotérmico (M+H); e sem tratamento (controle). A microestrutura, morfologia superficial e tamanho de grãos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV); a rugosidade (S_a) por microscopia confocal a laser e a composição das fases cristalinas por difração de raios-X (DRX). As propriedades ópticas de refletância média, opacidade (%), parâmetro de translucidez e a soma de dispersão de luz (%) foram calculadas desde medições de luz refletida nos comprimentos de onda de 400 – 740 nm. A caracterização mecânica foi composta por ensaios de resistência à flexão biaxial e limite de fadiga, e resistência ao desgaste por compressão com deslizamento comparando ZrP, ZrA e porcelana de cobertura (VM9, VITA). As zircônias apresentaram diferentes tamanhos de grãos ($Zrl < ZrP < ZrA$) e alterações superficiais. A rugosidade não foi alterada pelos tratamentos. Em Zrl, a fase tetragonal diminuiu após os tratamentos H e M+H e aumentaram as fases cúbica e monoclinica. Na ZrP, os tratamentos H e M+H diminuíram a fase tetragonal do material, já a monoclinica e cubica aumentaram. Na ZrA a fase monoclinica não ocorreu após qualquer tratamento. As propriedades ópticas foram parcialmente afetadas pelos envelhecimentos. A refletância media foi reduzida após o tratamento M+H nos três materiais, o tratamento M diminuiu a refletância apenas de ZrA. A opacidade aumentou em ZrP e ZrA somente após os tratamentos M e M+H. A translucidez diminuiu em ZrP e ZrA após os tratamentos M e M+H. A soma de absorção e dispersão diminuiu para ZrP após a M+H e ZrA após M e M+H. A resistência a flexão biaxial foi maior para Zrl e ZrP, enquanto ZrA foi afetada após os tratamentos M e M+H. A resistência a fadiga aumentou em Zrl após o tratamento H, enquanto em ZrP aumentou após tratamentos H e M. ZrA não foi susceptível a nenhum dos tratamentos. Os materiais mostraram dessemelhante resistência ao desgaste (porcelana > ZrA > ZrP). Em conclusão, o conjunto dos testes revelam que ZrA não foi susceptível ao tratamento H que simula LTD, mas foi menos resistente que Zrl e ZrP recomendando cautela na sua indicação.

Palavras chave: Zircônio. Envelhecimento. Resistência de materiais. Difração de raios X. Fenômenos ópticos. Desgaste de restauração dentária.

Mariscal Muñoz E. Effects of mechanical and hydrothermal degradation on the microstructure, optical and mechanical properties of high translucency zirconia for monolithic restorations [Tese de Doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2017.

ABSTRACT

Porcelain veneer covering is not necessary for monolithic high translucency zirconia, and given its direct exposition to humidity and mechanic stress, there exists some concern about its behavior against low temperature degradation (LTD). This study evaluated the effects of artificially induced aging on microstructure, flexure resistance, optical properties and fatigue and wear resistance, of two monolithic zirconias, one for anterior teeth restorations (*Prettau Anterior* Zirkonzahn – ZrA), one for posterior teeth (*Prettau* Zirkonzahn – ZrP) and another for core fabrication (*Zirkon Transluzent* – Zirkonzahn- ZrI). Specimens with 12 mm of diameter and 1.2 mm of thickness were submitted to one of the following artificial aging methods; mechanical cycling (M), hydrothermal (H), mechanical cycling and hydrothermal combination (M+H) and no treatment (controle). Superficial morphology, microstructure and grain size were assessed by SEM analysis, changes in roughness (S_a) were measured by laser confocal microscopy and crystalline phase content was quantified by X-ray diffraction (XRD). Optical properties of mean reflectance, opacity (%), translucency parameter and scattering/absorption sum (%) were obtained since reflected light measurement from 400 - 700 nm wavelength. Mechanical characterization was made by biaxial flexure assay and staircase approach fatigue test. Wear resistance was assessed in ZrP, ZrA through a compression/sliding assay comparing to veneering porcelain (VITA VM9). Zirconias showed different grain size ($ZrI < ZrP < ZrA$) and surface alterations. Aging treatments did not promote alterations in roughness. ZrI tetragonal phase decreased after H and M+H treatments and cubic and monoclinic phases augmented. H and M+H treatments diminished ZrP tetragonal phase and cubic and monoclinic phases increased. In ZrA, monoclinic phase did not appear in any condition. Optical properties were partially affected by aging. Mean reflectance decreased after M+H treatment for the three materials, and M treatment decreased only ZrA reflectance. Opacity in ZrP and ZrA augmented only after M and M+H treatments. Translucency decreased in ZrP and ZrA after M and M+H treatments. Scattering absorption sum diminished for ZrP after M+H and in ZrA when M and M+H were applied. Biaxial flexure resistance was higher in ZrI and ZrP, while in ZrA, this property was affected only by M and M+H. Fatigue resistance augmented in ZrI after H treatment and ZrP after H and M treatments. ZrA fatigue resistance was not susceptible to any treatment. Materials showed different wear resistance capacity (porcelain > ZrA > ZrP). In conclusion, our tests revealed that ZrA was not susceptible to LTD, however were less resistant than ZrI and ZrP suggesting precaution in its indication.

Keywords: Zirconium. Aging. Material resistance. X-Ray diffraction. Optical phenomena. Dental restoration wear.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Zircônia Tetragonal Estabilizada por Ítria como Biomaterial	17
2.2 Zircônia na Odontologia	20
2.3 Zircônia com Maior Translucidez	25
3 PROPOSIÇÃO	29
4 MATERIAL E METODO.....	30
4.1 Preparação dos Espécimes	31
4.2 Envelhecimento por Ciclagem Mecânica	34
4.3 Envelhecimento Hidrotérmico	35
4.4 Envelhecimento Hidrotérmico Adicional à Ciclagem Mecânica	35
4.5 Caracterização Superficial dos Espécimes.....	35
4.6 Análise das Propriedades Ópticas.....	36
4.7 Ensaio de Resistência à Flexão Biaxial	36
4.8 Limite de Fadiga	37
4.9 Ensaio de Desgaste	38
4.10 Análise Estatístico	38
5 RESULTADO	40
5.1 Caraterização Superficial	40
5.1.1 Análise por difração de raios-X (DrX)	40
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura	42
5.1.3 Microscopia confocal a laser	46
5.2 Mudanças nas Propriedades Ópticas	46
5.3 Resistência à Flexão Biaxial	52
5.4 Limite de Fadiga.....	53
5.5 Ensaio de Desgaste	57
6 DISCUSSÃO	60
7 CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A zircônia tetragonal estabilizada por óxido de ítrio (Y-TZP) é cada vez mais indicada para confecção de diversos tipos de próteses dentais especialmente devido a sua resistência intrínseca. Porém, devido à natureza anisotrópica dos cristais de Y-TZP, em geral, o material caracteriza-se por uma coloração branca e opaca o que impossibilita seu uso sem cobertura de porcelana em aplicações estéticas na odontologia. O principal problema das próteses com infraestrutura em zircônia é a desunião e/ou lascamento da porcelana, o material estético que a recobre⁶⁷. Nos últimos anos, foram introduzidas zircônias que dispensam o uso da porcelana de cobertura devido a sua melhorada translucidez, de forma que permite a confecção de peças protéticas “monolíticas” em casos selecionados. Porém, os relatos de casos de falhas catastróficas em próteses ortopédicas de Y-TZP sob função, atribuídas à presença de água, põe em atenção o uso destas zircônias monolíticas (sem cobertura de porcelana) expostas diretamente ao meio bucal, que reúne umidade, temperatura e estresse mecânico.

O óxido de zircônio pode ser encontrado em três diferentes estruturas cristalinas: monoclinica (*m*), tetragonal (*t*) e cúbica (*c*). A mudança entre cada fase cristalina depende da temperatura na qual o material encontra-se: em temperatura ambiente, sua estrutura é monoclinica - estável até 1170° C; a partir desta temperatura se apresenta sob a forma tetragonal e, acima de 2370° C passa à fase cúbica. Sendo que a sinterização da zircônia ocorre entre 1300 – 1600° C, por volta dos 1170° C ocorre também a sua transformação de fase *t-m* durante o próprio processo de resfriamento até a temperatura ambiente. Associada à transformação *t-m* ocorre uma expansão volumétrica de aproximadamente 3 – 4 % resultando em micro-trincas que comprometem a resistência do material²⁶. Para prevenir este processo, são adicionados óxidos, sendo o mais comum o de ítrio (Y₃O₂), que tem como função estabilizar a zircônia na fase tetragonal durante resfriamento do material.

Após a adição de óxido de ítrio, a Y-TZP torna-se um material metaestável, ou seja, a reversão de fase tetragonal para monoclinica (*t-m*), também conhecida por transformação martensítica, pode ser induzida em zircônia com fase tetragonal previamente estabilizada. Usualmente, nos materiais cristalinos submetidos a certa

tensão mecânica que supera a capacidade de resistência do material formam-se micro-trincas que se propagam até o tamanho crítico para levar à fratura do material. Uma possível tensão localizada, no caso da Y-TZP, induz à transformação *t-m* nos grãos ao redor da trinca gerando uma expansão de aproximadamente 4% em volume. Esta expansão se opõe a abertura da trinca e, por conseguinte aumenta a resistência à sua propagação^{14, 15}. Este complexo fenômeno, conhecido como tenacificação por mudança de fase^{26, 49}, é considerado chave do sucesso mecânico da Y-TZP. Contudo, quando o material é submetido a meios úmidos e em determinadas condições de temperatura é estimulada uma transformação *t-m* progressiva, generalizada e irreversível que dá origem ao processo de envelhecimento ou degradação hidrotérmica do material³⁰. Este processo favorece o desenvolvimento de microfraturas adicionais ao redor dos grãos previamente transformados e finalmente origina fendas e alterações superficiais secundárias como deslocamento de grãos e aumento da rugosidade, afetando as propriedades do material.

Anteriormente Kobayashi et al.⁴⁵ tinham estabelecido que a transformação de fase *t-m* aconteceria por volta de 250° C em ambientes úmidos, o que foi considerado insignificante frente à temperatura corpórea (37° C). Entretanto, a partir de 2001 considerou-se que esse processo de envelhecimento também poderia ocorrer nas condições de umidade e temperatura in vivo, após que foram reportadas falhas catastróficas em centenas de próteses de cabeça de fêmur fabricadas em Y-TZP, após certo período de tempo sob função as quais foram atribuídas a defeitos em lotes específicos, relacionadas a transformações cristalinas da zircônia. Desde então fenômeno passou a ser conhecido como degradação a baixa temperatura (LTD – siglas em inglês de *Low-Temperature Degradation*), e que acontece numa ampla faixa de temperatura (37° - 500° C)⁴³. O fenômeno é caracterizado por ser um processo termodinâmico, dependente do tempo e por iniciar-se na superfície dos grãos em contato com água, a qual após ser incorporada à estrutura cristalina, dissolve a ligação Zr–O–Zr e preenche a vacância do oxigênio^{49, 30, 43, 83}.

Em vista dessa possível complicação, há um receio de que a mesma transformação *t-m* possa interferir na longevidade de próteses dentárias também. Contudo, em revisão sistemática Sailer et al.⁶⁶ ressalta que nas PPF livres de metal, taxa anual de falhas em infraestruturas de Y-TZP recoberta por porcelana foi de 0 –

0,48, enquanto aquelas em alumina infiltrada com vidro a taxa anual de falha foi de 1,88 – 4,24, após 3 anos sob função.

Originalmente a coloração branca e opaca da Y-TZP não permite um resultado estético favorável, sendo necessário recobrir a Y-TZP com porcelanas. A característica altamente opaca da zircônia é explicada pela própria birrefringência cristalina do material, ou seja, o cristal da zircônia tetragonal, de natureza anisotrópica, faz com que o cristal reflita luz em diferentes direções^{87, 44, 47}. Também tem sido estabelecido que fontes de espalhamento de luz tem a capacidade de influenciar diretamente a translucidez da zircônia^{32, 3, 85} assim como tamanhos específicos de grãos⁸⁷. Para contornar estas deficiências, alguns fabricantes recomendam o uso de soluções corantes para deixar a infraestrutura de zircônia com coloração mais próxima daquela da porcelana selecionada. As infraestruturas de zircônia podem ser coradas previamente à sinterização por infiltração. Porém, esta técnica tem algumas limitações como as diferenças entre tipos e concentrações de corantes, bem como variabilidade na porosidade da Y-TZP pré-sinterizada. Além disso, as soluções corantes têm limitada vida útil, podendo ocorrer variações na concentração com o tempo, devido à evaporação ou precipitação³⁹. Contudo, a opacidade permanece e o recobrimento com porcelana é indicado, dando origem à complicação mais comum nas PPF com infraestrutura em Y-TZP, que é a fratura e/ou lascamento da porcelana ou desunião na interface Y-TZP/porcelana de cobertura⁶⁶, devido principalmente as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre a porcelana e a Y-TZP^{6, 77}. No estudo de Sailer et al.⁶⁴ a porcentagem destes tipos de complicações foi estimada desde 15,2% para um período de 5 anos, mas uma revisão sistemática recente da mesma autora⁶⁷ indicou-se um menor índice de complicações (7,9 %) para as próteses com infraestrutura de zircônia, porém estabelece que as “próteses parciais fixas em zircônia não devem de ser consideradas como primeira opção devido a sua alta incidência de problemas técnicos”. Cabe ressaltar que o problema técnico ao qual a autora refere-se é o lascamento da porcelana de cobertura.

Já que dos materiais disponíveis atualmente para confecção de próteses livres de metal, a zircônia apresenta propriedades mecânicas superiores porém apresenta altas taxas de lascamento, foram desenvolvidas composições para reduzir a opacidade, permitindo o uso monolítico da zircônia. Assim surgiram as zircônias de

alta translucidez para seu uso sem porcelana, também conhecidas como zircônias monolíticas ou “*full contour*”. A diminuição da opacidade (aumento da translucidez) da zircônia pode ser atingida por meio de várias as estratégias: a eliminação ou redução das fontes de espalhamento de luz (e.g., alumina)³²; redução das vacâncias de oxigênio, poros e defeitos controlando o ambiente de sinterização (i.e., pressão e temperatura)³; e o uso de dopantes específicos⁸⁵. Levando em consideração a capacidade birrefringente dos grãos anisotrópicos tetragonais da zircônia, este problema foi abordado desenvolvendo tamanhos específicos de grãos⁸⁷; a translucidez é diretamente dependente de quantidade de área de contato entre os grãos do material. Na Y-TZP com grãos pequenos, a área resultante do contato nos limites entre grãos será grande, e conseqüentemente a maior responsável por espalhar e/ou dispersar a luz incidente e diminuir a translucidez do material^{44, 47}. Por outro lado, os grãos tetragonais podem ter a sua estabilidade revertida e serem mais susceptíveis a sofrer LTD¹⁸. Usualmente a Y-TZP tem seus tamanhos de grãos numa faixa de 0,2 a 0,8 μm , os quais tem alguma translucidez, mas somente em espessura de até 1 mm. Por outro lado, é possível produzir Y-TZP desde translucidas até transparentes, utilizando-se grãos em tamanhos de escala nanométrica (abaixo de 100 nm), os quais são acentuadamente menores do que o intervalo de comprimento de luz visível (400 - 700 nm)⁸⁷. Assim, um raio de luz visível que penetra o material pode não ser refletido ou refratado, mas transmitido⁴⁴.

Outra estratégia, é o uso de zircônia totalmente estabilizada, a qual tem sua translucidez melhorada pelo incremento da concentração de fase cúbica no material. Em contraste com os grãos tetragonais, a dispersão de luz é reduzida porque nos cristais cúbicos o índice de refração é isotrópico. A estabilização da fase cúbica é conseguida pela adição de ítria em concentrações maiores do que 8 % em mol, enquanto que na zircônia parcialmente estabilizada de fase tetragonal é usada uma concentração de 2-5 % em mol de ítria⁷⁴. Entretanto, é esperado uma redução de sua resistência mecânica, uma vez que se perde o efeito da transformação de fase tetragonal para monoclinica²⁵. Neste sentido, é especulado se ocorre aumento da deterioração mecânica pelo mecanismo de fadiga em materiais à base de zircônia de diferentes composições, submetidos a envelhecimento artificial acelerado.

Em próteses com infraestrutura em Y-TZP e cobertura de porcelana, o problema da degradação hidrotérmica talvez possa ser evitado, uma vez que a Y-TZP fica envolvida pela porcelana na porção externa e internamente fica em contato com o agente de cimentação. Entretanto, em próteses confeccionadas inteiramente em Y-TZP monolítica, ou seja, sem cobertura de porcelana, o problema da possível degradação passa a ser uma preocupação. Kosmac et al.⁴⁶, mostraram que a Y-TZP de infraestrutura é susceptível de sofrer transformação t-m após ser envelhecida em saliva artificial a 134° C a partir de duas horas. Estima-se que, uma hora nessas condições, corresponderia a dois ou três anos de envelhecimento in vivo¹⁰.

Ao modificar a composição básica da zircônia para elevar a sua translucidez, as propriedades físicas e químicas do material também podem sofrer alterações^{71, 4}. Sendo a zircônia monolítica um material recente, existem poucos estudos que descrevam o seu comportamento mecânico e óptico frente ao envelhecimento propiciado pelo hostil meio bucal^{71, 73, 54, 60, 33, 1, 29}. A combinação de diversas modificações estruturais implementadas para produzir a zircônia monolítica de alta translucidez, justifica a pesquisa sobre o comportamento destes novos materiais frente a presença de estresse mecânico e umidade, aos quais estarão invariavelmente sujeitos no ambiente oral. Assim, os objetivos desse estudo foram determinar a susceptibilidade de duas zircônias monolíticas a degradação induzida por envelhecimento artificial acelerado, uma vez que existe pouca evidencia a longo prazo que suporte a atual aplicação das zircônias monolíticas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Desde o descobrimento, no ano 2001, de que o envelhecimento da zircônia de aplicação biomédica que leva a falha espontânea e generalizada do material pode acontecer in vivo, tem-se tentado compreender completamente o problema e evita-lo.

A seguir apresenta-se uma revisão bibliográfica referente à transformação martensítica da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítrio de aplicação biomédica, especificamente à degradação acelerada que pode sofrer a baixas temperaturas e sobre a modificação do material com o objetivo de elevar sua translucidez. Para facilitar a compreensão da informação apresentada, este apartado encontra-se dividido em secções secundarias.

2.1 Zircônia Tetragonal Estabilizada por Ítria como Biomaterial

Helmer e Driskell³⁴ (1969) sugeriram pela primeira vez o uso da zircônia tetragonal estabilizada por ítria para ser usada como biomaterial – para possível confecção de prótese de cabeça de fêmur – ao invés do titânio ou alumina. Posteriormente os estudos estiveram dirigidos a provar que a zircônia era um material biocompatível e a garantir não iria a provocar reações adversas no corpo humano. Hulbert et al.³⁵ (1972) compararam zircônia com alumina e titânio, neste estudo, espécimes dos materiais que implantaram-se em tecido conjuntivo e muscular de coelhos, e analisados após uma semana, três, seis e nove meses, e como resultado relatam que a cicatrização foi mais rápida nos espécimes das cerâmicas porém todos os materiais implantados demonstraram ausência de células inflamatórias e arranjo tecidual normal.

No começo, vários compostos foram propostos como estabilizadores de fase na zircônia (óxidos de magnésio, cálcio e ítrio), porque na transição entre fases (monoclínica-tetragonal) que acontece no processo de resfriamento após sinterização, o material sofre uma expansão volumétrica e como consequência são desenvolvidas trincas que comprometem a tenacidade do material. No pioneiro artigo científico de Garvie et al.²⁶ (1975), mostra-se que na zircônia composta de várias fases (chamada então de zircônia parcialmente estabilizada), os cristais tetragonais metaestáveis

dispersos dentro de uma matriz de cristais cúbicos, são capazes de se transformar para fase monoclinica com o estresse provocado, por exemplo, pelo avanço de uma trinca no material, este fenômeno de transformação confere uma maior resistência à zircônia.

