



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



Kátia Vieira Cardoso

Efeito da temperatura de sinterização e de envelhecimentos induzidos sobre a microestrutura, propriedades ópticas e resistência à flexão de duas zircônias monolíticas

Araraquara

2018



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



Kátia Vieira Cardoso

Efeito da temperatura de sinterização e de envelhecimentos induzidos sobre a microestrutura, propriedades ópticas e resistência à flexão de duas zircônias monolíticas

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Odontologia de Araraquara, para obtenção do título de Doutora em Reabilitação Oral na Área de Prótese.

Orientador: Prof. Dr. João Neudenir Arioli Filho
Coorientador: Prof. Dr. Gelson Luis Adabo

Araraquara

2018

Cardoso, Katia Vieira.

Efeito da temperatura de sintetização e de envelhecimentos induzidos sobre a microestrutura, propriedades ópticas e resistência à flexão de duas zircônias monolíticas / Katia Vieira Cardoso. -- Araraquara: [s.n.], 2018

75 f. ; 30 cm.

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

Orientador: Prof. Dr. João Neudenir Arioli Filho

Coorientador: Prof. Dr. Gelson Luís Adabo

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

Kátia Vieira Cardoso

Efeito da temperatura de sinterização e de envelhecimentos induzidos sobre a microestrutura, propriedades ópticas e resistência à flexão de duas zircônias monolíticas

Comissão julgadora

Banca para obtenção de grau de doutora

Presidente e orientador. Prof. Dr. João Neudenir Ariolli Filho

2º Examinador. Profa. Dra. Renata Garcia Fonseca

3º Examinador. Profa. Dra. Ana Carolina Pero Vizoto

4º Examinador. Prof. Dr. Marcelo Ferraz Mesquita

5º Examinador. Prof. Dr. Ricardo Faria Ribeiro

Araraquara, 01 de agosto de 2018.

Kátia Vieira Cardoso

Nascimento

26 de fevereiro de 1985 – São Roque – SP – Brasil.

Filiação

Nelcy Ribeiro Cardoso e Nilton Vieira Cardoso.

2007/2011

Curso de graduação – Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

2012/2014

Mestrado em Reabilitação Oral – Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

2014/2018

Doutorado em Reabilitação Oral – Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP).

Dedico este trabalho aos meu pais, **Nelcy** e **Nilton** e à minha avó **Natália**, pelo apoio incondicional. Por terem me ensinado o valor da educação, por me mostrarem como ser uma pessoa melhor, sempre! Muito obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Ao meu orientador, **Prof. Dr. João Neudenir Arioli Filho.**

Por confiar no meu trabalho, pela generosidade de me dar o espaço necessário para crescer como profissional e ao mesmo tempo compartilhar sua experiência e ensinamentos. Pelo respeito e amizade, que com certeza são recíprocos! Aprendi muito com o sr. e só tenho a agradecer!

Ao meu coorientador, **Prof. Dr. Gelson Luis Adabo.**

Por todo apoio desde o início do projeto, que com certeza não foi somente intelectual. Felizmente durante o curso de doutorado tive a oportunidade de conhecê-lo melhor e posso dizer que minha admiração pelo sr. só cresceu. Obrigada por todo conhecimento compartilhado, obrigada por tudo!

Ao **Eduardo Mariscal Muñoz.**

Meu porto seguro! Sei que posso contar contigo não importa a distância. Obrigada por sempre me apoiar desde o início, em todos os sentidos. Obrigada por não deixar me subestimar, quando achava que não era capaz. Por compartilhar comigo todo seu conhecimento e participar ativamente deste trabalho, isso com certeza foi fundamental! Você é um exemplo de profissional, determinação e caráter a seguir. Sim, lhe-encontrar no meu caminho foi uma das melhores coisas que já aconteceram comigo! De todas as possibilidades que o universo poderia me apresentar, você foi a mais bonita!

AGRADECIMENTOS

À **Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP**, na pessoa de sua diretora **Prof^a. Dr^a. Elaine Maria Sgavioli Massucato**. Instituição maravilhosa e acolhedora, que foi literalmente minha segunda casa desde a graduação. Depois de tantos anos de aprendizado aqui, tenho muito orgulho em dizer que sou Unespiana! Obrigada por todo suporte, por contribuir enormemente com meu crescimento pessoal e profissional.