A zircônia parcialmente estabilizada era obtida pela adição de óxido de magnésio, porém também podia ser lograda pelo uso de óxido de ítria, como demonstrado por Rieth et al.⁶¹ (1976) ao fabricar a zircônia mediante compressão de pó do material para posteriormente sinterizar no formato final desejado. Os autores testaram especificamente a tenacidade do material conformado dessa maneira e concluíram que a resistência a flexão parece estar relacionada à presença de poros superficiais residuais, de modo que, quanto maior a porosidade, mais friável o material. Gupta et al.³¹ (1977) confirmam a possibilidade de obtenção da zircônia parcialmente estabilizada, com até 98% de conteúdo de fase tetragonal e resistência de 690 MPa, pela adição de pequenas quantidades de ítria.

Nos anos 80 continuou-se testando o material para garantir uma segura aplicação. Em 1981 foi descoberta por Kobayashi et al.⁴⁵ uma seria limitação da zircônia estabilizada por 4,5 a 6,0% mol de ítria, que era a transformação de fase tetragonal para monoclinica de maneira lenta, porém progressiva e generalizada até levar a falha catastrófica, sempre e quando houvesse água no meio e em temperatura de 150 – 400 °C, o que pareceu insignificante, já que o material seria usado na temperatura do corpo humano. Este fenômeno ficou então conhecido como envelhecimento ou degradação a baixa temperatura (*low temperature degradation - LTD*).

Garvie et al.²⁷ (1984) testaram a biocompatibilidade tecidual da zircônia estabilizada por magnésia, envelhecida a 1100°C imersa em solução salina e posteriormente implantada em tecido muscular de coelho durante 6 meses e relatam que não houve nenhuma resposta tecidual adversa significativa. Os autores confirmam a estabilidade na fase cristalina, na rugosidade e na tenacidade do material.

Porém, em 1989, quando Christel et al.¹⁶ além de apresentar a zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por ítria como um biomaterial biocompatível baseados num estudo histomorfométrico de implantação do material em ratos durante

12 semanas, ressaltam as melhores propriedades mecânicas da zircônia quando comparada com alumina que, até então, era geralmente usada para confecção de próteses ortopédicas. Apresentaram, assim pela primeira vez, a zircônia para produzir a cabeça de fêmur nas próteses de quadril. Os autores atribuem as boas propriedades de resistência a flexão da zircônia (900 – 1200 MPa), ao fenômeno de transformação martensítica que o material pode desenvolver na presença de fraturas. Ressaltaram também que nem o processo de esterilização e nem o envelhecimento em solução salina por 100 dias afetavam a resistência do material.

Na década de 1990, os estudos sobre a zircônia foram voltados para investigação da resistência mecânica do material, enquanto os ensaios clínicos de biocompatibilidade começavam a dar resultados. Cales e Stefani⁷ (1994) demonstraram que a carga cíclica era bem tolerada pelo material e sua resistência à fratura permanecia; nos experimentos os autores testaram o material extraído após 2 anos sob função em humanos, como prótese de cabeça de fêmur. Destas próteses obtiveram espécimes em forma de barra e testaram a resistência à fratura, concluindo que não houve grande diferença após 2 anos de serviço (13 MPa a menos, com desvio padrão menor a 10%), sendo que a resistência do material continuava sendo maior que 900 MPa. Além disso afirmam no seu estudo, que não encontraram transformações resultantes de LTD.

Um dos maiores aportes ao entendimento do comportamento do material foi feito por Chevalier et al.¹⁵ (1999). Os autores estudaram a velocidade da propagação da trinca que leva à falha da zircônia estabilizada por ítria, sob vários ambientes controlados e a influência da fadiga cíclica. A resistência foi determinada mediante testes de torção dupla com indução de pré-trinca e sob diversas velocidades. Os ensaios foram realizados em ar a temperatura ambiente, e com espécimes submersos em água deionizada a diferentes temperaturas (3° - 85°C), sob pressão ou em óleo de silicone. Os autores mostram que a propagação de trincas depende do ambiente e, que as moléculas de água são essenciais no mecanismo de propagação. Outro achado importante foi que a velocidade de propagação foi maior quando cargas cíclicas foram aplicadas.

Já em 1999, Piconi e Maccauro⁵⁸ relatam na sua revisão de literatura que, até então, mais de 300.000 próteses de quadril usando cabeça femoral de zircônia tinham

sido implantadas, com apenas duas falhas. No artigo eles dissertam sobre resultados encontrados, até aquele momento, em matéria de microestrutura cristalina, propriedades mecânicas, desgaste e biocompatibilidade e a potencial aplicação da zircônia como biomaterial, porém não foi mencionada a sua aplicação na odontologia. Vale a pena ressaltar que os dois casos de fracasso que o autor menciona na sua revisão, foram reportados por Hummer et al.³⁶ (1995), e foram associados pelos autores a cargas excessivas que induziram o aparecimento de trincas que cresceram com a carga cíclica até levar a fratura.

Após vários anos de uso, a viabilidade como biomaterial da zircônia seria questionada em 2001 quando centenas de próteses falharam de maneira catastrófica em períodos curtos de tempo sob função. As quebras estiveram relacionadas a envelhecimentos acelerados em lotes específicos das próteses. O fenômeno de envelhecimento já conhecido desde que fora descrito por Kobayashi et al.⁴⁵ (1981) passou a tomar grande importância. E foi a partir de então que a maioria das pesquisas tratam de compreender o mecanismo básico do envelhecimento da zircônia e de evitar que este fenômeno aconteça.

2.2 Zircônia na Odontologia

O principal problema dos sistemas cerâmicos usados para prótese fixa na odontologia durante a década de 90, era a susceptibilidade a fratura por fadiga e, suas principais vantagens eram a estética, resistência ao desgaste e biocompatibilidade. Os poucos ensaios clínicos disponíveis mostravam que os sistemas cerâmicos da época tinham tendência à falha apenas após alguns meses sob função; Kelly et al.⁴⁰ (1995) analisaram e compararam os resultados fractográficos de 20 próteses livres de metal fraturadas *in vitro* com 9 próteses fraturadas sob função, Kelsey et al.⁴² (1995) analisaram o desempenho de 101 próteses posteriores unitárias de porcelana infiltrada de vidro durante quatro anos mostrando que após esse período, 15 das restaurações falharam. Parecia ser que a fadiga resultado da carga cíclica aumentava a susceptibilidade à falha nas próteses dentais livres de metal usadas até então. E devido a esses fatos que a zircônia tetragonal estabilizada por ítria (Y-TZP – siglas em inglês *Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystalline*) começou a ser contemplada como material para prótese dental devido à sua elevada resistência mecânica. Kelly⁴¹ (1997)

destaca o uso de cristais de zircônia nas cerâmicas infiltradas de vidro para diminuir a quantidade de matriz vítrea e se beneficiar do fenômeno de transformação martensítica, o que incrementaria a tenacidade, usando 30% de zircônia em massa e que a condutividade térmica diminuía.

Com o objetivo de usar a Y-TZP sem ser combinada com outras cerâmicas, o material começou a ser testado para determinar a resistência e a confiabilidade, Luthardt et al.⁵⁰ (2002) estudaram as mudanças induzidas pelo desgaste interno das peças protéticas. Foram medidas tenacidade à fratura, rugosidade de superfície e resistência à flexão em espécimes desgastados com variadas velocidades e profundidades de corte e polidos. Os pesquisadores observaram que o desgaste reduziu significativamente a resistência à flexão em comparação com o polimento. A tenacidade à fratura, parâmetro de Weibull e resistência à flexão, mostraram efeitos contrários de tensão de compressão superficial e aparecimento de falhas na superfície foram resultado do desgaste.

Em 2004, um dos primeiros estudos clínicos do uso da zircônia na odontologia publicado por Paul e Werder⁵⁵, no qual 88 pinos intrarradiculares de zircônia foram avaliados após 4 anos de serviço, mostrando 100% de sucesso. Ainda no 2004 Scarano et al.⁶⁸ demonstraram um estudo clínico no qual medem a porcentagem de superfície colonizada por bactérias na zircônia comparando com titânio, revelando baixo potencial para colonização de bactérias. Para isto foi alocado entre pré-molares, durante 24 horas, um dispositivo acrílico removível que continha os espécimes de titânio (controle) e zircônia, os quais tinham rugosidade superficial semelhante. Após serem analisados sob microscópio eletrônico de varredura, a área coberta no espécime de titânio foi de 19,3 % \pm 2,9 e na zircônia foi de 12,1 % \pm 1,96, sendo os valores significativamente diferentes entre si.

Em 2006, Sailer et al.⁶⁵ publicaram os resultados de um estudo clínico que teve como objetivo determinar as taxas de sucesso e sobrevivência de próteses parciais fixas de 3 a 5 unidades com infraestrutura em zircônia. Os autores instalaram 57 infraestruturas (35 de 3 unidades, 9 de 4 e 2 de 5), e após 12 meses e 3 anos sob função as próteses foram examinadas quanto a presença de fraturas, delaminação da cerâmica de cobertura, fratura dos pilares, discrepâncias marginais ou cárie secundária e complicações biológicas. Os autores relatam perda de 20 pacientes e

uma taxa de fratura de 0%, sete próteses tiveram que ser substituídas a causa de complicações biológicas (15.2%) e em sete casos (13%) houve delaminação na porcelana de cobertura apenas 37,2 (\pm 0,6) meses e o 100% dos pacientes estiveram satisfeitos com o resultado estético alcançado.

Ainda no mesmo ano do estudo anterior Chevalier¹⁰ apresentava as principais mudanças necessárias e diretrizes para as normas internacionais no que se refere a segurança do uso da Y-TZP como biomaterial. Na sua revisão, o autor discute a respeito do processo de envelhecimento da zircônia e seus efeitos, explica que o envelhecimento ocorre quando a metaestabilidade do material é revertida transformando lentamente os grãos tetragonais na superfície para a fase monoclinica – devido à pouca ítria na região, tensões residuais ou presença de fase cúbica. Ressalta também que em presença de um pequeno defeito que se propaga formando uma trinca que facilita a penetração da água, o envelhecimento é progressivo e generalizado.

Manicone et al.⁵¹ (2007) discutiram sobre as propriedades biológicas, físicas e mecânicas conhecidas até então e a biocompatibilidade do material. Ressaltam que a Y-TZP é ideal para confecção de infraestruturas para próteses parciais fixas assim como coroas unitárias e pilares de implantes, devido à sua boa resistência mecânica; e que a elevada opacidade do material pode ser vantajosa em alguns casos por conseguir mascarar possíveis manchamentos do dente pilar.

Ainda em 2007, no estudo de Sailer et al.⁶⁴ mostrou-se que a Y-TZP tinha um excelente desempenho após 5 anos como infraestrutura de prótese fixa apesar de apresentar rapidamente o problema de delaminação da porcelana de cobertura. Os autores colocaram 57 próteses parciais fixas de 3 a 5 unidades no setor posterior da boca e os dispositivos foram revisados após 6 meses, um e cinco anos na procura de falhas técnicas (e.g. fraturas ou delaminação) e biológicas (e.g. nível de inserção periodontal), do total dos casos avaliados, apenas uma infraestrutura apresentou fratura e foi devido a um traumatismo induzido na área, ou seja sem contar esse caso a porcentagem de sobrevida, desconsiderando apenas a fratura da infraestrutura ,seria de 100%. Porém em sete casos (15,2%), é relatada delaminação após apenas 53,1 (\pm 13,8) meses na boca.

Em 2008, Denry e Kelly¹⁹ recompilam o que até então era conhecido da aplicação da zircônia na odontologia, mencionam os tipos de zircônia para aplicação dental no momento; a Y-TZP – as últimas a serem aplicadas na odontologia, as cerâmicas infiltradas de zircônia – primeiras a serem usadas e a zircônia parcialmente estabilizada por magnésia – segunda em aparecer no mercado odontológico. Eles comentam também do processo de tenacificação e do envelhecimento a baixa temperatura do material e dos tipos de processamentos disponíveis na época; fresado na antes ou após a sinterização. Baseando-se nos estudos clínicos disponíveis, os autores concluem que o uso do material como infraestrutura tem altos percentagens de sobrevida, porém chamam atenção ao problema de delaminação que associam com o desenvolvimento de estresse de tensão na interfase zircônia porcelana.

No ano 2010 foi apresentado por Nathanson et al.⁵² um estudo retrospectivo que reunia dados de acompanhamento de 702 unidades de zircônia-porcelana provenientes de 4 dentistas com prática privada. O acompanhamento foi feito por pelo menos 5 anos e os autores apontam apenas um total de 2.8% de falhas (i.e 2% de delaminação, 0,5 fratura de porcelana e 0,2 fratura da infraestrutura), das quais apenas o 60% precisou de substituição. Apesar de que pela descrição da metodologia não exista forma de atribuir as falhas a motivos específicos, os autores afirmam que variáveis como bruxismo ou impactos acidentais poderiam ser os causantes.

Ferrari et al.²⁴ (2015) apresentaram uma revisão da informação disponível sobre a zircônia especificamente na odontologia, no artigo os autores abarcam desde resultados de estudos in vitro passando por informação sobre o processamento do material, o desenho das próteses e o envelhecimento, até mostrar dados de ensaios clínicos e estabelecem uma correlação entre estudos in vitro e in vivo. Os autores comentam que a Y-TZP é usada principalmente para produzir infraestruturas de prótese parcial fixa e pilares para implante que as os 2 problemas principais são o lascamento da porcelana e a fratura dos pilares. Dos dados dos estudos in vitro que foram coletados, resumiram que são vários os fatores relacionados a complicações com as restaurações em Y-TZP: defeitos estruturais e de prensado, danos no polimento, taxas de resfriamento inadequadas, coeficientes de expansão térmica não compatíveis, desenho incorreto das infraestruturas, tipo de acabamento da margem, procedimentos incorretos de adesão, envelhecimento do material. Os danos por

desgaste acontecem durante usinagem, ao acertar a anatomia da peça ou ajustes na boca e são resultado da programação de fresagem deficiente o desenho oclusal sem precisão. E que os processos de polimento parecem ter efeito sobre desenvolvimento de estresse residual e conseqüentemente no envelhecimento da Y-TZP. Comentam também sobre que o estresse residual térmico acumulado devido a diferença de coeficientes de expansão térmica entre os materiais de infraestrutura e de recobrimento pode causar o lascamento, e que Taxas de aquecimento e resfriamento lentas durante os processos de recobrimento reduzem a incidência de lascamento. Ressaltam também que o lascamento da porcelana de cobertura está fortemente relacionado ao formato da infraestrutura, os formatos anatômicos incrementam as propriedades mecânicas de resistência comparados com formatos de espessura uniforme, os desenhos que priorizam a diminuição da massa/volume das cúspides apresentam uma maior resistência à fratura e à fadiga depois de ciclagem termomecânica. Quanto ao envelhecimento mencionam que está relacionado a vários fatores como tipo e conteúdo do estabilizador, estresse residual, tamanho do grão, defeitos de superfície, temperatura, vapor e técnicas de processamento. Sobre os resultados in vivo, a maioria das publicações citadas mostram a importância de conectores com apropriado formato e tamanho, e que a complicação mais comum das restaurações com Y-TZP (unitárias e múltiplas) foi o lascamento da porcelana com ou sem exposição da infraestrutura, sendo mais comum em dentes posteriores, e que na maioria dos estudos foi usado o dente como pilar.

Denry e Kelly¹⁸ (2014) publicaram uma revisão na qual uma parte é dedicada a zircônia monolítica como material de substituição para as convencionais restaurações de zircônia-porcelana. Abordam desde o processo de fabricação, como a pre-sinterização é fundamental para atingir uma elevada translucidez, o tamanho dos grãos será influenciado diretamente pela temperatura de sinterização. Sobre a reprodução da cor, comentam que a zircônia monolítica não é capaz de igualar os resultados da porcelana. E que o acabamento superficial da zircônia monolítica especialmente importante pois é bem documentado que o desgastes ou o jateamento altera a metaestabilidade do material.

2.3 Zircônia com Maior Translucidez

Considerando que os estudos clínicos relatavam delaminação ou fratura da porcelana de cobertura de próteses com infraestrutura em Y-TZP, em porcentagens que são relativamente altas para o pouco tempo sob função e, também que dependendo de dente e da área envolvida, a prótese precisaria ser removida, este problema requer especial atenção. Várias soluções foram propostas para acabar com o problema, obviamente uma delas foi melhorar a união entre a Y-TZP e a porcelana de cobertura, porém a diferença entre as propriedades térmicas entre a zircônia e a porcelana, gera tensões residuais que são consideradas as responsáveis pelas fraturas da cobertura. Assim, uma das soluções foi modificar a translucidez da Y-TZP e assim dispensar o uso da porcelana deixando a zircônia como restauração de peça única ou também chamada de monolítica.

Um dos primeiros relatos sintetização de uma cerâmica policristalina de elevada translucidez foi publicado por Ikesue e Kamata³⁷ (1996), onde o material (cerâmica de Nd:YAG para uso em laser) foi fabricado mediante pressão isostática a temperatura elevada usando pós de alta pureza (Al_2O_3 , Y_2O_3 , e Nd_2O_3) e sob vácuo. Como resultado os pesquisadores obtiveram um material de baixa porosidade na congruência entre os grãos que tinha uma melhor capacidade de transmitir a luz.

O estudo pioneiro de Anselmi-Tamburini et al.³ (2007) mostra que a zircônia nanométrica cúbica dopada com 8% de ítria logra valor de transmitância de 60%, porém próximo ao do espectro de luz infravermelho em comparação com o 50% atingido pela Y-TZP dopada com 3% de ítria. Os pesquisadores sinterizaram sob pressão as cerâmicas e obtiveram tamanho médio de grão de 50 nm. A transmitância foi medida em espécimes de 1 mm de espessura, obtendo incremento de transparência conforme o comprimento de onda da luz diminuiu. Para os espécimes dopados com 8% de ítria o tamanho de poros foi <20 nm, insignificante para produzir dispersão de luz.

Krell et al.⁴⁸ 2009 abordam de maneira clara os fenômenos de transparência e a translucidez nos materiais policristalinos. Explicam de forma teórica o efeito da espessura na transmissão da luz e que os materiais transparentes são aqueles que exibem clara transparência independentemente da espessura. Os autores detalham os lineamentos para a fabricação de cerâmicas transparentes, que diferem

dependendo de se o material é capaz de exibir fase cúbica ou não; o uso de tamanhos específicos de grãos; e a presença de poros residuais ao processo de sinterização e a presença de fase cúbica; teoricamente o equilíbrio entre estes fatores determinaria o grau de translucidez ou transparência de um material policristalino.

No mesmo ano, os mesmos autores, Krell et al.⁴⁷, publicaram mais um trabalho sobre o assunto, porém dessa vez a Y-TZP foi o objetivo do estudo. Apontam de forma teórica os requisitos para fabricação de Y-TZP translúcidas e transparentes, como tamanho ideal de grão, as quantidades de dopantes usados e a densidade do material. Mencionam dois fatores importantes a serem abordados, a) dispersão originada nas porosidades do material e, b) processos de absorção provocado pelas matérias primas usadas na fabricação e impurezas.

Ainda em 2009, Peuchert et al.⁵⁷ sinterizaram zircônia policristalina com 68% de transparência a 5,6 mm de espessura, medido no comprimento de onda dos 600 nm. A diferença no processo de fabricação estava no método de sinterização no qual o material era primeiro submetido ao vácuo e posteriormente sob pressão isostática. Também foram adicionados aditivos de sinterização (TiO_2), o que no conjunto diminuiu a birrefringência do material. Os pesquisadores utilizaram pó de ZrO_2 de alta pureza que foi misturado com um aditivo de sinterização a base de TiO_2 e comprimido sob pressão isostática a frio a 98 MPa, posteriormente o material foi sinterizado por 3 hrs a 1650°C no vácuo (1×10^{-3} Pa), seguido por 1 hora sob pressão isostática a 1750°C e pressão de 196 MPa. Para manter a zircônia na fase cúbica estabilizada o conteúdo de Y_2O_3 foi aumentado (até chegar em 10%).

Em 2011, Klimke et al.⁴⁴ abordam de maneira teórica e experimental o característico fenômeno de birrefringência dos cristais de zircônia tetragonal, que confere opacidade à zircônia nesta fase. Basicamente eles colocam que o nível de transparência de um material policristalino não-cúbico, livre de absorção, depende de do grau de birrefringência e do tamanho do grão. O objetivo do trabalho foi determinar a influência do tamanho do grão e da birrefringência na transparência da Y-TZP. Neste trabalho os autores confirmam de forma teórica e experimental os lineamentos para modificar a Y-TZP e torná-la transparente, põem especial ênfases na síntese do pó, no processo de conformação prévio à sinterização e na porosidade residual após a sinterização e concluem afirmando que o fator que restringe a transparência na Y-TZP

é a birrefringência óptica do material. A Y-TZP é birrefringente devido à natureza anisotrópica dos cristais tetragonais, ou seja, que a continuidade no índice de refração, ou transmissão em linear de luz, depende da orientação cristalográfica.

Yamashita e Tsukuma⁸⁰ (2011), mediram a transmissão de luz na zircônia em função da porosidade residual do material e apontam que enquanto não exista birrefringência originada na congruência entre os grãos cúbicos do material, a porosidade residual é a fonte primária de dispersão de luz. Os autores concluem que ambas abordagens, a miniaturização e a eliminação da porosidade residual são estratégias efetivas para lograr a transparência, e também que a porosidade aceitável para a transparência diminui enquanto o índice de refração dos materiais aumenta.

No ano seguinte, Zhang et al.^{86, 32} (2012) demonstraram de forma clara que os dopantes usados na sinterização do material tem forte influência na transparência da Y-TZP. Os pesquisadores sinterizaram a zircônia nas mesmas condições, porém usando ou não alumina como dopante. Foram medidas as propriedades de transmitância e refletância com um espectrofotômetro computadorizado e observaram que a alumina distribuída ao longo das congruências entre os grãos do material causava birrefringência dispersiva e por consequência diminuía a transparência da Y-TZP.

Zhang⁸⁷ (2014) coloca a questão da influência do tamanho de grão na transparência da Y-TZP. O objetivo do trabalho foi o de determinar por meio de aproximações matemáticas os efeitos do tamanho de grão, a birrefringência e a espessura para orientar a produção de Y-TZP translúcida. O autor propõe que para atingir translucidez similar a das porcelanas dentais, é necessária uma estrutura de Y-TZP nanocristalina devido principalmente à alta birrefringência e que a dependência no tamanho do grão será maior enquanto maior seja a espessura do material. De acordo aos cálculos do pesquisador, a 1,5 e 2 mm de espessura o tamanho médio do grão deveria de atingir 70 e 77 nm respectivamente. Ele conclui estabelecendo que o grão da zircônia deve se manter abaixo dos 100 nm. Ou seja, que seria possível fabricar zircônia de translúcida a transparente usando grãos de escala nanométrica (abaixo de 100 nm), pois estariam abaixo da faixa de luz visível (400 – 700 nm). A adição de grãos em fase cúbica, que tem característica óptica isotrópica, diminui a

dispersão originada na congruência entre grãos, mas que deve de ser feita de maneira cuidadosa já que a zircônia cúbica é mais friável que a tetragonal.

Zhang et al.⁸⁵ (2015) investigaram a estabilidade de fase de uma zircônia monolítica convencional dopada com alumina em baixas quantidades (0,1 – 0,25% em massa), na qual agregou diferentes dopantes adicionais (Al_2O_3 , Sc_2O_3 , Nd_2O_3 e La_2O_3), e as envelheceu de forma hidrotérmica (120 horas a 134 °C). Os autores observaram que a adição de 0,2 mol% de La_2O_3 resultou em alta translucidez (aumento de 42% comparado com a zircônia monolítica convencional) e melhor resistência à degradação, enquanto as propriedades mecânicas da Y-TZP eram mantidas. Como conclusão mencionam que a segregação do dopante para as congruências entre os grãos são determinantes para a resistência ao envelhecimento e a translucidez da Y-TZP.

Por outra parte, estudos tratando sobre as propriedades da zircônia de elevada translucidez para próteses sem cobertura de porcelana começaram a ser publicados, Sulaiman et al.⁷⁴ (2015) estudaram o efeito da pintura e o vácuo durante a sinterização na resistência a flexão do material. Os pesquisadores usaram espécimes de duas zircônias monolíticas com diferente indicação (para setor anterior e posterior da boca) conformadas em forma de disco, variando no método de sinterização (com o sem vácuo) e na tingimento ou não dos espécimes. Como conclusão indicam que a pintura aumenta a resistência da zircônia para anteriores e diminuiu a da zircônia para posteriores, e que a sinterização sob vácuo não teve efeito na resistência dos materiais.

3 PROPOSIÇÃO

O presente estudo teve como proposta avaliar os possíveis efeitos do envelhecimento induzido por ciclagem mecânica, hidrotérmico e combinação destes, sobre a microestrutura, resistência a flexão e à fadiga, e propriedades ópticas de três diferentes zircônias, sendo 1 para infraestrutura protética e duas zircônias monolíticas, uma indicada para ser usada sem cobertura de porcelana no setor posterior da boca e outra de maior translucidez para o setor anterior. Adicionalmente foi medida a resistência ao desgaste das duas zircônias monolíticas e comparadas apenas com porcelana feldspática.

Foram testadas as seguintes hipóteses nulas:

1. Os envelhecimentos não são capazes de modificar as propriedades ópticas das zirconias monolíticas.
2. Os envelhecimentos não são capazes de diminuir a resistência a flexão biaxial das zirconias monolíticas.
3. Os envelhecimentos não são capazes de diminuir a resistência à fadiga das zirconias monolíticas.
4. Não haverá diferença na taxa de desgaste das zirconias monolíticas e a porcelana.

4 MATERIAL E METODO

Na Tabela 1 estão detalhados os materiais estudados. Foram usadas zircônias de alta translucidez, as quais são indicadas para serem usadas sem cobertura de porcelana; uma para o setor anterior e outra para o setor posterior da boca. Como controles foram usadas apenas a Y-TZP de infraestrutura e a mesma recoberta por porcelana feldspática de apenas para o ensaio de desgaste.

Tabela 1- Materiais estudados nesse trabalho.

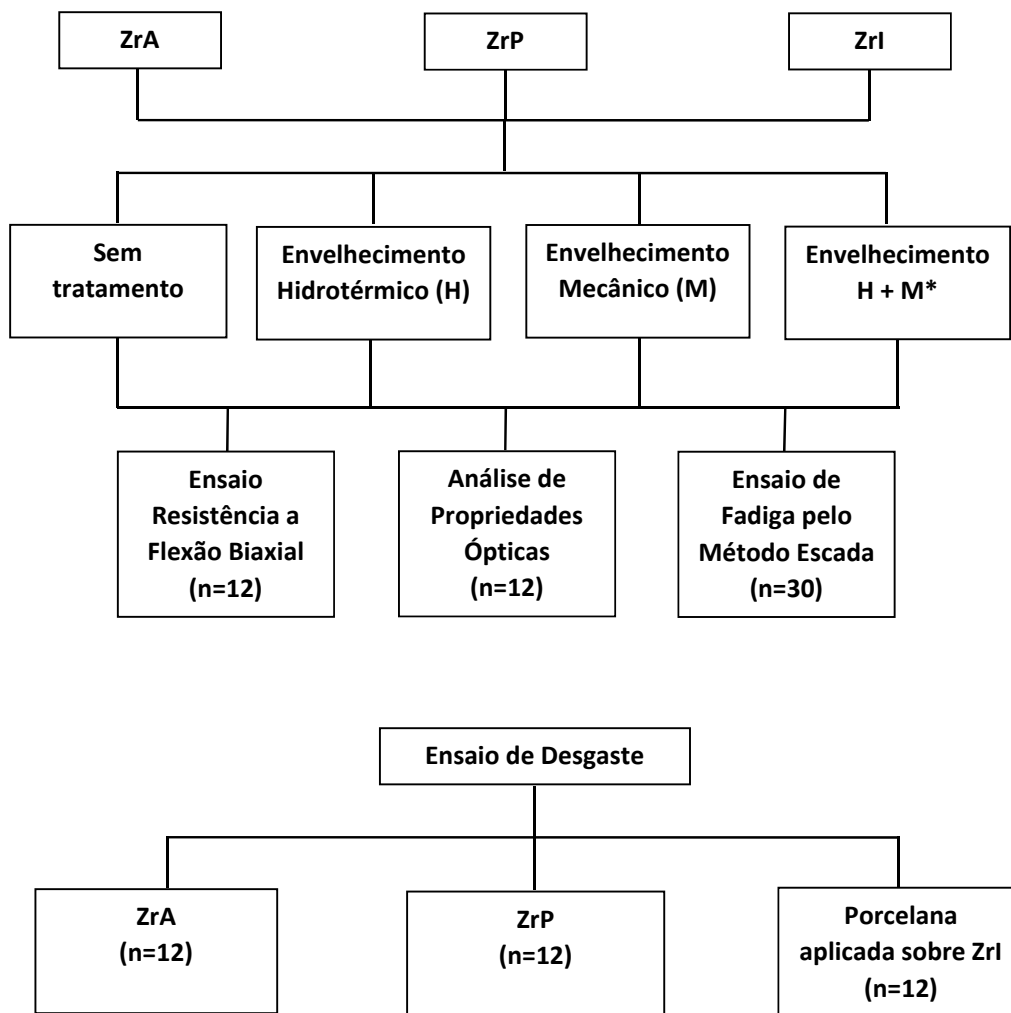
Material (nome comercial)	Sigla	Composição*	Fabricante/número da partida
Zircônia monolítica anterior (<i>Prettau Anterior</i>)	ZrA	<12% Y ₂ O ₃ , <1% Al ₂ O ₃ , máx. 0,02% SiO ₂ , máx. 0,01% Fe ₂ O ₃ , máx. 0,04% Na ₂ O	Zirkonzahn, Bruneck, Itália/ZB4221B
Zircônia monolítica posterior (<i>Prettau</i>)	ZrP	4–6% Y ₂ O ₃ , <1% Al ₂ O ₃ , máx. 0,02% SiO ₂ , máx. 0,01% Fe ₂ O ₃ , máx. 0,04% Na ₂ O	Zirkonzahn, Bruneck, Itália/ZB3208A
Zircônia de infraestrutura (<i>ICE-Zirkon</i>)	ZrI	4–6% Y ₂ O ₃ , <1% Al ₂ O ₃ , máx. 0,02% SiO ₂ , máx. 0,01% Fe ₂ O ₃ , máx. 0,04% Na ₂ O	ICE Zirkon, Zirkonzahn, Bruneck, Itália/ZB4131B
Porcelana de cobertura (<i>VM9 Dentin</i>)	Pr	SiO ₂ (60–64%), Al ₂ O ₃ (13–15%), K ₂ O (7–10%), Na ₂ O (4–6%), TiO ₂ (<0,5%), CeO ₂ (<0,5%), ZrO ₂ (0–1%), CaO (1–2%), B ₂ O ₃ (3–5%), BaO (1–3%), SnO ₂ (<0,5%), Mg, Fe e P óxidos (<0,1%)	Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha/ 21,740

* Informação sobre os materiais da marca Zirkonzahn tomada de: Sulaiman TA, et al. Impact of gastric acidic challenge on surface topography and optical properties of monolithic zirconia. Dent Mater (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.010>. E do material da marca Vita é a proporcionada diretamente pelo fabricante.

Fonte: elaboração própria.

Para auxiliar na compreensão desse trabalho, a seguir na Figura 1 é apresentado um esquema que ilustra o delineamento experimental.

Figura 1- Materiais, tratamentos, ensaios e respectivo número de repetições.



* Envelhecimento somente utilizado para o ensaio de Resistência à Flexão Biaxial e análise de Propriedades Ópticas

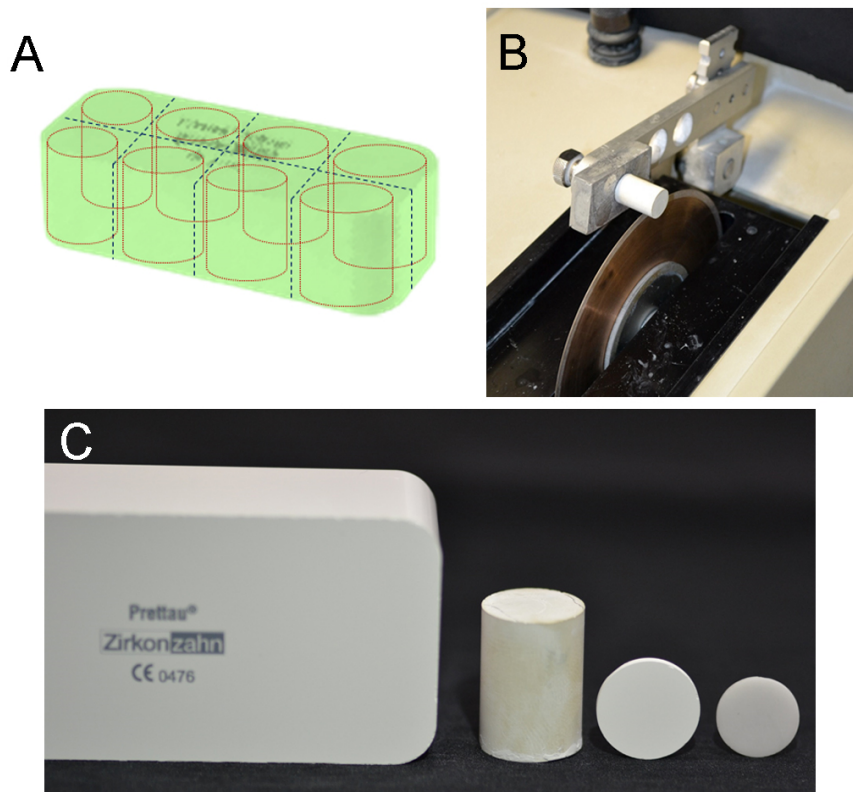
Fonte: elaboração própria.

4.1 Preparação dos Espécimes

Os espécimes das zircônias foram confeccionados na forma de discos com dimensões finais de 1,2 mm de espessura e 12 mm de diâmetro após sinterização e acabamento (ISO 6872:2008 Dentistry – Ceramic materials). Os blocos pré-sinterizados de Y-TZP dos três materiais foram primeiramente divididos em blocos menores, e estes usinados em forma cilíndrica, com 15 mm de diâmetro. Depois cortados no sentido transversal com disco de corte diamantado (Extec High

Concentration, Extec Enfield, CT, EUA), em cortadeira de precisão (IsoMet 1000 Precision Saw, Buehler, IL, EUA) sob abundante refrigeração com água (Figura 2). Previamente ao processo de sinterização realizou-se o acabamento de ambas as faces dos discos, na polidora automática (Aropol 2V, Arotec, SP, Brasil) a 300 rpm, sob 1 kgf de pressão, usando lixa de carbeto de silício granulação nominal 4000 (CarbiMet Grit 4000, Buehler, Ill, USA), durante 60 segundos por face e sob abundante refrigeração com água destilada. Utilizou-se um dispositivo configurável fabricado em aço inox para limitar o desgaste nas superfícies dos espécimes de forma a ficarem paralelas entre si. Logo após, os espécimes foram submetidos a 2 ciclos de limpeza de 10 minutos cada no ultrassom (Ultrasonic Cleaner 1440D, Odontobrás, SP, Brasil), e imersos em água deionizada, e para finalizar, foram secos por duas horas em estufa não umidificada a 40° C (150 9001, Quimis, SP, Brasil).

Figura 2- Ilustração de como foram preparados os espécimes de zircônia.



A – Esquema mostrando os cortes realizados no bloco, primeiramente foram obtidas peças menores (cortes ressaltados com linha pontilhada azul) e posteriormente estas peças foram usinadas em formato cilíndrico (pontilhado vermelho). **B** – Corte transversal dos cilindros no formato final dos espécimes. **C** – Fotografia que ilustra o processo para obtenção dos espécimes; de esquerda à direita, desde o bloco comercial, passando por cilindro, disco e disco sinterizado.
Fonte: elaboração própria.

A sinterização dos espécimes (inFire HTC speed, Sirona, Salzburg, Áustria) de ZrA e ZrP realizou-se a 1600° C e ZrI a 1500° C, os três materiais foram mantidos nesta temperatura por duas horas, as taxas de aquecimento e resfriamento foram de 8°C/min e as temperaturas de início e finalização foram de 50°C para as zircônias monolíticas e 30°C para a de infraestrutura.

Para o ensaio de desgaste usou-se como grupo controle a zircônia de infraestrutura com cobertura com porcelana. A aplicação da porcelana (VM9, Vita) foi feita seguindo as recomendações do fabricante; primeiramente a queima de limpeza, logo a aplicação da camada de lavagem (*wash*) e depois, três aplicações consecutivas da porcelana. Seguiu-se a sequência de queima recomendada. Para auxiliar no

processo de cobertura, foi usado um dispositivo ajustável, fabricado em aço inox e com o formato final requerido, que uniformizou a quantidade de porcelana colocada a cada incremento de forma que, a porcelana que for colocada, foi sempre a mesma em volume.

O polimento dos espécimes já sinterizados, efetuou-se com ajuda de uma polidora automática (Aropol 2V, Arotec) a 600 rpm e sob 1 kgf de pressão e está esquematizada a seguir na Tabela 2. Logo após, e previamente à realização dos diversos ensaios, os espécimes submeteram-se a 2 ciclos de limpeza ultrassônica (Ultrasonic Cleaner 1440D, Odontobrás) imersos em acetona e etanol (Chemco, SP, Brasil) subseqüentemente por 10 minutos cada e secos em estufa não umidificada (150 9001, Quimis, SP, Brasil) a 40° C durante 8 horas.

Tabela 2- Protocolo de polimento para os espécimes já sinterizados.

Substrato polidor/lubrificante	ZrA	ZrP	Pr
Lixa de carbeto de silício granulação 320^a / água	_____	_____	5 min
Lixa de carbeto de silício granulação 600^b / água	_____	_____	5 min
Lixa de carbeto de silício granulação 1200^c / água	_____	_____	5 min
Lixa de carbeto de silício granulação 2500^d / água	_____	_____	2 min 30s
Pano para polimento ^e/Pasta diamantada 1 µm^f	4 min	4 min	4 min
Pano para polimento ^e/Pasta diamantada 0,25 µm^g	4 min	4 min	4 min

a = CarbiMet Grit 320, Buehler, Ill, USA; **b** = CarbiMet Grit 600, Buehler; **c**: CarbiMet Grit 1200, Buehler; **d** = Buehler-Met II P2500, Buehler; **e** =Microcloth PSA 8", Buehler; **f** = 1 µm Polycrystalline Diamond Suspension- water based, Allied, USA; **g** = 0.25 µm Polycrystalline Diamond Suspension- water based, Allied, USA.

Fonte: elaboração própria.

4.2 Envelhecimento por Ciclagem Mecânica

Este processo foi realizado na máquina simuladora de fadiga mecânica (Byocycle Cicladora Termomecânica, BioPdi, SP, Brasil), que aplica carga sobre 10 espécimes simultaneamente. Foram usadas cargas correspondentes a 40% da resistência à flexão biaxial estática de cada material (para determinar essa força realizou-se previamente um ensaio realizado de acordo à ISO-6872:2008), e numa frequência de 4 Hz (intervalos de pressão de 125 milissegundos), por 1 x 10⁶ ciclos com os espécimes submergidos em água destilada à temperatura de 37° C. As forças usadas foram de 440 N para ZrI, 360 N para ZrA e 480 N para ZrP.

4.3 Envelhecimento Hidrotérmico

Este envelhecimento foi realizado sob vapor de água a 120°C sob dois bares de pressão em autoclave (DG Line, Termotron, Piracicaba, Brasil) por 5 horas¹¹ (ISO 13356).

4.4 Envelhecimento Hidrotérmico Adicional à Ciclagem Mecânica

Este processo consistiu em submeter ao envelhecimento hidrotérmico, os espécimes que previamente passaram pela ciclagem mecânica seguindo os parâmetros estabelecidos previamente nos itens 4.2 e 4.3.

4.5 Caracterização Superficial dos Espécimes

Na procura de evidências de possíveis alterações superficiais provocadas pelos processos de envelhecimento, avaliaram-se amostras representativas de cada grupo (n=3) por microscopia eletrônica de varredura (MEV - JMS-T33A Scanning Microscope, JEOL, MA, EUA), no modo *low gentle bean*, sem cobertura condutiva.

Além disso, foram determinadas as porcentagens das fases cristalinas presentes na Y-TZP (monoclínica, tetragonal ou cúbica) pelo método de Garvie e Nicholson²⁸ modificado por Toraya et al.,⁷⁸. Para isto, realizou-se a análise dos espécimes por difração de raios-X (DRX - Rint 2000, Rigaku, Tokio, Japan). Os parâmetros do teste foram: radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), a uma tensão de 40 kV e 70 mA, com varredura entre 20° e 90° e tempo de integração de 3 segundos. Após estas análises os espécimes usados descartaram-se.