Ao **Programa de Pós-graduação em Reabilitação Oral**, representada pela coordenadora, **Prof^a. Dr^a. Ana Claudia Pavarina**, pela oportunidade de realizar meu curso de doutorado.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, pela ajuda econômica prestada em forma de bolsa de doutorado.

A **todos os professores da Disciplina de Prótese Total e da Disciplina de Materiais Dentários** da Faculdade de Odontologia de Araraquara (UNESP-FOAr), pelo companheirismo, por todo aprendizado durante os estágios de docência e pelo exemplo de profissionais que são.

Aos **professores do Curso de Pós-graduação em Reabilitação Oral** da Faculdade de Odontologia de Araraquara (UNESP-FOAr), que muito contribuíram com minha formação e sempre estiveram com suas portas abertas para me receber.

À **Camila Jabr**, principalmente pela amizade! Por todo apoio neste projeto. Por me deixar te orientar na sua iniciação científica, com tanto respeito. Embora quem mais tenha aprendido em todo esse processo, tenha sido eu! Muito obrigada turquinha!

Às minhas “irmãs” de orientação, **Mariana, Cibele e Amanda!** Obrigada pela amizade e respeito, essenciais dentro de um time.

Aos meus colegas de turma de doutorado, especialmente **Diogo, Maria Silvia e Samira**, obrigada pelo companheirismo nas aulas, clínicas, congressos e pela ajuda sempre que precisei.

Aos **funcionários da FOAr**, em especial aos funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, sempre prontos a ajudar! Aos funcionários da

biblioteca, pela ajuda essencial com este trabalho. Ao Alexandre e Cristiano por toda pronta ajuda.

Ao **Marcelo Calegari** e **Selma Antônio** pelo grande auxílio com as análises cristalográficas.

Ao **Diego Tita**, por toda ajuda nas análises de MEV.

Agradeço muito à toda minha querida família, **irmãos, cunhados e cunhadas, avó Andrelina, tios e tias, primos e primas** de perto ou longe, por torcerem por mim durante essa caminhada! E aos meus **amigos**, que felizmente são muitos e não caberia aqui citar todos! Que também torceram por mim e me apoiaram.

A **todos** que de alguma forma contribuíram para execução deste trabalho.

Meus mais sinceros agradecimentos a todos!

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

(George Bernard Shaw)

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcutá)

“A menos que modifiquemos nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

Cardoso KV. Caracterização microestrutural e resistência à flexão de duas zircônias monolíticas após envelhecimento progressivo hidrotérmico, químico e mecânico [tese de doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2018.