Também foi feita a análise da topografia superficial por microscopia confocal a laser (LEXT OLS4100, Olympus, Shinjuku-ku, Toquio, Japão) para determinar a mudança na rugosidade dos materiais após os tratamentos de envelhecimento.

4.6 Análise das Propriedades Ópticas

Para testar a hipótese de que as transformações de fase cristalina originadas dos processos de envelhecimento possam alterar as propriedades ópticas da Y-TZP monolítica avaliaram-se as propriedades ópticas de refletância media (%), parâmetro de translucidez, opacidade (%) e a soma de absorção e dispersão de luz (%). Realizaram-se medidas de luz refletida nos comprimentos de onda dos 400 – 700 nm, dos espécimes antes e depois de serem submetidos ao envelhecimento (n=12). Mediu-se a intervalos de 10 nm com ajuda de um espectrofotômetro computadorizado (CM-2600d, Konica Minolta Sensing, Inc., Osaka, Japão). Valores de luminosidade, croma vermelho-verde e amarelo-azul foram calculados desde os dados de refletância usando um programa de computador (Spectra-Magic V 3.61, Konica Minolta Sensing Inc., Osaka, Japão). Estes valores usaram-se nas seguintes equações para calcular as propriedades ópticas como previamente feito por Shiraishi et al. ⁶⁹:

- a) Refletância media: soma da refletância em cada comprimento de onda dividido pelo número de medições
- b) Opacidade (%): $\frac{R_p}{R_b} \times 100$
Onde: R_p = refletância sob fundo preto, R_b = refletância sob fundo branco.
- c) Translucidez: $[(L_p - L_b)^2 + (\alpha_p - \alpha_b)^2 + (\beta_p - \beta_b)^2]^{1/2}$
Onde: L_p = Luminosidade sob fundo preto, L_b = Luminosidade sob fundo branco, α_p = croma vermelho-verde sob fundo preto, α_b = croma vermelho-verde sob fundo branco, β_p = croma amarelo-azul sob fundo preto, β_b = croma amarelo-azul sob fundo branco.
- d) Soma de dispersão (D) e absorção (A) expressado em porcentagem:

$$D + A = 100 - (T + R_p)$$

4.7 Ensaio de Resistência à Flexão Biaxial

Espécimes de cada material envelhecidos ou não (n = 12) foram submetidos ao ensaio de flexão biaxial (ISO 6872:2008), em máquina de ensaio universal (MTS 810 Material Test System, Edem Prairie, MN, EUA). Cada espécime foi alocado de forma concêntrica sobre um dispositivo fabricado em aço inoxidável constando de uma base com três esferas (diâmetro 3,2 mm), fixadas equidistantes a 120° sobre a circunferência de um círculo com 10 mm de diâmetro e uma ponta atuadora de formato cilíndrico (1,5 mm de diâmetro) incidiu perpendicularmente no centro do cada um dos

espécimes. O teste foi realizado aplicando-se uma força compressiva unidirecional, com uma taxa de compressão de 1,0 mm/min, até a ocorrência de falha.

A força máxima registrada no ensaio (N) era inserida na equação a seguir, para calcular a resistência à flexão biaxial (MPa), de acordo com a norma ISO 6872:2008:

$$\sigma = -0,2397 \frac{P(X-Y)}{b^2}$$

$$X = (1+\nu) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\left(\frac{1-\nu}{2} \right) \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \right]$$

$$Y = (1+\nu) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1-\nu) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2$$

Onde: σ = Força máxima de tensão (Mega Pascal); P = Total de carga necessária para causar a fratura (Newton); b = Espessura da amostra na origem da fratura (mm); ν = Razão de Poisson; r1 = Raio do círculo do suporte (mm); r2 = Raio da área da carga (mm); r3 = Raio da amostra (mm).

4.8 Limite de Fadiga

Trinta espécimes por grupo foram submetidos ao ensaio de resistência à fadiga através do método escada, que consiste em submeter cada espécime a ciclos de carga sinusoidal até determinado número de ciclos. Com base no ensaio de flexão descrito anteriormente, foi determinada a carga inicial para o ensaio de fadiga que foi equivalente a 60% da carga de fratura em flexão. O espécime foi submetido à ciclagem mecânica nesta determinada carga e, se neste momento fraturar, a tensão sofria um decréscimo no valor de 5% da carga inicial e um novo ensaio era efetuado em outro espécime. Quando a fratura não ocorria, a carga era elevada no mesmo valor e um novo espécime era ensaiado e, assim sucessivamente, até que se observe que a variação se concentrava em um degrau (escada). Após completar um mínimo de 15 espécimes testados e desprezando-se a rampa inicial, para os quais os espécimes se romperam, os dados obtidos foram submetidos ao método estatístico desenvolvido por Draughn²¹ para determinação da média e desvio padrão de limite de fadiga.

O limite de fadiga foi determinado para as três zirconias nas condições: 1) sem tratamento, 2) envelhecimento hidrotérmico e 3) envelhecimento mecânico, a associação do hidrotérmico e mecânico não foi testada.

4.9 Ensaio de Desgaste

Apenas para esse ensaio foi usada a zirconia de infraestrutura coberta de porcelana como controle. O teste de desgaste foi realizado na máquina cicladora universal (Biocycle, BioPdi) e foi induzido por meio de ciclos de pressão com deslizamento. Cada espécime foi posicionado em um suporte fabricado em aço inox que manteve o espécime inclinado a 10° em relação à base da máquina (horizontal), sendo a carga aplicada por meio de esferas de tungstênio de 4 mm de diâmetro acopladas (Intebra, SP, Brasil) aos indentadores. Os espécimes (n=12) dos três grupos foram submetidos a 10⁵ ciclos, com força de 100 N, em intervalos de aplicação/liberação de carga de 250 milissegundos (2Hz) e com deslizamento de 3 mm, sob imersão em água destilada à temperatura de 37°C. Após o ensaio de desgaste os espécimes foram limpos em ultrassom imersos em acetona e etanol (Chemco, SP, Brasil) subsequentemente por ciclos de 10 minutos cada, e secos em estufa (150 9001, Quimis, SP, Brasil) durante 8 horas e analisados para detectar as possíveis alterações superficiais e quantificar o desgaste realizado.

O desgaste foi avaliado pela análise da topografia superficial por microscopia confocal a laser (LEXT OLS4100, Olympus, Shinjuku-ku, Toquio, Japão) no intuito de quantificar o desgaste provocado nos materiais. A análise foi numa magnificação de 107X. Foram obtidos valores de Sa (rugosidade média absoluta) de cada superfície usando o próprio software do aparelho e imagens representativas de cada superfície. Também foram obtidos os perfis dos desgastes provocados.

4.10 Análise Estatística

Respeitados os requisitos de normalidade (Kolmogórov-Smirnov, $p < 0,05$) e homocedasticidade, as coordenadas de cor foram analisadas mediante Kruskal-Wallis e testes de Dunn para comparação múltipla. As propriedades ópticas mediante ANOVA a dois fatores e testes de Dunnet. Na resistência a flexão biaxial foi usado

ANOVA a dois fatores e testes de Tukey. Para determinar as diferenças nos valores de fadiga media foi usado ANOVA a dois fatores e testes de Dunnet.

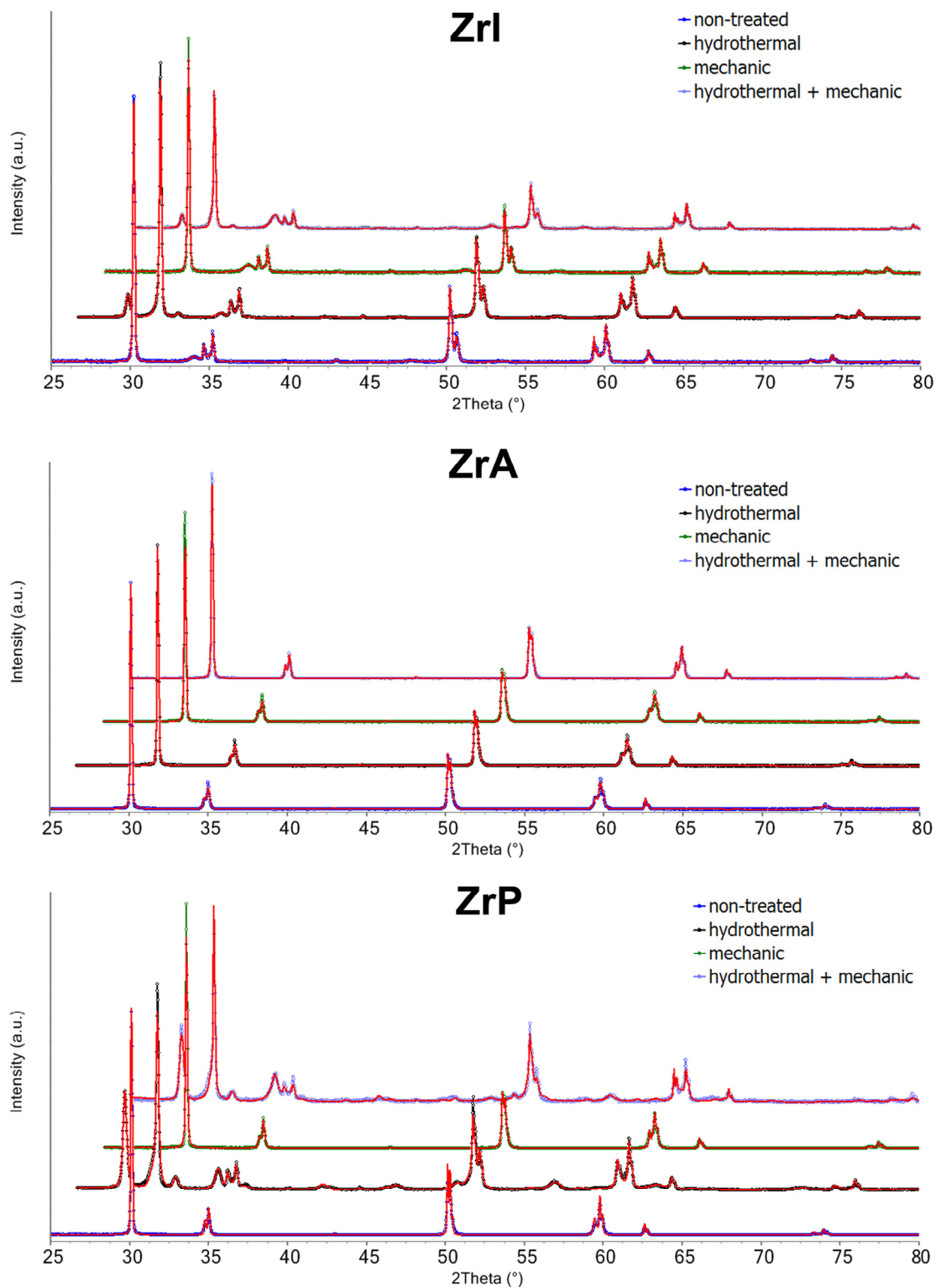
5 RESULTADO

5.1 Caracterização Superficial

As alterações provocadas pelos três processos de envelhecimento induzidos estão detalhadas a continuação conforme ao que cada análise mostrou.

5.1.1 Análise por difração de raios-X (DRX)

Com o objetivo de confirmar a efetividade dos envelhecimentos induzidos, as fases monoclinica, tetragonal e cúbica de três espécimes de cada grupo envelhecido ou não foram identificadas por meio de difração de raios-X. As mudanças nos padrões de difração (Figura 3), foram identificadas através da comparação com microfichas padrão obtidas em bases de dados de cristalografia (Bases de estruturas cristalinas – CAPES). O resultado da quantificação das fases cristalinas presentes nos materiais prévio e após os tratamentos encontra-se detalhada na Tabela 3.

Figura 3- Padrões de difração para ZrI, ZrA e ZrP, de acordo ao tratamento.

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 3- Porcentagem das fases cristalinas nas zircônias de acordo ao tipo de envelhecimento, análise por difração de raios-X.

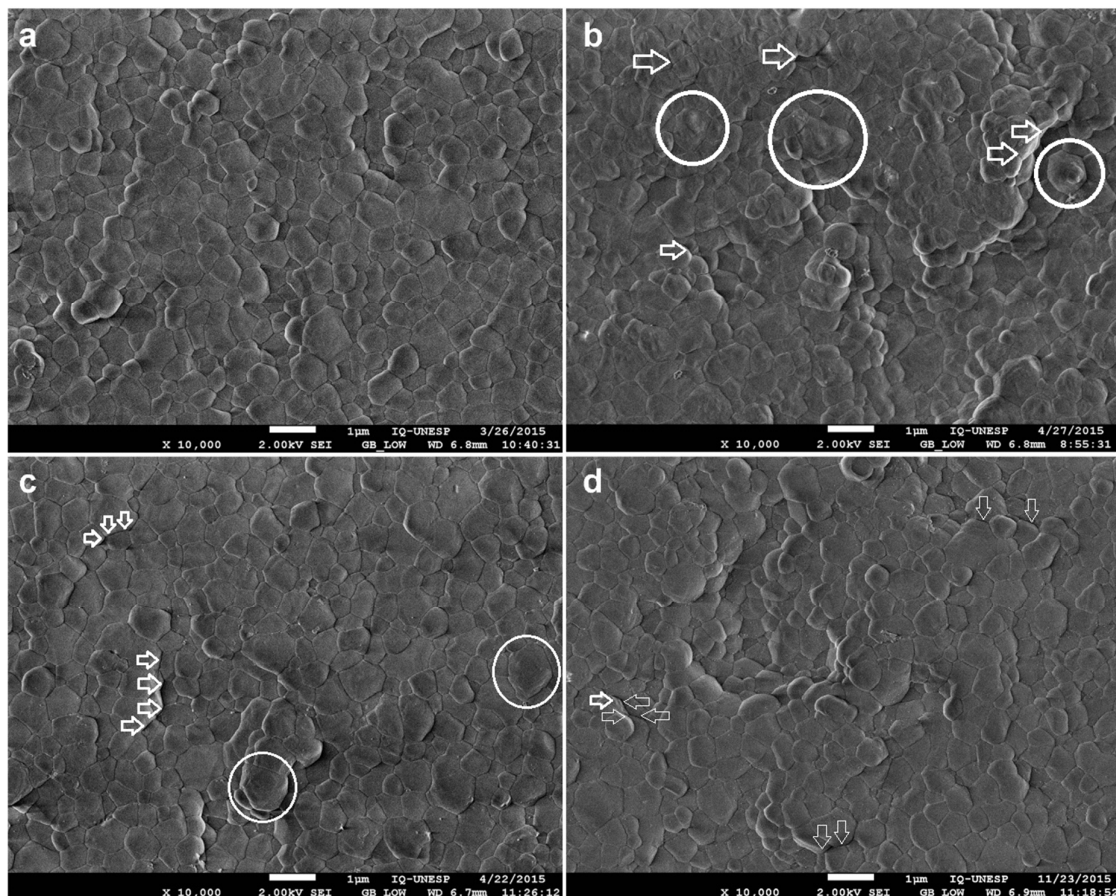
	Envelhecimento	Tetragonal	Cúbica	Monoclínica	Total
ZrI	Controle	88,86	11,14	0,00	100,00
	Hidrotérmico	64,61	10,50	24,89	100,00
	Mecânico	88,06	11,94	0,00	100,00
	Hidrotérmico Mecânico +	54,84	20,47	24,68	100,00
ZrA	Controle	81,04	18,96	0,00	100,00
	Hidrotérmico	78,42	21,58	0,00	100,00
	Mecânico	82,31	17,69	0,00	100,00
	Hidrotérmico Mecânico +	87,16	12,84	0,00	100,00
ZrP	Controle	100,00	0,00	0,00	100,00
	Hidrotérmico	49,91	10,38	39,71	100,00
	Mecânico	100,00	0,00	0,00	100,00
	Hidrotérmico Mecânico +	58,45	11,68	29,87	100,00

Quantificação pelo método de Garvie e Nicholson²⁸, modificado por Toraya et al⁷⁸.
Fonte: Elaboração própria.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a leitura não se aplicou nenhum recobrimento nos espécimes para evitar mascarar possíveis achados, mesmo considerando eventuais dificuldades de focalização. As imagens de cada superfície registraram-se em ampliações de 5.000x, 10.000x e 30.000x vezes, dependendo do grupo selecionado. As Figuras 4, 5 e 6 mostram as imagens representativas das zircônias de infraestrutura, zircônia monolítica anterior e, zircônia monolítica posterior correspondentemente. Em três imagens representativas de cada material e de cada condição foi feito o cálculo do tamanho médio dos grãos presentes nas imagens pelo método planimétrico e, também do perímetro, com ajuda de um programa de computador (*Image analysis in Java*, NIH), usando a ferramenta poligonal. Os tamanhos médios encontram-se detalhados na Tabela 4.

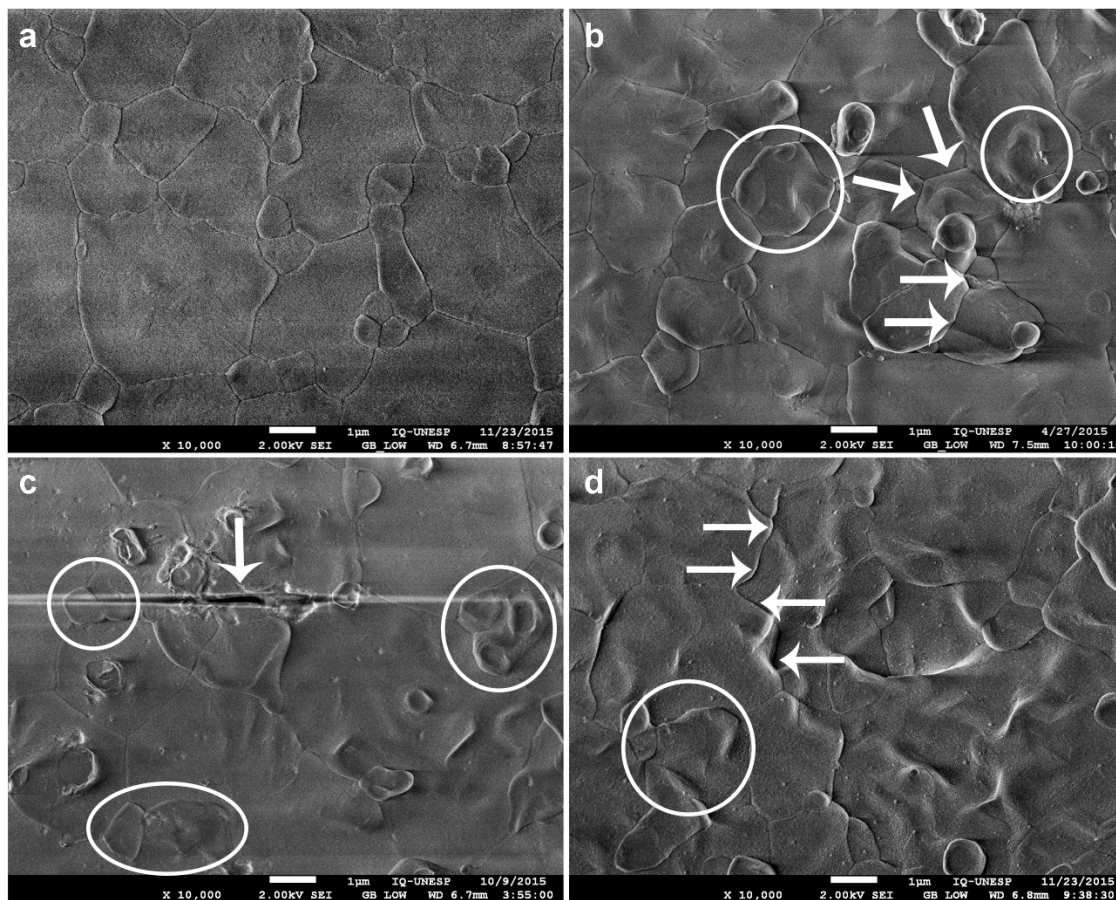
Figura 4- Micrografias representativas do material ZrI antes e após ser submetido aos processos de envelhecimento; a) hidrotérmico, b) mecânico e c) hidrotérmico mais mecânico.