RESUMO

As zircônias monolíticas foram desenvolvidas como alternativa às próteses feitas com zircônia convencional e devido suas propriedades ópticas melhoradas não necessitam cerâmica de cobertura. Diferentes temperaturas de sinterização bem como processos de envelhecimento, podem influenciar sua microestrutura e propriedades ópticas e mecânicas. Este estudo avaliou como diferentes temperaturas de sinterização e envelhecimentos induzidos afetam a microestrutura, propriedades ópticas e mecânicas das zircônias monolíticas. Para a avaliação das temperaturas de sinterização espécimes em forma de barra (25 mm × 5 mm × 2,1 mm) foram obtidos de uma zircônia totalmente estabilizada (*Prettau Anterior*, Zirkonzahn) e divididos em dois grupos (n=15), de acordo com a temperatura final de sinterização (1450°C ou 1600°C). Os parâmetros ópticos obtidos foram os de refletância média (R), opacidade (O), translucidez (T), soma de absorção e dispersão de luz (A/D) e diferença de cor (ΔE). Foram realizadas as análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação microestrutural e de tamanhos de grãos, análise cristalográfica foi feita por meio de difração de raios-x (DRX) e a avaliação mecânica foi através do ensaio de flexão em 3 pontos. Os dados obtidos foram analisados utilizando o teste t-Student. Os resultados mostraram diferença significativa entre os grupos ($p < 0,05$) nos parâmetros R, O, e A/D. A T ($p > 0,05$) e resistência à flexão não apresentaram diferença significativa ($p = 0,378$). O valor de ΔE foi 2,32. O DRX indicou fase cúbica (47,41% para 1450°C; 46,04% para 1600°C) e tetragonal (52,59% para 1450°C; 53,96% para 1600°C). Não foi encontrada fase monoclinica. As imagens de MEV mostraram grãos 4 vezes maiores, além de limites entre os grãos mais definidos no grupo de 1600°C. A avaliação dos envelhecimentos foi realizada primeiramente em espécimes não pintados, através de discos (12 mm Ø e 1,2 mm de espessura) de duas zircônias (*Prettau Anterior* (ZMA) e *Prettau* (ZMP), Zirkonzahn), que foram divididos em 3 grupos (n=15) de acordo com o envelhecimento realizado: hidrotérmico (H), em autoclave, por 28h; químico (Q), em ácido acético a 4% por 300h e mecânico (M), até 2×10^6 ciclos. As propriedades ópticas (parâmetros de R, O, T e A/D), a análise de MEV para avaliação superficial e DRX para obtenção dos padrões de difração foram realizadas antes e após o período final dos envelhecimentos e posteriormente foi realizado o teste de flexão biaxial. Os resultados mostraram que as propriedades ópticas apresentaram alterações parciais dos parâmetros estudados. Na flexão biaxial, ZMP foi significativamente diferente que ZMA em todos os grupos ($p < 0,05$). Entre os grupos do mesmo material ZMP não mostrou diferença significativa entre nenhum dos envelhecimentos e ZMA mostrou diferença significativa apenas do controle para H ($p < 0,05$). Os padrões de DRX mostraram picos constantes para ZMA em todos os grupos e para ZMP houve o surgimento de novos picos sugestivos de fase monoclinica

em todos os grupos. As imagens de MEV em ambos materiais mostraram mudanças como espaçamento entre os grãos, espaços vazios e zonas de nucleação. Os envelhecimentos induzidos também foram testados progressivamente em espécimes pintados, através de discos (12 mm Ø e 1,2 mm de espessura) das zircônias ZMA e ZMP. Os espécimes receberam uma pintura com líquido na cor A3 do mesmo fabricante antes da sinterização e foram divididos em grupos (n=15) como descrito anteriormente, porém com intervalos de análises: (H) nos tempos: 5h, 8h, 12h e 15h, 20h, 24h e 28h; (Q), nos tempos: 90h, 120h, 150 e 180h, 210h, 250h e 300h e (M), nos intervalos de $2,5 \times 10^5$, 5×10^5 , $7,5 \times 10^5$, 1×10^6 , $1,25 \times 10^6$, $1,5 \times 10^6$ e 2×10^6 ciclos. As propriedades ópticas e análises de DRX com quantificação das fases foram realizadas após cada período citado. As imagens de MEV foram feitas no período inicial e final. Os resultados mostraram que as propriedades ópticas mudaram significativamente ($p < 0,05$) conforme os tempos de envelhecimento, exceto para a opacidade da ZMP grupo M. As quantificações de fases cristalinas mostraram que não houve conteúdo monoclinico para ZMA em nenhum grupo e para ZMP houve diminuição progressiva da fase tetragonal e aumento principalmente de fase monoclinica. As imagens de MEV mostraram em ambos materiais, mudanças como espaçamento entre os grãos, espaços vazios e zonas de nucleação. O aumento da temperatura provocou alterações na microestrutura, principalmente no tamanho dos grãos da ZMA e nas propriedades ópticas, exceto para translucidez. A resistência à flexão em 3 pontos não foi afetada. Os diferentes protocolos de envelhecimentos mudaram parcialmente as propriedades ópticas em ambos materiais. A resistência à flexão biaxial foi afetada apenas na ZMA no grupo H em relação ao controle. ZMP foi superior a ZMA em todos os grupos estudados. Os envelhecimentos provocaram mudanças microestruturais semelhantes em ambos materiais.

Palavra-chave: Zircônio. Envelhecimento. Resistência de materiais. Difração de raios X. Fenômenos ópticos.

Cardoso KV. Microstructural characterization and flexural strength of two monolithic zirconia after progressive hydrothermal, chemical and mechanical aging [tese de doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2018.

ABSTRACT

Monolithic zirconias has been developed as an alternative for prostheses made with veneering porcelain, because it's improved optical properties. However, sintering conditions and aging process could affect its microstructure, optical and mechanical properties. The aim of this study was to evaluate the effect of different sintering temperatures and aging process on the microstructure, optical and mechanical properties of the monolithic zirconias. Sintering protocols were evaluated using bar-shaped specimens (25 mm × 5 mm × 2.1 mm) of a fully stabilized zirconia (*Prettau Anterior*, Zirkonzahn) divided into two groups (n = 15) according to final sintering temperatures (1450°C and 1600°C). Optical properties parameters of average reflectance (R), opacity (O), translucency parameter (TP), absorption-scattering sum of light (S/A), and color difference (ΔE) were obtained. Scanning electron microscopy (SEM) was conducted for microstructure analysis, crystalline phase quantification was obtained by x-ray diffraction (XRD) and for mechanical performance, three-point bending was performed. Data were analyzed using Student's *t*-test. Significant difference was founded in the R, O, and S/A parameters between groups ($p < 0.05$). TP ($p > 0.05$) and flexural strength ($p = 0,378$) showed no statistical differences. ΔE value was 2.32. XRD indicated cubic (47.41% for 1450°C; 46.04% for 1600°C) and tetragonal content (52.59% for 1450°C; 53.96% for 1600°C). No monoclinic content was found. SEM images showed grains 4 times higher and more definite grain boundaries in the 1600°C group. Aging evaluation was made using discs-shaped specimens (12 mm \varnothing and 1.2 mm of thickness) of two zirconias (*Prettau Anterior* (AMZ) e *Prettau* (PMZ), Zirkonzahn), not painted. Specimens were divided into 3 groups (n=15) according to the aging process: hydrothermal (H), in autoclave for 28h; chemistry (Ch), in 4% acetic acid for 300h and mechanical (M), at 2×10^6 cycles. Optical properties (R, O, TP and S/A parameters), SEM and XDR analyses were made initially and after final aging times. Biaxial bending was made after final aging times. Optical properties showed partial changes in both material for all parameters. Flexural strength of PMZ was significantly higher than AMZ in all groups ($p < 0.05$). Between groups in each material ZMP showed no statistical difference ($p > 0.05$) and AMZ was different only from control to H ($p < 0.05$). XDR showed constants peaks in all groups and PMZ showed emergence of new peaks, suggestive of monoclinic phase in all groups. SEM showed in both materials changes as spacing between the grains, empty spaces and nucleation zones. Induced aging was also progressively tested on painted specimens, using discs-shaped specimens (12 mm \varnothing and 1.2 mm of thickness) of AMZ and PMZ. Before sintering, a painting with A3 liquid color were made, then specimens were divided in groups (n=15) and submitted to the same aging protocols as previously described, but with intervals of analysis. (H): 5h, 8h, 12h e 15h, 20h, 24h and 28h; chemical (Ch): 90h, 120h, 150 e 180h, 210h, 250h and 300h (M): $2,5 \times 10^5$, 5×10^5 , $7,5 \times 10^5$, 1×10^6 , $1,25 \times 10^6$, $1,5 \times 10^6$ e 2×10^6 cycles. Optical properties and XRD were made after each aging time; SEM was made at initial and final aging time. Optical properties showed significant changes ($p < 0.05$) in the aging times, except for opacity at PMZ group M. Crystalline phase quantification indicate no monoclinic content for AMZ in all groups and

PMZ had a progressively tetragonal phase decrease and an increase mainly of monoclinic content. SEM images showed in both materials changes such as spacing between the grains, empty spaces and nucleation zones. Increased sintering temperature led to changes in microstructure, mainly in grain sizes, and optical properties of AMZ, except translucency. Three-point bending resistance was not affected. The different aging protocols partially changed the optical properties in both zirconias. Biaxial flexural strength was different only in AZM from control to H and PZM was superior to AZM in all groups. Microstructural changes was the same in AZM and PZM.