Note-se os grãos elevados e espaços vazios provocados pelos envelhecimentos. Existiu perda de continuidade nos limites entre os grãos (setas brancas), e zonas de nucleação e crescimento precoces (áreas delimitadas pelos círculos brancos). Modo de análise *Low Gentle-Beam*, 2 kV de aceleração e sem cobertura condutiva.

Fonte: Elaboração própria.

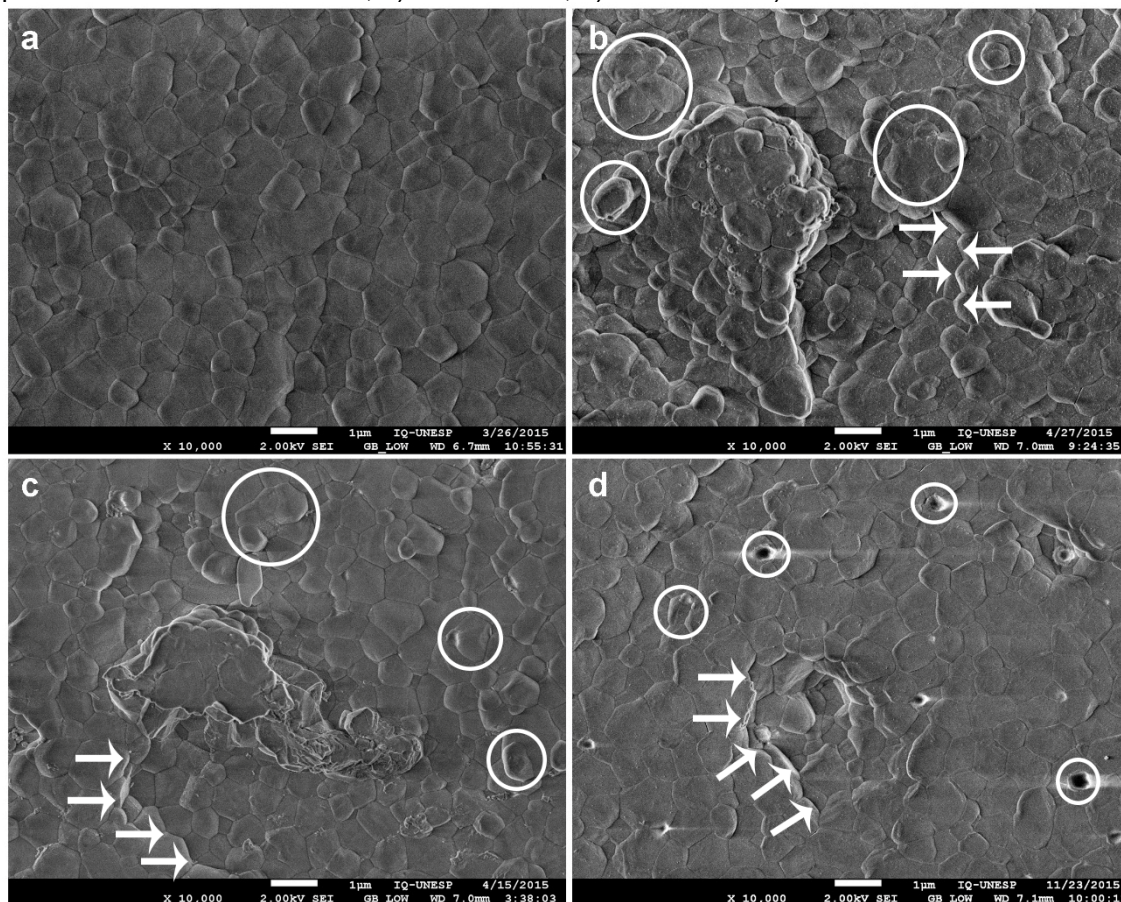
Figura 5- Micrografias representativas do material ZrA antes e após ser submetido aos processos de envelhecimento; a) hidrotérmico, b) mecânico e c) hidrotérmico mais mecânico.



Note-se os grãos elevados e espaços vazios provocados pelos envelhecimentos. Existiu perda de continuidade nos limites entre os grãos (setas brancas), e zonas de nucleação e crescimento precoces (áreas delimitadas pelos círculos brancos). Modo de análise *Low Gentle-Beam*, 2 kV de aceleração e sem cobertura condutiva.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 6- Micrografias representativas do material ZrP antes e após ser submetido aos processos de envelhecimento; a) hidrotérmico, b) mecânico e c) hidrotérmico mais mecânico.



Note-se os grãos elevados e espaços vazios provocados pelos envelhecimentos. Existiu perda de continuidade nos limites entre os grãos (setas brancas), e zonas de nucleação e crescimento precoces (áreas delimitadas pelos círculos brancos). Modo de análise *Low Gentle-Beam*, 2 kV de aceleração e sem cobertura condutiva.

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 4- Tamanho médio dos grãos antes e após os diferentes tratamentos.

Material	Área do grão (μm^2)			
	Sem tratamento	Envelhecimento hidrotérmico	Ciclagem mecânica	Hidrotérmico e mecânico
ZrI	0,31	0,28	0,27	0,29
ZrA	4,87	5,52	2,54	4,22
ZrP	0,55	0,41	0,54	0,44

Fonte: Elaboração própria.

5.1.3 Microscopia confocal a laser

Amostras representativas dos espécimes envelhecidos foram analisados no microscópio confocal a laser (n=12) para obter medidas de rugosidade total (S_a) e os dados obtidos encontram-se a seguir na Tabela 5. A análise de variância a dois fatores (material e envelhecimento) não foi significativa (Tabela 6).

Tabela 5- Valores médios e desvio padrão de rugosidade (S_a em μm).

Material	Sem tratamento	Envelhecimento hidrotérmico	Ciclagem mecânica
ZrI	0,25 \pm 0,07	0,28 \pm 0,09	0,29 \pm 0,09
ZrA	0,30 \pm 0,07	0,30 \pm 0,10	0,31 \pm 0,09
ZrP	0,23 \pm 0,06	0,28 \pm 0,10	0,27 \pm 0,07

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 6- Valores da análise ANOVA a dois fatores para rugosidade.

Fonte de Variação	Soma de quadrados	GL	Quadrado Médio	F	Sig.
Material	0,043	2	0,21	2,988	0,054
Envelhecimento	0,025	2	0,12	1,726	0,182
Interação	0,006	4	0,002	0,219	0,927
Erro	0,903	126	0,007		
Total Corrigido	0,977	134			

Fonte: Elaboração própria.

5.2 Mudanças nas Propriedades Ópticas

Os valores de luminosidade, croma vermelho-verde e amarelo-azul estão detalhados a seguir na Tabela 7, as curvas de refletância dos materiais com os seus respectivos tratamentos estão ilustradas na Figura 7 e, as mudanças nas propriedades ópticas de refletância média, opacidade, translucidez e absorção-dispersão após os

processos de envelhecimento induzido estão ilustradas nas Figuras 8, 9, 10 e 11 respectivamente.

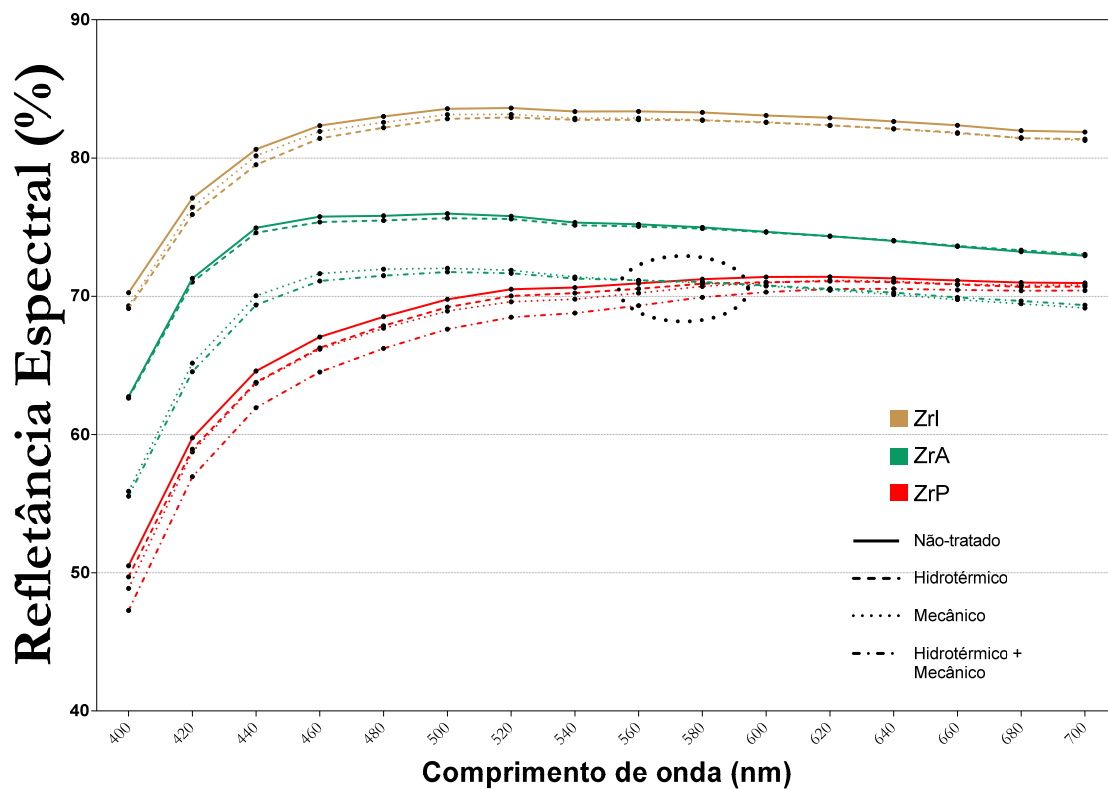
Tabela 7- Medias das coordenadas de cor antes e após envelhecimento hidrotérmico, ciclagem mecânica e a combinação dos dois anteriores.

Material	Tratamento	Luminosidade	Croma vermelho-verde	Croma amarelo-azul
ZrI	Sem tratamento	93,13	-1,08	1,46
	Hidrotérmico	92,86	-1,14*	1,74
	Mecânico	92,91	-1,12	1,44
	Hidrotérmico e Mecânico	92,41	-1,00	1,74
ZrA	Sem tratamento	89,47	-0,94	0,18
	Hidrotérmico	89,40	-0,86	0,33
	Mecânico	87,57*	-1,23	0,67
	Hidrotérmico e Mecânico	87,55*	-1,24*	1,10
ZrP	Sem tratamento	87,34	-1,37	4,22
	Hidrotérmico	87,14	-1,41	4,54
	Mecânico	87,01	-1,12*	4,45
	Hidrotérmico e Mecânico	86,74	-1,11*	4,89

Asteriscos indicam diferença estatística quando comparado com o grupo não tratado (n=12, testes de Dunn, $p < 0,05$).

Fonte: Elaboração própria.

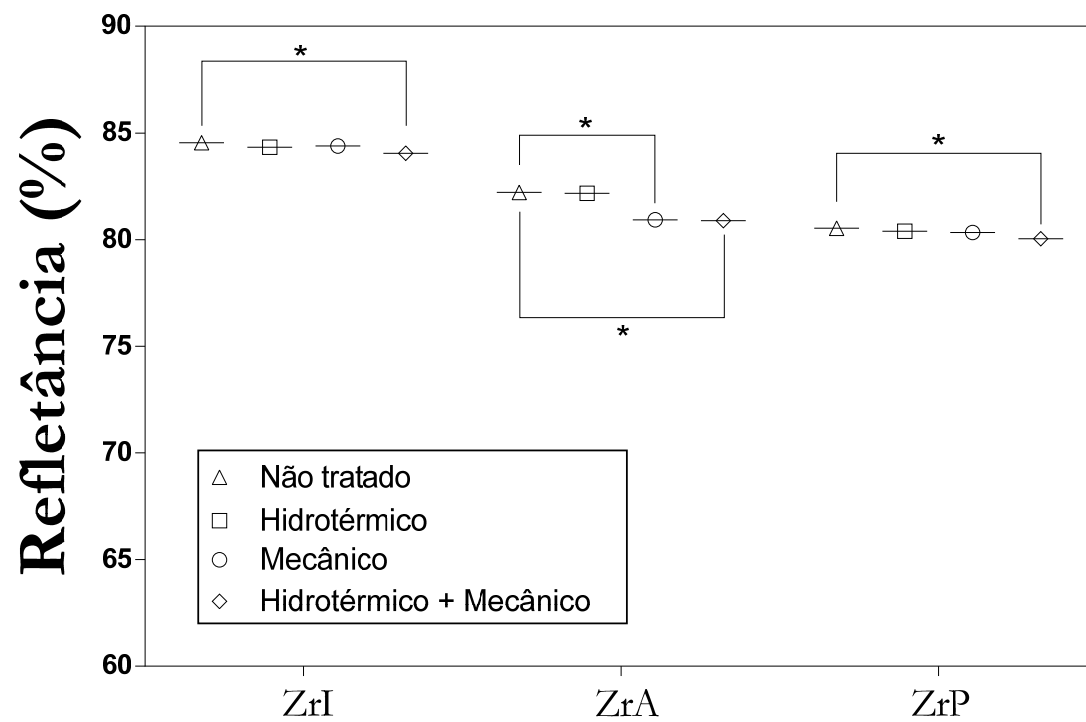
Figura 7- Curva de refletância espectral média (n=12) dos materiais em relação aos tratamentos.



O pontilhado oval ressalta o lugar onde a curva dos espécimes da zircônia monolítica anterior tratados com ciclagem mecânica associada ou não ao tratamento hidrotérmico cruza em forma descendente a curva da zircônia posterior.

Fonte: Elaboração própria.

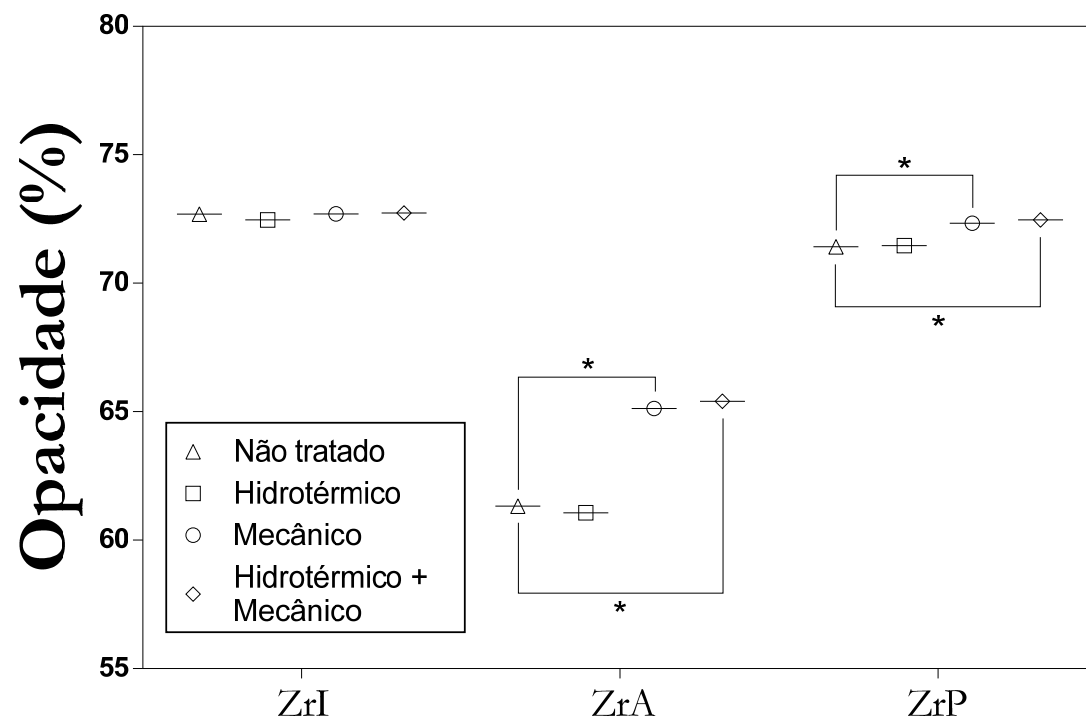
Figura 8- Propriedade óptica de refletância média dos materiais antes e depois dos processos de envelhecimento.



n = 12, * = diferença estatisticamente significativa, ANOVA a dois fatores e testes de Dunnet, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

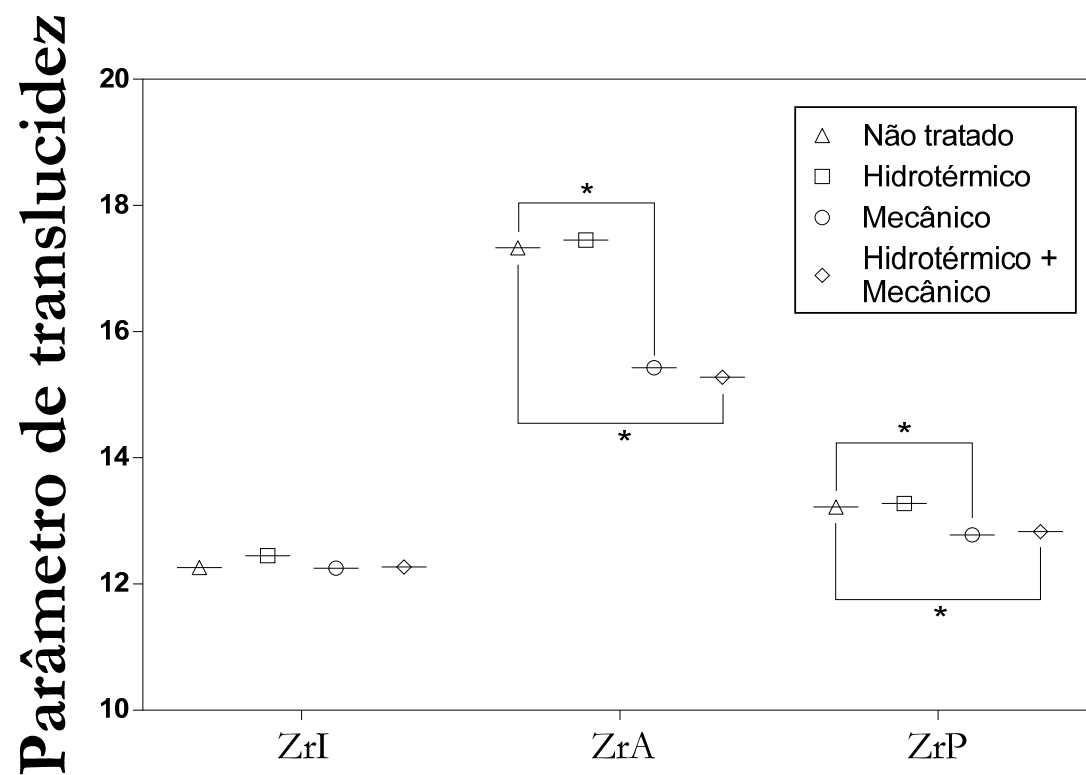
Figura 9- Propriedade óptica de opacidade dos materiais antes e depois dos processos de envelhecimento.



n = 12, * = diferença estatisticamente significativa, ANOVA a dois fatores e testes de Dunnet, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

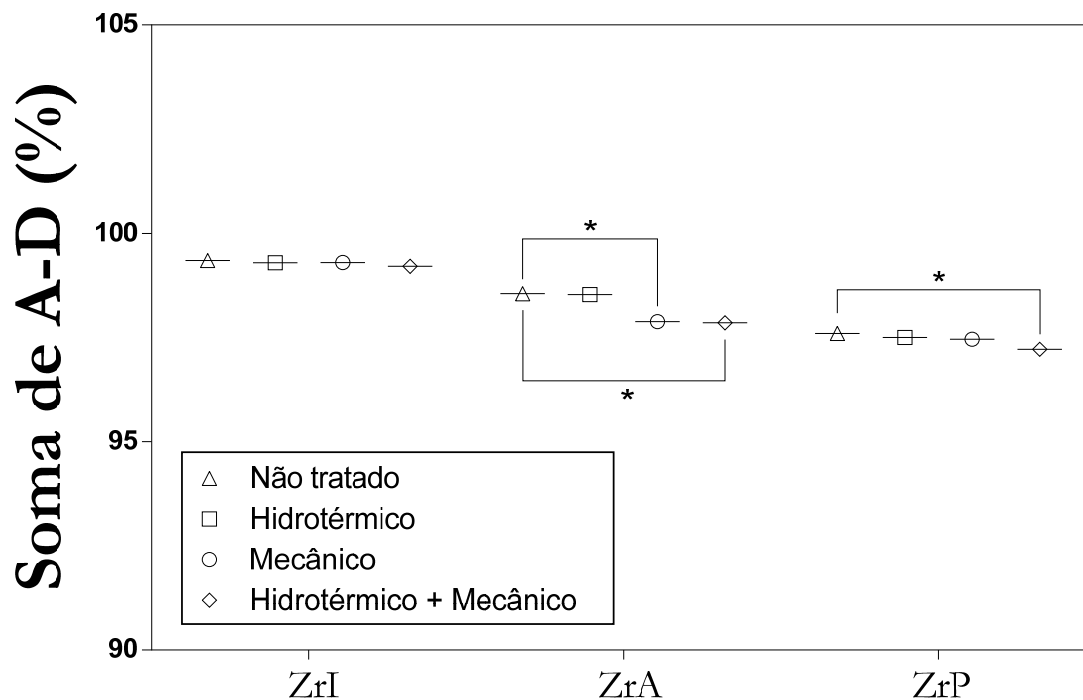
Figura 10- Propriedade óptica de parâmetro de translucidez dos materiais antes e depois dos processos de envelhecimento.



n = 12, * = diferença estatisticamente significativa, ANOVA a dois fatores e testes de Dunnet, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 11- Propriedade óptica de soma de absorção e dispersão de luz dos materiais antes e depois dos processos de envelhecimento.



n = 12, * = diferença estatisticamente significativa, ANOVA a dois fatores e testes de Dunnet, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

5.3 Resistência à Flexão Biaxial

A Tabela 8 mostra a análise de ANOVA a dois fatores, que foi significativa para material, tratamento e interação. O material ZrA diminuiu significativamente a sua resistência a fratura após o tratamento mecânico e a combinação hidrotérmico-mecânico. As mudanças nos materiais ZrI e ZrP não foram significativas ($p < 0,05$). Os valores médios de resistência a flexão estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 8- ANOVA a dois fatores para resistência à flexão biaxial.