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

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 PROPOSIÇÃO	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Zircônia Como Cerâmica Odontológica	20
3.2 Zircônias Translúcidas	22
3.3 Temperaturas de Sinterização.....	24
3.4 Envelhecimentos Artificiais.....	25
4 MATERIAL E MÉTODO.....	29
4.1 Avaliação dos Protocolos de Sinterização na ZMA.....	29
4.1.1 Preparação dos espécimes.....	29
4.1.2 Análise das propriedades ópticas	31
4.1.3 Difração de Raios-X.....	32
4.1.4 Análise superficial.....	32
4.1.5 Teste de flexão a 3 pontos.....	32
4.1.6 Análise estatística	33
4.2 Avaliação dos Envelhecimentos em Espécimes Não Pintados de ZMA e ZMP.....	33
4.2.1 Preparação dos espécimes	33
4.2.2 Grupos experimentais.....	34
4.2.3 Análise das propriedades ópticas	36
4.2.4 Difração de Raio-X.....	36
4.2.5 Análise superficial.....	36
4.2.6 Teste de flexão biaxial	37
4.2.7 Análise estatística	37
4.3 Avaliação dos Envelhecimentos Progressivos em Espécimes Pintados de ZMA e ZMP.....	38
4.3.1 Preparação dos espécimes	38
4.3.2 Grupos experimentais e análises	39
4.3.3 Análises estatística	41
5 RESULTADO	42
5.1 Avaliação dos Protocolos de Sinterização na ZMA	42
5.2 Avaliação dos Envelhecimentos em Espécimes Não Pintados de ZMA e ZMP.....	45
5.3 Avaliação dos Envelhecimentos Progressivos em Espécimes Pintados de ZMA e ZMP.....	52

6 DISCUSSÃO	64
7 CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas odontológicas têm sido muito utilizadas para a confecção de próteses fixas dentárias, devido à crescente demanda estética aliada à função por parte dos pacientes. A zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítria (Y-TZP) neste cenário tem um papel de destaque, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e biocompatibilidade com os tecidos orais; contudo, sua opacidade permite seu uso apenas como infraestrutura das próteses^{1,2}. Já foi reportado que o uso de porcelanas para o recobrimento de tais próteses é uma das causas de falhas, por lascamento, devido às diferenças em propriedades termomecânicas entre os dois materiais^{3,4}.

Neste contexto, as zircônias monolíticas surgiram como uma alternativa para a confecção de próteses fixas, devido às suas melhores propriedades ópticas, não necessitando do recobrimento estético com a porcelana. Por ser um material novo, pouco se sabe sobre o seu desempenho quando exposta ao ambiente bucal.

A zircônia é um composto alotrópico, ou seja, pode apresentar a mesma composição química com diferentes fases cristalinas, que apresentam diferentes arranjos espaciais dos cristais. A forma como o cristal se arranja, influencia diretamente nas propriedades ópticas e mecânicas do material^{5,6}.

Estas fases cristalinas da zircônia se modificam de acordo com a temperatura em que o material se encontra, sendo a fase monoclinica (m), em temperatura ambiente e de até 1170° C; a fase tetragonal (t) de 1170° C até 2370° C e acima desta temperatura a zircônia se encontra na fase cúbica⁷.

Para uso odontológico, a fase tetragonal é especialmente interessante pois é nesta fase que a zircônia apresenta as boas propriedades mecânicas de resistência e tenacidade^{8,9}. Porém, à temperatura ambiente o material se encontra na fase monoclinica, então, para estabilizar a zircônia em fase tetragonal mesmo após seu resfriamento, foram adicionados óxidos metálicos, sendo o óxido de ítria (Y_3O_2) o mais comum¹⁰.

A adição dos óxidos metálicos fez o material tornar-se parcialmente estabilizado na fase tetragonal, contudo, ainda susceptível de uma transformação

dos cristais da fase tetragonal-monoclínica (t-m), quando grandes tensões são geradas¹¹.

O comportamento da Y-TZP frente à propagação de trincas é diferente do reportado em outras cerâmicas odontológicas, devido à transformação martensítica¹²⁻¹⁴, sendo esse um de seus diferenciais. Quando uma tensão na superfície da Y-TZP provoca uma transformação t-m, esta transformação vem acompanhada de uma expansão volumétrica dos cristais da ordem de 4% o que gera uma força compressiva no início das possíveis trincas, fazendo com que a propagação destas não ocorra de maneira progressiva, até a ocorrência de uma falha catastrófica.