Fonte	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	Sig.
Tratamento	692488	3	230829	85,03	0,001
Material	2.555e+006	2	1.278e+006	15,36	0,001
Interação	243008	6	40501	2,70	0,0165
Erro	2.163e+006	144	15024		
Total	5.654e+006	155			

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 9- Valores de resistência à flexão biaxial dos materiais frente aos tratamentos.

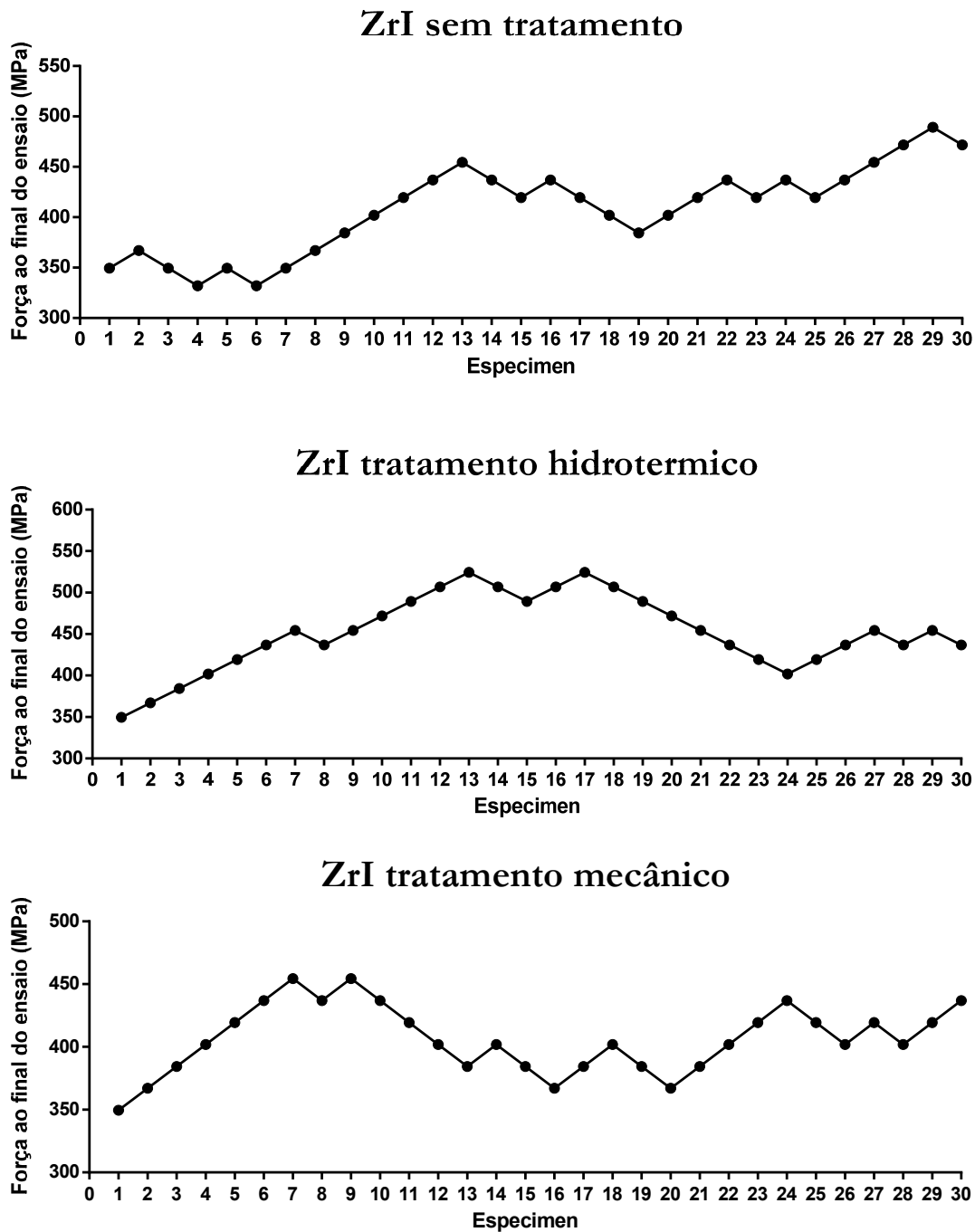
Tratamento	ZrI	ZrA	ZrP
Sem tratamento	1048,1 ± 131,3 ^{Aab}	853,5 ± 123,2 ^{Ba}	1162,6 ± 150,3 ^{Aab}
Hidrotérmico	1187,2 ± 297,5 ^{Aa}	721,8 ± 208,7 ^{Ba}	1189,3 ± 246,8 ^{Aa}
Mecânico	965,4 ± 106,6 ^{Ab}	552,3 ± 89,2 ^{Bb}	992,0 ± 115,2 ^{Ab}
Hidrotérmico e Mecânico	1066,7 ± 107,4 ^{Aab}	531,1 ± 44,2 ^{Bb}	1035,1 ± 137,6 ^{Aab}

Letras maiúsculas sobrescritas dentro das linhas e minúsculas nas colunas, indicam diferença estatística ($p < 0,05$, teste de Tukey, $n=12$).

Fonte: Elaboração própria.

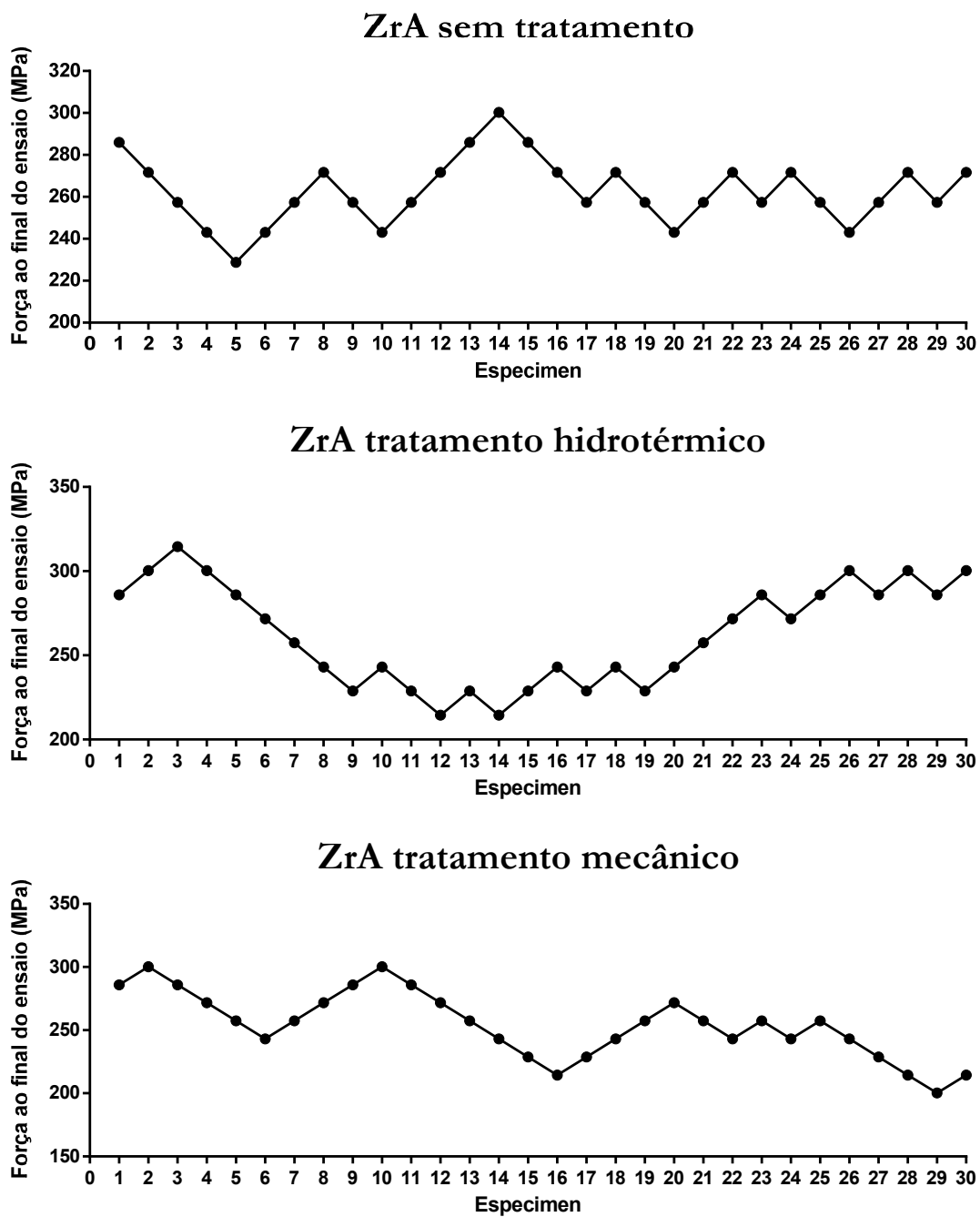
5.4 Limite de Fadiga.

Para determinação da média e desvio padrão de limite de fadiga, os dados obtidos de falha ou sobrevivência no ensaio de fadiga, foram submetidos ao método estatístico desenvolvido por Draughn²¹. Na Figura 12 encontram-se ilustrados os comportamentos da zircônia de infraestrutura frente à fadiga antes e após passar pelos métodos de envelhecimento (hidrotérmico e mecânico), na Figura 13 o da zircônia monolítica anterior e na 14 o da posterior. Pelo ensaio foi determinado que a resistência à fadiga média de alguns dos materiais mudou após os tratamentos (detalhes na Tabela 10). ZrI e ZrP foram significativamente mais resistentes à fadiga do que ZrA. O envelhecimento hidrotérmico aumentou significativamente o limite de fadiga de ZrI e ZrP, enquanto ZrA não sofreu influência de qualquer tratamento.

Figura 12- Gráficos mostrando o comportamento da zircônia de infraestrutura frente a fadiga.

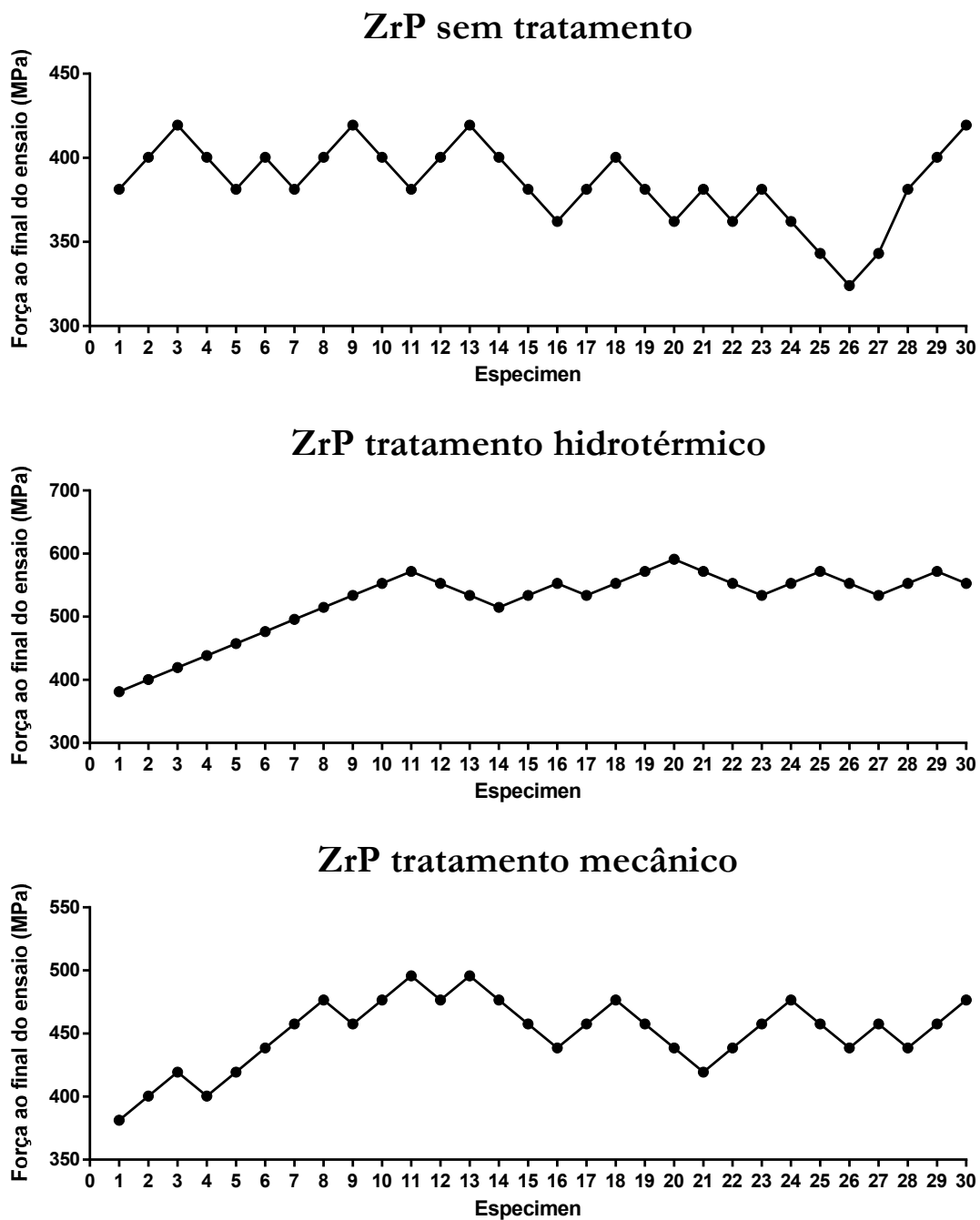
Fonte: Elaboração própria.

Figura 13- Gráficos mostrando o comportamento da zircônia de monolítica anterior frente a fadiga.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 14- Gráficos mostrando o comportamento da zircônia de monolítica posterior frente a fadiga.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 10- Média e desvio padrão do limite de fadiga dos diferentes materiais após os envelhecimentos induzidos.

Tratamento	ZrI	ZrA	ZrP
Sem tratamento	402,36 (106,17) ^{Ba}	267,54 (21,61) ^{Ab}	391,56 (40,26) ^{Ca}
Hidrotérmico	476,87 (106,24) ^{Ab}	268,73 (98,23) ^{Ac}	565,74 (21,46) ^{Aa}
Ciclagem Mecânica	420,24 (49,86) ^{ABa}	260,92 (73,11) ^{Ab}	467,45 (37,95) ^{Ba}

Letras maiúsculas sobrescritas iguais no sentido vertical e letras minúsculas sobrescritas no sentido horizontal indicam igualdade estatística ($p>0,05$)

Fonte: Elaboração própria.

5.5 Ensaio de Desgaste

Amostras representativas dos espécimes submetidos ao ensaio de desgaste foram analisados no microscópio confocal a laser para obter medidas de rugosidade e do desgaste provocado. Os dados obtidos encontram-se a seguir na Tabela 11. Ilustrações dos desgastes provocados estão nas Figuras 15 e 16.

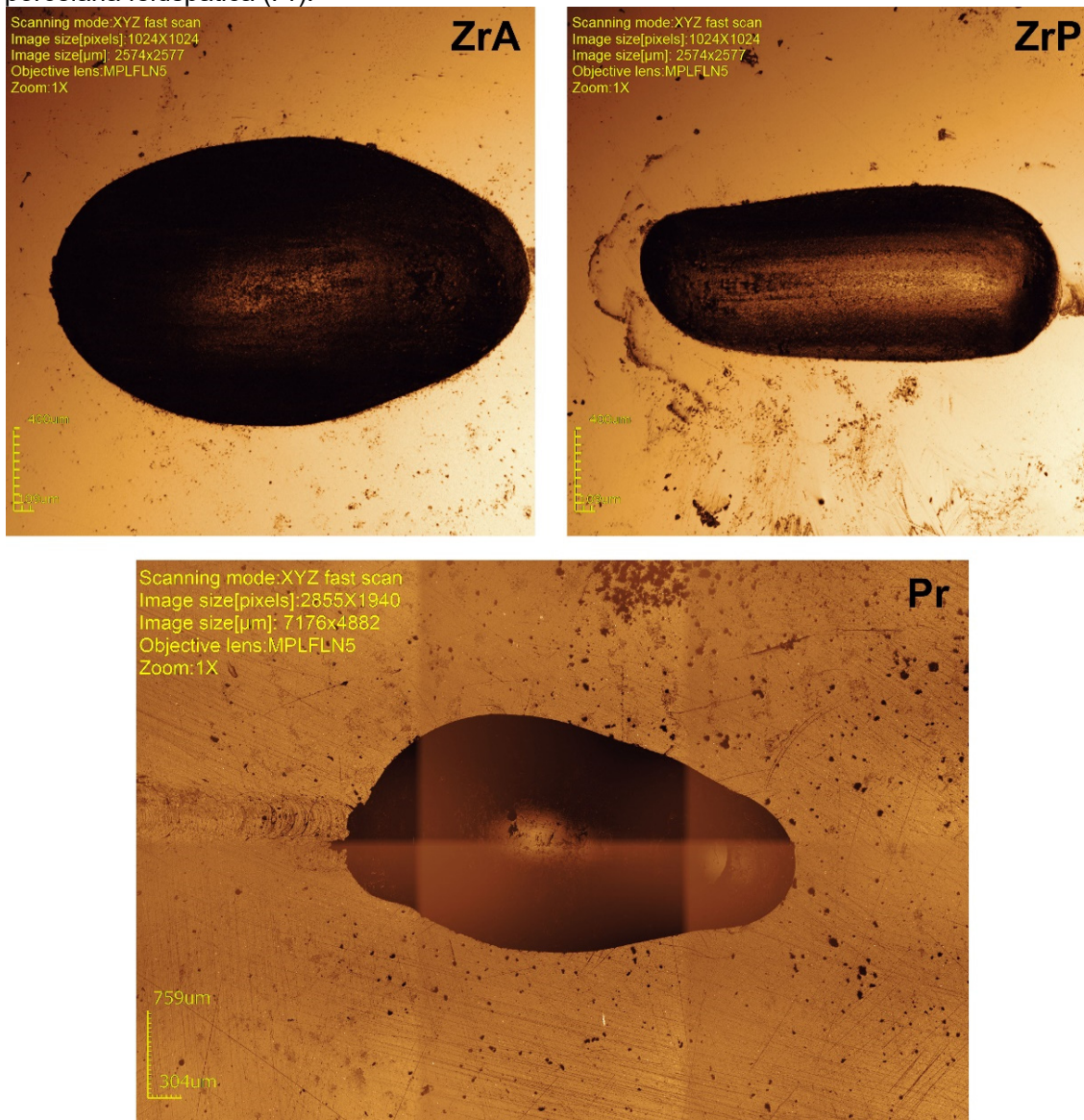
Tabela 11- Mudanças induzidas nos materiais após o ensaio de resistência ao desgaste.