Apesar desta propriedade importante, a Y-TZP sofre um processo de degradação diferente na presença de tensões e em ambientes úmidos, como a cavidade oral. Este processo conhecido como “low temperature degradation – LTD”^{9,10,14}, ou degradação à baixa temperatura, é progressivo e irreversível causando irregularidades na superfície do material, devido à dissolução das ligações Zr–O–Zr provocada pela água e preenchimento das vacâncias de oxigênio formadas^{10,14,15} acarretando assim uma transformação t-m. Este processo nas próteses de Y-TZP recobertas por porcelana dificilmente acontece, uma vez que a zircônia permanece protegida da umidade na cavidade oral. Já as zircônias monolíticas não ficam expostas ao meio bucal, pelo uso de uma fina camada de glaze e, pouco se sabe sobre sua susceptibilidade à degradação à baixa temperatura.

Vários fatores influenciam nas propriedades ópticas da Y-TZP e podem explicar sua opacidade. Basicamente, a opacidade e translucidez de uma cerâmica são influenciadas pelo tamanho e isotropia dos cristais¹⁶, poros e impurezas presentes no material e a espessura da cerâmica utilizada¹⁷. Quando um feixe de luz atravessa um meio sólido, como a zircônia, depois de uma reflexão e alguma absorção inicial, parte da luz será perdida por meio de refração e espalhamento (reflexão difusa), que acontecem devido à birrefringência, às porosidades e impurezas do material^{18,19}.

Os grãos tetragonais presentes na Y-TZP, são anisotrópicos, devido à propriedade birrefringente ou birrefrativas dos cristais, isto quer dizer que os grãos tetragonais possuem propriedades físicas diferentes entre si, incluindo os índices de refração de luz.

De acordo com modelo de espalhamento Rayleigh, abordado por Apetz e Bruggen¹⁷, quando a luz incide em um meio birrefringente, quanto menor o tamanho das partículas dispersas, para um dado comprimento de onda, maior é a transmissão de luz através deste meio. Considerando que os grãos de zircônia tetragonais têm tamanhos que variam de 0,2 a 0,8 μm ²⁰ e que são valores maiores que o comprimento de onda da luz visível (400–700 nm) a utilização de grãos tetragonais nanométricos possibilitaria minimizar o efeito da birrefringência na Y-TZP, melhorando assim a transmissão⁵. Esta foi uma das estratégias utilizadas pelos fabricantes para se chegar à uma zircônia mais translúcida.

Outra estratégia para aumentar a translucidez foi através da obtenção de uma zircônia totalmente estabilizada por ítria, aumentando sua concentração e conseqüentemente aumentando o conteúdo da fase cúbica no material¹⁹. Diferentemente dos grãos tetragonais, os grãos cúbicos possuem orientação isotrópica, havendo assim menor interferência na transmissão de luz entre os grãos⁹.

Outra vantagem dos grãos cúbicos é seu tamanho maior que os grãos tetragonais, com menor quantidade de limites entre eles, que também são locais de espalhamento de luz^{17,21}. Apesar desta melhoria nas propriedades ópticas, o aumento no conteúdo de fase cúbica traz questionamentos sobre a performance mecânica da zircônia, uma vez que o efeito da transformação martensítica é diminuído, devido aos grãos cúbicos não propiciarem a transformação de fase tetragonal para monoclinica²⁰.

Sabe-se que diferentes temperaturas de sinterização da zircônia podem influenciar no tamanho de grãos, diâmetros dos poros, microestrutura e no comportamento à degradação à baixa temperatura^{19,21-25} e conseqüentemente propriedades ópticas e mecânicas do material. A degradação à baixa temperatura por si só é um fator que pode afetar as propriedades ópticas e mecânicas da

zircônia²⁶, pois pode favorecer à rugosidade superficial, porosidades e ao envelhecimento acelerado do material¹⁰.

Alguns processos podem ser utilizados a fim de simular um envelhecimento acelerado nas cerâmicas odontológicas, auxiliando muito no entendimento do comportamento deste material a curto, médio e longo prazo. Entre eles, envelhecimento hidrotérmico é um dos processos mais praticados sobretudo nas Y-TZP convencionais^{15,25-28}. O envelhecimento mecânico^{15,29,30}, em meio úmido, também é bastante estudado pois simula o processo da mastigação. Já o envelhecimento químico relatado em alguns trabalhos³¹⁻³³ tem sido utilizado principalmente para avaliar o efeito das variações de pH comumente ocorridas no ambiente oral, nas propriedades destes materiais.

Foi sugerido que os diferentes tipos de zircônias monolíticas são susceptíveis aos processos de envelhecimento de maneiras diferentes, muito possivelmente pelas diferenças encontradas tanto no tamanho quanto no tipo de grãos¹⁹. Assim, é muito importante compreender e acompanhar como estes processos ocorrem não só em condições extremas, mas também a longo prazo.

Considerando que as zircônias monolíticas foram desenvolvidas para alcançar um melhor resultado estético, é de extrema importância saber seu comportamento frente os processos de envelhecimento que simulem o ambiente bucal. Além disso, é importante analisar até que ponto é vantajoso a melhora nas propriedades ópticas em detrimento das propriedades mecânicas, visto que uma das grandes vantagens destes materiais seria o resultado estético proporcionado, sem a necessidade da adição da porcelana de cobertura, aliado ao bom e já conhecido desempenho mecânico das Y-TZPs.

2 PROPOSIÇÃO

Os objetivos deste trabalho foram:

1) avaliar a influência da alteração da temperatura de sinterização na microestrutura, propriedades ópticas e resistência à flexão em 3 pontos de uma zircônia totalmente estabilizada por ítria (Prettau Anterior). Hipótese nula: a microestrutura, as propriedades ópticas e resistência à flexão em 3 pontos não são afetadas pela alteração da temperatura de sinterização.

2) analisar se os envelhecimentos químico, hidrotérmico e mecânico realizados de forma extrema, afetam a microestrutura, as propriedades ópticas e a resistência à flexão biaxial de duas zircônias monolíticas; uma totalmente estabilizada por ítria (Prettau Anterior) e uma parcialmente estabilizada por ítria (Prettau). Hipótese nula: a microestrutura, as propriedades ópticas e a resistência à flexão biaxial de duas zircônias não são afetadas pelos envelhecimentos induzidos.

3) analisar de forma progressiva se os envelhecimentos químico, hidrotérmico e mecânico afetam a microestrutura e as propriedades ópticas de duas zircônias monolíticas; uma totalmente estabilizada por ítria (Prettau Anterior) e uma parcialmente estabilizada por ítria (Prettau), com espécimes pintados. Hipótese nula: a microestrutura e as propriedades ópticas de duas zircônias pintadas não são afetadas progressivamente pelos envelhecimentos induzidos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão de literatura dará uma visão geral da zircônia dentro da odontologia e irá abordar os principais pontos do trabalho, como as diferentes temperaturas de sinterização e suas consequências, a ação dos envelhecimentos artificiais nas zircônias e os fatores que influenciam as propriedades ópticas e mecânicas deste material.

3.1 Zircônia Como Cerâmica Odontológica

A zircônia como biomaterial foi primeiramente introduzida na área médica na década de 1980, como próteses de cabeça de fêmur após artroplastia total do quadril, principalmente substituindo a alumina, devido à sua melhor resistência mecânica⁸. Contudo, anos mais tarde, estudos sobre o desempenho de tais próteses desencorajaram o uso da zircônia, devido à degradação à baixa temperatura (*low temperature degradation* - LTD) que poderia ocorrer in vivo⁹. De fato, Haraguchi et al.³⁴ (2001) demonstraram em seu trabalho que houve uma considerável transformação de fase tetragonal-monoclínica (t-m) em cabeças de próteses retiradas de pacientes para substituição; além disso, também reportaram rugosidade superficial nas próteses, mas que não havia relação direta entre a quantidade de transformação de fase e a rugosidade encontrada.