Material	S_a (nm) prévio ao tratamento	S_a (nm) após o tratamento	Área desgastada (mm²)	Volume perdido (mm³)
Zircônia anterior	148,64 ± 89,15	716,64 ± 82,78	1,52 ± 0,51	0,05 ± 0,03
Zircônia posterior	183,13 ± 112,28	541,00 ± 113,53	0,87 ± 0,25	0,01 ± 0,01
Porcelana	724,92 ± 367,75	2596,23 ± 755,56	8,73 ± 3,51	1,68 ± 0,89

Valores médios ± desvio padrão (n=12).

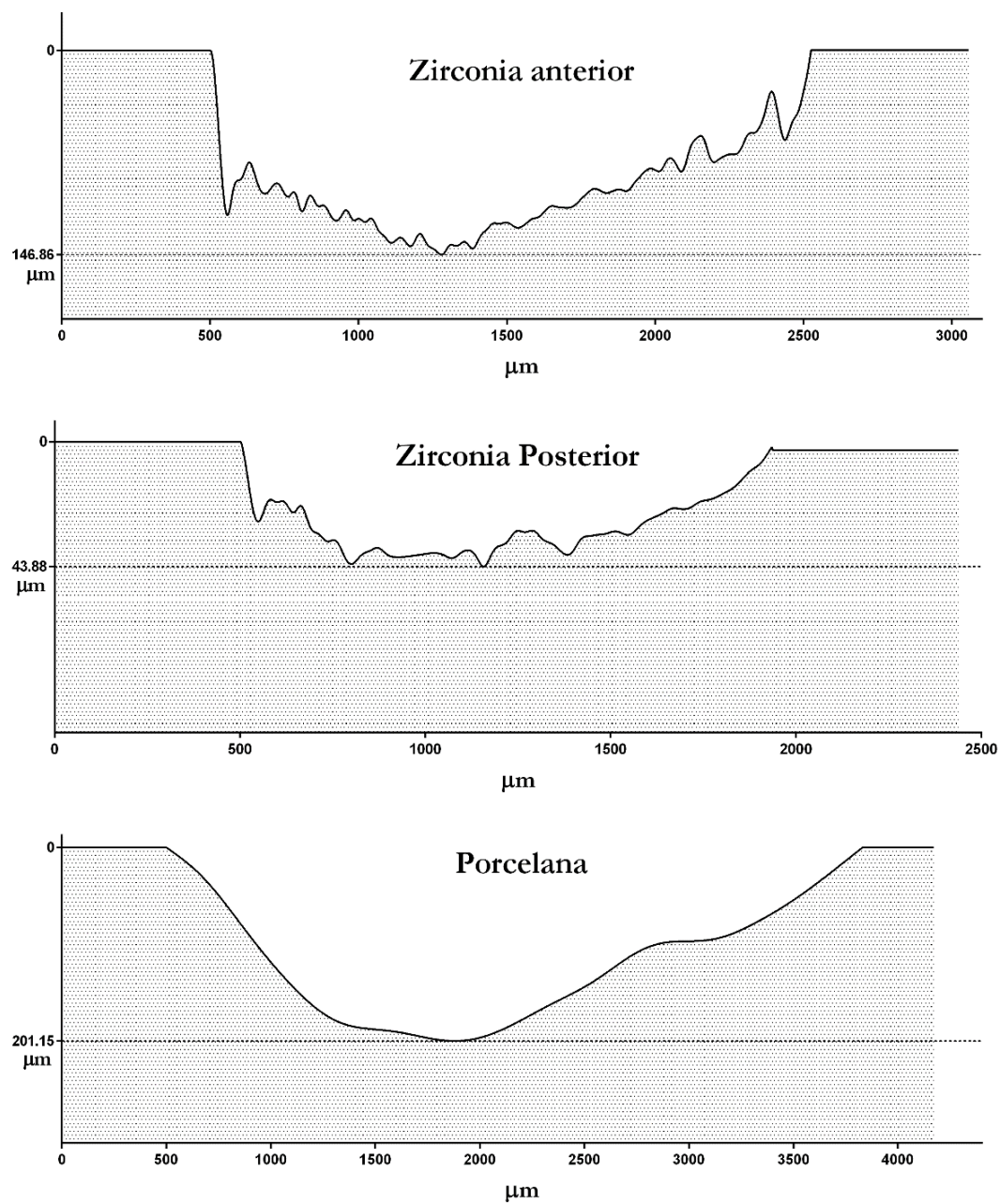
Fonte: Elaboração própria.

Figura 15- Imagens de microscópio confocal a laser, representativas dos desgastes provocados na zircônia monolítica anterior (ZrA), na monolítica posterior (ZrP) e na porcelana feldspática (Pr).



Fonte: Elaboração própria.

Figura 16- Perfis do desgaste provocado após o ensaio.



Gráficos montados com dados completos de perfil sobre o ponto R_z de forma transversal.
Fonte: Elaboração própria.

6 DISCUSSÃO

Com base nas análises para caracterização dos materiais frente às condições de envelhecimento artificial acelerado hidrotérmico, mecânico ou ambos os métodos associados, e com o estudo da literatura científica pertinente, apresenta-se a seguinte discussão dos resultados.

A hipótese nula de que os tratamentos de envelhecimento não são capazes de diminuir a resistência a flexão biaxial da zircônia monolítica foi rejeitada. As cerâmicas apresentam diferentes características e por vezes se comportaram de maneira diversa. Enquanto para ZrI e ZrP a única diferença foi achada entre a ciclagem mecânica e tratamento hidrotérmico, ZrA foi menos resistente quando o estresse mecânico repetitivo esteve envolvido: (grupos tratados por ciclagem mecânica e combinação de tratamentos mecânico/hidrotérmico).

Existem poucas informações sobre a composição da ZrP e ZrA. De acordo com Sulaiman et al. ⁷⁵, ZrA tem até 12% de Y_2O_3 , informação que é a mesma fornecida pelo fabricante. A adição de ítria em concentrações maiores que 8% em mol produzem cristais cúbicos totalmente estabilizados ³, dando à cerâmica maior translucidez. ZrA então poderia ser classificada como uma zircônia totalmente estabilizada (FSZ) devido ao seu conteúdo de ítria, enquanto que a ZrI e ZrP são classificadas como zircônias parcialmente estabilizadas (PSZ). Os cristais cúbicos melhoram a translucidez por causa de sua anisotropia e seu maior tamanho, o que diminui área de contato entre os limites entre os grãos (fonte de espalhamento de luz). Por outro lado, as FSZ possuem menos resistência mecânica comparadas às PSZ, por que os cristais em fase cúbica não são capazes de apresentar tenacificação/transformação martensítica para fase monoclinica, como ocorre com os cristais tetragonais metaestáveis. A ZrP por sua vez, parece ter uma composição similar à zircônia convencional, com 4 a 6% de concentração de ítria ⁷⁵.

O crescimento dos grãos pode ser conseguido elevando a temperatura máxima no processo de sinterização ^{72, 22}. A temperatura máxima no protocolo de sinterização para a ZrA e ZrP, é maior quando comparada com ZrI. A média de tamanho dos grãos

de ZrP ($0,55 \mu\text{m}^2$) é 43% maior que a ZrI ($0,31 \mu\text{m}^2$), mas o tamanho de grãos da ZrA ($4,87 \mu\text{m}^2$) é 7,8 vezes maior que da ZrP e 14,7 vezes maior que os grãos da ZrI.

A análise por DRX da ZrA mostrou a coexistência das fases tetragonal e cúbica e a não ocorrência de fase monoclinica na cerâmica, mesmo sob as condições dos envelhecimentos propostos. De fato, a ZrA foi estável contra o envelhecimento hidrotérmico, em contraste com a ZrI e a ZrP (Tabela 3). O nítido maior tamanho de grão da ZrA sugere a presença de grãos na fase cúbica. Estes achados se contrapõem ao esperado por parte de uma zircônia híbrida tetragonal-cúbica, pois sabe-se que quando grãos cúbicos coexistem com tetragonais, a degradação à baixas temperaturas é acelerada devido a que aos grãos cúbicos atraem a ítria dos grãos tetragonais vizinhos, afetando assim a metaestabilidade destes grãos tetragonais ^{38, 88, 12}. A zircônia híbrida tetragonal-cúbica é mais frágil que a constituída apenas por grãos tetragonais devido ao tamanho dos grãos cúbicos ⁸⁷. A zircônia de fase cúbica não é capaz de ter um efeito de tenacificação por causa da reduzida transformação tetragonal para monoclinica que é capaz de apresentar ^{49, 85}. Assim a menor resistência à flexão biaxial da ZrA quando comparada à ZrI e ZrP, principalmente após estresses mecânicos repetitivos (ciclagem mecânica e combinação hidrotérmico/mecânico) é coerente com os maiores tamanhos de grão (Tabela 4) observados nas imagens de MEV (Figura 5), os quais são muito provavelmente cristais cúbicos.

A resistência à flexão após a ciclagem mecânica depende do número de ciclos mecânicos e força aplicada, mas, atualmente não existe um consenso sobre isto na literatura. Estudos têm utilizado de 10 mil a 5 milhões de carga sinusoidal, utilizando forças variando de 20 N a 50 N ou um 25% da resistência à flexão biaxial (BFS) ^{81, 79, 59, 2, 70}. Neste estudo utilizaram-se cargas correspondendo à 40% da resistência à flexão biaxial para induzir a máximo estresse e permitindo ao mesmo tempo a sobrevivência dos espécimes. Apesar da tendência ao leve decréscimo na resistência à flexão biaxial da ZrI e da ZrP depois do envelhecimento por ciclagem mecânica, a análise por difração de raios X (DrX) não revelou fase monoclinica nas cerâmicas estudadas. Isto indica que o estresse produzido na superfície dos espécimes não foi capaz de induzir transformação da fase tetragonal para monoclinica para tenacificar o material e/ou isto não foi suficiente para evitar o crescimento lento das trincas,

desenvolvidas após o processo de fadiga. Uma insignificante porcentagem de fase monoclinica depois da ciclagem mecânica foi observada por Cotes et al. ¹⁷, enquanto Pittayachawan et al. ⁵⁹, não encontraram fase monoclinica em espécimes carregados mecanicamente. É importante apontar que no nosso estudo foi analisada a superfície que não estava em contato com o indentador, já que esta era a face sob estresse de tração. Tendo em conta que a análise por DRX identifica fases cristalinas na amostra como um todo, esta análise pode não ter sido capaz de detectar mudanças cristalinas situadas em áreas muito pequenas, com relação a concentração de estresse ²⁰. Além disso, a análise por DRX tem algumas limitações, como a incapacidade para detectar transformações menores que 5% e transformações mais profundas do que o poder de penetração dos raios X. Em outras palavras, o teste pode detectar mudanças cristalinas de alguns micrômetros abaixo da superfície, mas não é capaz de analisar transformações em massa ²⁰. Contudo, outras metodologias poderiam ser úteis para complementar o estudo da composição das fases, especialmente quando uma análise pontual e sensível é necessária, como a espectroscopia de Raman ⁵³ e interferometria óptica ¹³.

Com respeito à indução de degradação à baixas temperaturas (LTD – siglas em inglês de low temperature degradation), a análise de DRX mostrou uma alta porcentagem de fase monoclinica na ZrI e ZrP somente após o tratamento hidrotérmico combinado ou não com ciclagem mecânica. Mas, novamente, não foi encontrada fase monoclinica em nenhuma destas condições na ZrA. O aumento de fase monoclinica induzido por envelhecimento hidrotérmico na Y-TZP convencional de infraestrutura, assim como seu respectivo efeito nas propriedades ópticas do material é extensivamente documentado na literatura ⁵⁶. Entretanto, apesar de ser esperada alguma alteração na resistência após o tratamento hidrotérmico, não foram encontradas diferenças significativas entre o grupo controle e o submetido ao envelhecimento hidrotérmico. Além disso, embora não tenha havido diferença significativa em termos de estatística, foi observado uma tendência para um pequeno aumento na resistência à flexão biaxial após o tratamento hidrotérmico para a ZrI e a ZrP. O envelhecimento hidrotérmico é dependente da temperatura, pressão, tempo e espessura do espécime. Além disso, a transformação da fase tetragonal para monoclinica está condicionada à composição (principalmente ítria e o conteúdo de óxido de alumina) e ao tamanho dos grãos da cerâmica ^{84, 25}.

Apesar da norma ISO 13356:2008 (*Implants for surgery: ceramic materials*) recomendar o envelhecimento hidrotérmico por 5h a 0,2 MPa e 134° C em autoclave para induzir transformação para fase monoclinica, isto pode não ser suficiente para afetar as propriedades mecânicas das cerâmicas, pois o propósito da norma é estabelecer um nível mínimo de resistência. Neste estudo, as 8 horas de tratamento hidrotérmico a 120° C aplicadas individualmente ou combinadas com a ciclagem mecânica produziram, respectivamente, 24,89% e 24,68% de concentração de fase monoclinica na ZrI, e 39,71% e 29,87% respectivamente na ZrP. Entretanto a concentração de fase monoclinica identificada não prejudicou a resistência à flexão biaxial. Já foi provado que protocolos mais agressivos podem provocar uma transformação massiva de fase tetragonal para monoclinica com evidentes efeitos na resistência^{9, 5}. O estudo de Flinn et al.²⁵ mostrou uma rápida transformação depois de 50 horas de tratamento hidrotérmico para a zircônia monolítica *Prettau*, alcançando mais de 70% de fase monoclinica após 200 horas de envelhecimento, e pouca alteração para outros materiais (*Zirprime* e *Zirtough*).

Com relação ao limite de fadiga, pode-se verificar que houve uma redução próxima a 50% em relação à resistência em ensaio monotônico, o que era esperado. Foram observados que os efeitos de ambos os tratamentos de envelhecimento não tiveram efeito sobre o limite de resistência de ZrA, enquanto o envelhecimento hidrotérmico alterou ZrI e ZrP. Isso, mais uma vez reforça que ZrA não sofre efeito de LTD, provavelmente por ser totalmente estabilizada e, portanto, não susceptível ao tratamento de envelhecimento hidrotérmico. Esses achados estão em conformidade com os resultados de DRX e MEV que corroboram com a linha de raciocínio desenvolvida para discutir os resultados de ensaios monotônicos. Novamente, porém, verifica-se que ZrA é menos resistente que as demais, muito provavelmente devido à sua composição e microestrutura.

No ensaio de desgaste, foram comparadas as duas zircônias monolíticas com a porcelana aplicada sobre a zircônia de infraestrutura, por ser uma comparação correspondente a uma situação clínica. A rugosidade das cerâmicas odontológicas representam um fator crítico no momento da escolha do material a ser usado, principalmente pela capacidade de provocar desgaste no dente antagonista. Na atualidade a cerâmica mais utilizada continua sendo a porcelana feldspática que

recobre desde estruturas metálicas até zircônia, embora apresente menor capacidade de adesão principalmente às zircônias. Na medida prévia de rugosidade (antes do ensaio de desgaste) o material mais rugoso foi a porcelana (Pr), enquanto as duas zircônias monolíticas apresentaram valores de rugosidade muito similares, embora os três materiais passaram pelo mesmo protocolo de polimento. Esta maior rugosidade deve-se à matriz vítrea e ao conteúdo de sílica presente na porcelana. Após o desgaste provocado, a rugosidade da porcelana aumentou 3,6 vezes, a da ZrP 2 vezes e ZrA 4 vezes. O maior aumento de rugosidade de ZrA é provavelmente devido a que a superfície que ficou exposta neste material é de granulação maior.

Uma força aplicada de 50 N e frequência de 1 a 6 Hz, representa cargas mastigatórias medias em condições normais ⁶², no presente estudo foram usados 100 N de carga a 2 Hz pois em diversas situações patológicas os valores normais são ultrapassados facilmente. O ensaio de desgaste realizado foi sob agua pois garante a remoção dos detritos de desgaste e permite uma possível degradação da Y-TZP ⁶³, ⁸².

A dureza da Y-TZP (HV 1200 ~ 1500) pode chegar a preocupar pensando na aplicação das zircônias monolíticas e especificamente do desgaste que poderia provocar no esmalte antagonista, sobre tudo em pacientes com hábitos parafuncionais como o bruxismo, pois existem ensaios clínicos que relatam alto desgaste mesmo para porcelanas menos duras (HV 400 ~ 500) e restaurações de dissilicato de lítio (HV ~ 600) ⁷⁶, ²³. No nosso estudo Pr foi mais desgastada que as zircônias monolíticas, esta maior perda de volume provavelmente está relacionada a lascamento do material, pois o formato dos desgastes provocados variou mais do que nas zircônias. Já das zircônias monolíticas, a ZrA permitiu um maior desgaste que a ZrP, possivelmente devido ao desprendimento dos maiores grãos que conformam o material e também devido à dureza.

A análise por DRX mostrou ocorrência de grãos cúbicos em todas as cerâmicas estudadas, mas na ZrP isto ocorreu somente nos grupos submetidos ao envelhecimento hidrotérmico simples ou combinado com ciclagem mecânica. Estes resultados indicam que além da esperada transformação monoclinica, o tratamento hidrotérmico induziu a ocorrência de grãos cúbicos. Já foi demonstrado que o desgaste pode fazer emergir grãos cúbicos ⁵⁹, ⁸, mas para melhor entendimento dos

leitores, não há estudos que mostrem transformação de fase tetragonal para cúbica induzida por envelhecimento hidrotérmico.

De acordo aos resultados de análise das propriedades ópticas dos materiais, a hipótese nula de que os processos de degradação não podem prejudicar as propriedades ópticas do material foi rejeitada. A associação dos tratamentos mecânico e hidrotérmico alterou significativamente as propriedades ópticas de ambas zircônias monolíticas estudadas – refletância, opacidade, translucidez e absorção/dispersão; já o tratamento mecânico por si só não foi capaz de produzir mudança. Quando a ciclagem mecânica foi aplicada, a magnitude da alteração foi quase a mesma que aquela atingida com a combinação mecânico/hidrotérmico, provando que o tratamento hidrotérmico não teve capacidade de alterar as propriedades ópticas.

Aumentar o tamanho do grão é reconhecido como uma das formas efetivas de diminuir a opacidade da Y-TZP ^{44, 87} pois um raio de luz incidente pode atravessar o material encontrando pouca área de contato entre grãos e assim sofrer menor dispersão. Pela observação sob MEV, vimos que o material mais translucido – ZrA – tinha o maior tamanho médio de grão (i.e, média de ZrA é 14 vezes maior comparado com ZrI, e 7,8 vezes maior que ZrP). Devido a composição da equação para obter o valor de translucidez, as maiores alterações apresentadas por ZrA neste parâmetro, são justificáveis pois a formula é baseada em medidas de cromaticidade e luminosidade. A luminosidade de ZrA caiu a valores perto dos de ZrP quando a ciclagem mecânica foi aplicada (Tabela 7). Os nossos resultados mostram que as variações na cromaticidade das zircônias monolíticas podem estar relacionadas a micro-alterações superficiais (aumento do espaçamento entre grãos e aparecimento de áreas de depressão – Figuras 5 e 6) e também ao tamanho de grão (Tabela 4). De acordo a Sulaiman et al. ⁷⁵ a diminuição na cromaticidade que algumas zircônias monolíticas podem sofrer após envelhecimento químico, está relacionado a possíveis áreas de degradação no material. Ditas áreas são formadas por núcleos monoclinicos que podem ser provocados pela combinação de envelhecimentos (desgaste junto com envelhecimento hidrotérmico) segundo o colocado por Gremillard et al. ²⁹. Estes tipos de mudanças já foram interpretados como alterações de aparência amarelada em espécimes pintados em algumas zircônias monolíticas ⁷⁵.

Sobre as curvas de refletância espectral, apenas quando ZrA foi tratada mediante ciclagem mecânica e combinação mecânico/hidrotérmico as curvas modificaram seu trajeto substancialmente (Figura 7). É sabido que a perda da continuidade entre grãos pode propiciar maior espalhamento/dispersão de luz pela zircônia devido a sua característica birrefringente^{44, 47}, assim como a presença de poros⁴⁷. A ZrA tratada hidrotérmicamente não mostrou as mesmas alterações provavelmente devido à ausência de estresse mecânico direto que tem a capacidade de induzir alterações na superfície (Figura 5). Quando analisadas sob MEV, ZrP e ZrI também mostram perda de continuidade no limite entre os grãos, estas perdas juntamente com as diminuições no tamanho médio dos grãos dos materiais são evidência das transformações cristalinas induzidas pelos tratamentos (Tabela 3) e são maiores em ZrA evidentemente pelo tamanho médio de grão. Ou seja, as perdas de continuidade entre os limites entre os grãos foram proporcionais aos tamanhos de grão. Este fato justifica também as maiores e significativas mudanças na opacidade da ZrA quando comparada com ZrP, pois o cálculo de opacidade está inteiramente baseado em valores de refletância.

A translucidez dos materiais odontológicos é crítica e é um fator determinante na seleção do material restaurador. É sabido que a translucidez da Y-TZP é dependente do tamanho do grão; se a espessura do material é incrementada, o tamanho do grão se torna crucial no parâmetro de translucidez^{87, 47}. Sendo assim, a translucidez de ZrA e ZrP pode ter diminuído devido as mudanças nas suas superfícies causadas pelo estresse mecânico quando a ciclagem mecânica era aplicada. Chevalier et al.¹³ apontaram evidência de transformação cristalina pelo desenvolvimento de áreas de nucleação na superfície da Y-TZP após o tratamento mecânico.

A ciclagem mecânica produziu mudanças significativas na soma do espalhamento e dispersão de luz pelas zircônias monolíticas. Estes dados foram calculados automaticamente pelo programa controlador do espectrofotômetro em cada comprimento de onda, em base as medições de refletância. Outras técnicas como a aproximação *Raleigh-Gans-Debye* ou o modelo *Mie*, poderiam produzir diferentes resultados neste parâmetro já que o cálculo é baseado em dados numéricos como tamanho do grão, espessura e índice de birrefringência. O espalhamento e

dispersão de luz é de grande importância quando se trata de cerâmicas de alta translucidez e depende das propriedades ópticas do material⁴⁷, contudo ao parecer a combinação de ambiente húmido e estresse mecânico pode ter efeito, ao menos para a zircônia monolítica objeto de este estudo.

Este trabalho teve como alvo contribuir para a compreensão dos fenômenos que podem influenciar a degradação da Y-TZP translúcida monolítica, seus efeitos prováveis na longevidade das reabilitações orais com estes materiais. Estes resultados devem de ser interpretados com cuidado pois foram obtidos a partir de estudo laboratorial.

O impacto clínico desses resultados é relevante pois as mudanças nas propriedades aqui analisadas não são significativas como para limitar a aplicação das zirconias monolíticas.

7 CONCLUSÃO

Considerando as limitações deste estudo, pode-se concluir que:

1. ZrA apresenta tamanho médio de grão substancialmente maior que ZrP que por sua vez mostra grãos maiores que ZrI.
2. Sob condição de envelhecimento hidrotérmico, tanto ZrI quanto ZrP apresentam transformação parcial de fase monoclinica, enquanto esta fase não ocorre em nenhuma condição de envelhecimento na ZrA.
3. A resistência a flexão biaxial de ZrI e de ZrP não diferem estatisticamente entre si e são significativamente mais resistentes que ZrA. Apenas ZrA reduziu a sua resistência quando o envelhecimento mecânico foi aplicado só, ou associado com o envelhecimento hidrotérmico.
4. No ensaio de limite de fadiga ZrI e ZrP foram significativamente mais resistentes que ZrA. Apenas o tratamento hidrotérmico modificou o limite de fadiga dos materiais (aumentou) com exceção de ZrA.
5. O ensaio de desgaste provocou mais perda de material na porcelana seguida da zircônia anterior e da zircônia posterior, respectivamente.
6. O tratamento hidrotérmico por si só não teve a capacidade de alterar as propriedades ópticas dos materiais estudados. Quando o envelhecimento mecânico foi aplicado nas zircônias monolíticas só ou em combinação com o tratamento hidrotérmico, a refletância, o parâmetro de translucidez e a soma de absorção e dispersão de luz das zircônias monolíticas diminuiu e a opacidade aumentou. As mudanças foram maiores em ZrA.

Referências*

- 1 Aldegheishem A, Alfaer A, Brezavscek M, Vach K, Eliades G, Att W. Wear behavior of zirconia substrates against different antagonist materials. *Int J Esthet Dent*. 2015; 10(3): 468–85.
- 2 Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza ROA. Low-temperature degradation of a y-tzp ceramic after surface treatments. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2013; 101(8): 1387–92.
- 3 Anselmi-Tamburini U, JN Woolman, ZA Munir. Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering. *Adv Funct Mater*. 2007; 17(16): 3267–73.
- 4 Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. *Phillips' science of dental materials*. 12th ed. St. Louis: Elsevier Health Sciences; 2013.
- 5 Ban S, Sato H, Suehiro Y, Nakanishi H, Nawa M. Biaxial flexure strength and low temperature degradation of ce-tzp/al₂o₃ nanocomposite and y-tzp as dental restoratives. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2008; 87(2): 492–8.
- 6 Belli R, Petschelt A, Lohbauer U. Thermal-induced residual stresses affect the fractographic patterns of zirconia-veneer dental prostheses. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2013; 21: 167–77.
- 7 Cales B, Stefani Y. Mechanical properties and surface analysis of retrieved zirconia hip joint heads after an implantation time of two to three years. *J Mater Sci Mater Med*. 1994; 5(6): 376–80.
- 8 Cattani-Lorente M, Durual S, Amez-Droz M, Wiskott HWA, Scherrer SS. Hydrothermal degradation of a 3y-tzp translucent dental ceramic: a comparison of numerical predictions with experimental data after 2 years of aging. *Dent Mater*. 2016; 32(3): 394–402.
- 9 Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HW. Low temperature degradation of a y-tzp dental ceramic. *Acta Biomater*. 2011; 7(2): 858–65.
- 10 Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006; 27(4): 535–43.

* De acordo com o Guia de Trabalhos Acadêmicos da FOAr, adaptado das Normas Vancouver. Disponível no site da Biblioteca: <http://www.foar.unesp.br/#biblioteca/manual>.

- 11 Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low-temperature aging of γ -t-zp ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1999; 82(8): 2150–4.
- 12 Chevalier J, Deville S, Munch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials.* 2004; 25(24): 5539–45.
- 13 Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res.* 2007; 37(1): 1–32.
- 14 Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc.* 2009; 92(9): 1901–20.
- 15 Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi G. Subcritical crack propagation in 3γ -t-zp ceramics: static and cyclic fatigue. *J Am Ceram Soc.* 1999; 82(11): 3129–38.
- 16 Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res.* 1989; 23(1): 45–61.
- 17 Cotes C, Arata A, Melo RM, Bottino MA, Machado JPB, Souza ROA. Effects of aging procedures on the topographic surface, structural stability, and mechanical strength of a zro2-based dental ceramic. *Dent Mater.* 2014; 30(12): e396–404.
- 18 Denry I, Kelly JR. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *J Dent Res.* 2014; 93(12): 1235–42.
- 19 Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008; 24(3): 299–307.
- 20 Deville S, Gremillard L, Chevalier J, Fantozzi G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2005; 72(2): 239–45.
- 21 Draughn RA. Compressive fatigue limits of composite restorative materials. *J Dent Res.* 1979; 58(3): 1093–6.
- 22 Ebeid K, Wille S, Hamdy A, Salah T, El-Etreby A, Kern M. Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia. *Dent Mater.* 2014; 30(12): e419–24.

- 23 Esquivel-Upshaw JF, Young H, Jones J, Yang M, Anusavice KJ. In vivo wear of enamel by a lithia disilicate-based core ceramic used for posterior fixed partial dentures: first-year results. *Int J Prosthodont*. 2006; 19(4): 391–6.
- 24 Ferrari M, Vichi A, Zarone F. Zirconia abutments and restorations: from laboratory to clinical investigations. *Dent Mater*. 2015; 31(3): e63–76.
- 25 Flinn BD, Raigrodski AJ, Singh A, Mancl LA. Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application. *J Prosthet Dent*. 2014; 112(6): 1377–84.
- 26 Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature*. 1975; 258(5537): 703–4.
- 27 Garvie RC, Urbani C, Kennedy DR, McNeuer JC. Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (mg-psz) ceramics. *J Mater Sci*. 1984; 19(10): 3224–8.
- 28 Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc*. 1972; 55(6): 303–5.
- 29 Gremillard L, Martin L, Zych L, Crosnier E, Chevalier J, Charbouillot A et. al. Combining ageing and wear to assess the durability of zirconia-based ceramic heads for total hip arthroplasty. *Acta Biomater*. 2013; 9(7): 7545–55.
- 30 Guo X. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. *Chem Mater*. 2004; 16(21): 3988–94.
- 31 Gupta TK, Bechtold JH, Kuznicki RC, Cadoff LH, Rossing BR. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *J Mater Sci*. 1977; 12(12): 2421–6.
- 32 Haibin Z, Zhipeng L, Byung-Nam K, Morita K, Yoshida H, Hiraga K, Sakka Y. Effect of alumina dopant on transparency of tetragonal zirconia. *J Nanomater*. 2012; 2012: 1-5.
- 33 Hara M, Takuma Y, Sato T, Koyama T, Yoshinari M. Wear performance of bovine tooth enamel against translucent tetragonal zirconia polycrystals after different surface treatments. *Dent Mater*. J. 2014; 33(6): 811–7.
- 34 Helmer JD, Driskell TD. Abstracts of the National Symposium on Use of Ceramics in Surgical Implants: Research on bioceramics; 1969 Jan; Clemson, South Carolina. Clemson: University of Clemson; 1969.

- 35 Hulbert SF, Morrison SJ, Klawitter JJ. Tissue reaction to three ceramics of porous and non-porous structures. *J Biomed Mater Res.* 1972; 6(5): 347–74.
- 36 Hummer III CD, Rothman RH, Hozack WJ. Catastrophic failure of modular zirconia-ceramic femoral head components after total hip arthroplasty. *J Arthroplasty.* 1995; 10(6): 848–50.
- 37 Ikesue A, Kamata K. Microstructure and optical properties of hot isostatically pressed nd:yag ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1996; 79(7): 1927–33.
- 38 Inokoshi M, Zhang F, De Munck J, Minakuchi S, Naert I, Vleugels J et al. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. *Dent Mater.* 2014; 30(6): 669–78.
- 39 Kaya G. Production and characterization of self-colored dental zirconia blocks. *Ceram Int.* 2013; 39(1): 511–7.
- 40 Kelly JR, Tesk JA, Sorensen JA. Failure of all-ceramic fixed partial dentures in vitro and in vivo: analysis and modeling. *J Dent Res.* 1995; 74(6): 1253–8.
- 41 Kelly JR. Ceramics in restorative and prosthetic dentistry. *Annu Rev Mater Sci.* 1997; 27(1): 443–68.
- 42 Kelsey WP, Cavel T, Blankenau RJ, Barkmeier WW, Wilwerding TM, Latta MA. 4-year clinical study of castable ceramic crowns. *Am J Dent.* 1995; 8(5): 259–62.
- 43 Keuper M, Berthold C, Nickel KG. Long-time aging in 3mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature. *Acta Biomater.* 2014; 10(2): 951–9.
- 44 Klimke J, Trunec M, Krell A. Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: influence of scattering caused by birefringence. *J Am Ceram Soc.* 2011; 94(6): 1850–8.
- 45 Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of zro₂-y₂o₃ solid electrolyte after ageing. *Solid State Ion.* 1981; 3–4(0): 489–93.
- 46 Kosmač T, Č Oblak, L Marion. The effects of dental grinding and sandblasting on ageing and fatigue behavior of dental zirconia (y-tzp) ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2008; 28(5): 1085–90.

- 47 Krell A, Klimke J, Hutzler T. Transparent compact ceramics: inherent physical issues. *Opt Mater (Amst)*. 2009; 31(8): 1144–50.
- 48 Krell A, Hutzler T, Klimke J. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *J Eur Ceram Soc*. 2009; 29(2): 207–21.
- 49 Lugh V, Sergio V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater*. 2010; 26(8): 807–20.
- 50 Luthardt RG, Holzhueter M, Sandkuhl O, Herold V, Schnapp JD, Kuhlisch E, Walter M. Reliability and properties of ground γ -tzp-zirconia ceramics. *J Dent Res*. 2002; 81(7): 487–91.
- 51 Manicone PF, Rossi-Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007; 35(11): 819–26.
- 52 Nathanson D, Chu S, Yamamoto H, Stappert C. Performance of zirconia based crowns and fpds in prosthodontic practice. *J Dent Res*. 2010; 89(Special Issue B): Abstract #2115.
- 53 Nemli SK, Yilmaz H, Aydin C, Bal BT, Tiras T. Effect of fatigue on fracture toughness and phase transformation of γ -tzp ceramics by x-ray diffraction and raman spectroscopy. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2012; 100(2): 416–24.
- 54 Park JH, Park S, Lee K, Yun KD, Lim HP. Antagonist wear of three cad/cam anatomic contour zirconia ceramics. *J Prosthet Dent*. 2014; 111(1): 20–9.
- 55 Paul SJ, Werder P. Clinical success of zirconium oxide posts with resin composite or glass-ceramic cores in endodontically treated teeth: a 4-year retrospective study. *Int J Prosthodont*. 2004; 17(5): 524–8.
- 56 Pereira GKR, Venturini AB, Silvestri T, Dapieve KS, Montagner AF, Soares FZM, et al. Low-temperature degradation of γ -tzp ceramics: a systematic review and meta-analysis. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2015; 55: 151–63.
- 57 Peuchert U, Okano Y, Menke Y, Reichel S, Ikesue A. Transparent cubic-zro2 ceramics for application as optical lenses. *J Eur Ceram Soc*. 2009; 29(2): 283–91.
- 58 Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999; 20(1): 1–25.

- 59 Pittayachawan P, McDonald A, Petrie A, Knowles JC. The biaxial flexural strength and fatigue property of lava™ y-tzp dental ceramic. *Dent Mater.* 2007; 23(8): 1018–29.
- 60 Preis V, Weiser F, Handel G, Rosentritt M. Wear performance of monolithic dental ceramics with different surface treatments. *Quintessence Int (Berl).* 2013; 44(5): 393–405.
- 61 Rieth PH, Reed JS, Naumann AW. Fabrication and flexural strength of ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia. *Am Ceram Soc Bull.* 1976; 55(8): 717–21.
- 62 Rosentritt M, Behr M, van der Zel JM, Feilzer AJ. Approach for valuating the influence of laboratory simulation. *Dent Mater.* 2009; 25(3): 348–52.
- 63 Rosentritt M, Preis V, Behr M, Hahnel S, Handel G, Kolbeck C. Two-body wear of dental porcelain and substructure oxide ceramics. *Clin Oral Investig.* 2012; 16(3): 935–43.
- 64 Sailer I, A Feher, F Filser, L J Gauckler, H Luthy, C H Hammerle. Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. *Int J Prosthodont.* 2007; 20(4): 383–8.
- 65 Sailer I, Feher A, Filser F, Luthy H, Gauckler LJ, Scharer P et al. Prospective clinical study of zirconia posterior fixed partial dentures: 3-year follow-up. *Quintessence Int (Berl).* 2006; 37(9): 685–93.
- 66 Sailer I, Pjetursson BE, Zwahlen M, Hammerle CH. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. part ii: fixed dental prostheses. *Clin Oral Implant Res.* 2007; 18(Suppl 3): 86–96.
- 67 Sailer I, Makarov NA, Thoma DS, Zwahlen M, Pjetursson BE. All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (fdps)? a systematic review of the survival and complication rates. part i: single crowns (scs). *Dent Mater.* 2015; 31(6): 603–23.
- 68 Scarano A, Piattelli M, Caputi S, Favero GA, Piattelli A. Bacterial adhesion on commercially pure titanium and zirconium oxide disks: an in vivo human study. *J Periodontol.* 2004; 75(2): 292–6.
- 69 Shiraishi T, Wood DJ, Shinozaki N, van Noort R. Optical properties of base dentin ceramics for all-ceramic restorations. *Dent Mater.* 2011; 27(2): 165–72.

70 Souza ROA, Valandro LF, Melo RM, Machado JPB, Bottino MA, M Ozcan M. Air-particle abrasion on zirconia ceramic using different protocols: effects on biaxial flexural strength after cyclic loading, phase transformation and surface topography. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2013; 26: 155–63.

71 Sripetchdanond J, Leevailoj C. Wear of human enamel opposing monolithic zirconia, glass ceramic, and composite resin: an in vitro study. *J Prosthet Dent.* 2014; 112(5): 1141–50.

72 Stawarczyk B, Özcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hämmerlet CHF. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clin Oral Investig.* 2013; 17(1): 269–74.

73 Stober T, Bermejo JL, Rammelsberg P, Schmitter M. Enamel wear caused by monolithic zirconia crowns after 6 months of clinical use. *J Oral Rehabil.* 2014; 41(4): 314–22.

74 Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Donovan TE, Vallittu PK, Närhi TO, Lassila LV. The effect of staining and vacuum sintering on optical and mechanical properties of partially and fully stabilized monolithic zirconia. *Dent Mater. J.* 2015; 34(5): 605–10.

75 Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Shahramian K, Hupa L, Donovan TE, Vallittu P, Närhi TO. Impact of gastric acidic challenge on surface topography and optical properties of monolithic zirconia. *Dent Mater.* 2015; 31(12): 1445–52.

76 Suputtamongkol K, Anusavice KJ, Suchatlampong C, Sithiamnuai P, Tulapornchai C. Clinical performance and wear characteristics of veneered lithia-disilicate-based ceramic crowns. *Dent Mater.* 2008; 24(5): 667–73.

77 Swain MV. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta Biomater.* 2009; 5(5): 1668–77.

78 Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal zro₂ system by x-ray diffraction. *J Am Ceram Soc.* 1984; 67(6): C-119-21.

79 Tsalouchou E, Cattell MJ, Knowles JC, Pittayachawan P, McDonald A. Fatigue and fracture properties of yttria partially stabilized zirconia crown systems. *Dent Mater.* 2008; 24(3): 308–18.

80 Yamashita I, Tsukuma K. Light scattering by residual pores in transparent zirconia ceramics. *J Ceram Soc Japan.* 2011; 119(1386): 133–5.

81 Yilmaz H, Nemli SK, Aydin C, Bal BT, Tiras T. Effect of fatigue on biaxial flexural strength of bilayered porcelain/zirconia (γ -t-zp) dental ceramics. *Dent Mater.* 2011; 27(8): 786–95.

82 Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of water on the degradation process of γ -t-zp. *J Mater Sci Lett.* 1987; 6(1): 465–7.

83 Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of h₂o on the degradation process of γ -t-zp. In: Somiya S. *Hydrothermal reactions for materials science and engineering: an overview of research in Japan.* Yokohama, Japan: Springer; 1989. p. 396–8.

84 Zhang F, Vanmeensel K, Inokoshi M, Batuk M, Hadermann J, Van Meerbeek B, et al. Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2–3 mol% yttria-stabilized t-zp for dental restorations. *J Eur Ceram Soc.* 2015; 35(2): 741–50.

85 Zhang F, Vanmeensel K, Batuk M, Hadermann J, Inokoshi M, Van Meerbeek B, et al. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3 γ -t-zp ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. *Acta Biomater.* 2015; 16(1): 215–22.

86 Zhang H, Zhipeng L, Byung-Nam K, Morita K, Yoshida H, Hiraga K, Sakka Y. Effect of alumina dopant on transparency of tetragonal zirconia. *J Nanomater.* 2012; 2012: 1-5.

87 Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater.* 2014; 30(10): 1195–203.

88 Zhu WZ. Effect of cubic phase on the kinetics of the isothermal tetragonal to monoclinic transformation in zro₂ (3mol% y₂o₃) ceramics. *Ceram Int.* 1998; 24(1): 35–43.

Autorizo a reprodução deste trabalho
(Direitos de publicação reservado ao autor)
Araraquara, 13 de março de 2017
Eduardo Mariscal Muñoz