Embora Hummer et al.³⁵, em 1995, tenham relatado em seu estudo 2 casos clínicos com falhas em próteses de cabeça de fêmur fabricadas em zircônia, deixando em alerta o uso de cerâmicas na substituição do cromo-cobalto em tais próteses, foi apenas a partir dos anos 2000 que o uso da zircônia passou a ser realmente questionado, devido a vários episódios de falhas catastróficas de centenas de próteses de cabeça de fêmur em um curto período de tempo³⁶. Estes eventos foram associados ao envelhecimento acelerado, sobretudo em lotes específicos de uma marca. Pouquíssima informação existia sobre

o comportamento da zircônia frente à LTD, tanto in vitro quanto in vivo, a partir de então os estudos se voltaram no intuito de entender este processo a fim de diminuir seus efeitos e conseguir melhorias no material.

Na odontologia restauradora as cerâmicas puras foram introduzidas como alternativa às metalocerâmicas, principalmente devido à estética proporcionada^{37,38}. Neste contexto, a zircônia se destaca devido suas excelentes propriedades mecânicas, comparadas com todas as outras. A Y-TZP foi considerada como uma “cerâmica inteligente”, devido ao seu conhecido mecanismo de proteção contra a propagação de trincas, através da transformação martensítica¹² e favorecendo a tenacificação do material. Christel et al.⁸, em 1989, já relatavam que a zircônia apresenta resistência à fratura de 900 a 1200 MPa. Outros estudos apontam que além de resistência à fratura acima de 900 MPa, o material também apresenta resistência à tração que pode ser maior que 900 MPa e resistência à compressão cerca de 2000 MPa³⁹. Além dos ensaios estáticos, a zircônia tolera bem cargas cíclicas, Muñoz et al.²⁰ relataram que mesmo após 1×10^6 ciclos a 4Hz, a resistência à flexão do material permaneceu acima dos 900 MPa.

Devido ao seu ótimo desempenho mecânico a zircônia tem sido utilizada principalmente como infraestrutura de próteses fixas “metal free”. Além da utilização como infraestrutura de próteses (múltiplas ou unitárias), outras utilizações da zircônia na odontologia incluem pinos intrarradiculares⁴⁰ e bráquetes ortodônticos, com grande vantagem estética em relação aos de aço inoxidável⁴¹. Também vem sendo considerada uma boa alternativa ao titânio para a confecção de implantes dentários^{42,43}, sobretudo devido ao desempenho como material bioinerte. Zembic et al.⁴⁴ (2009) encontraram em seu estudo uma taxa semelhante no sucesso biológico comparando componentes confeccionados em zircônia e titânio, e relataram que a zircônia possui

menor adesão e colonização bacteriana, o que favorece a saúde e o desenvolvimento dos tecidos periimplantares.

Apesar de suprir as necessidades estéticas da época em relação às metalocerâmicas, a zircônia como infraestrutura de próteses ainda necessitava do recobrimento de um material mais estético, devido sua grande opacidade, sendo o material mais utilizado para esta finalidade a porcelana feldspática. Contudo Sailer et al.⁴ (2015) relataram uma taxa de falha da porcelana de cobertura. Problema que pode ser explicado principalmente pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre os materiais (zircônia e porcelana) e de taxas de resfriamento inadequadas. Ferrari et al.³ (2015) também reportaram este mesmo problema como frequente em seu trabalho.

Tentando solucionar este problema, novos estudos foram direcionados ao desenvolvimento de um material que reunisse as boas propriedades mecânicas da zircônia, porém com propriedades ópticas melhoradas. Assim, surgiram as promissoras zircônias monolíticas, que são mais translúcidas e dispensam o recobrimento com porcelana. Contudo, uma vez que estão expostas ao meio bucal e seus fatores intrínsecos como umidade, variações de pH e temperatura e esforços mastigatórios, abre-se uma discussão sobre seu comportamento diante da possibilidade de uma degradação à baixa temperatura (LTD) e também sobre a estabilidade das propriedades ópticas do material.

3.2 Zircônias Translúcidas

A grande opacidade da Y-TZP utilizada para infraestruturas de próteses se deve a uma soma de fatores, dentre eles a característica birrefringente de seus grãos tetragonais¹⁹, porosidades e impurezas presentes²¹, o tamanho dos grãos cristalinos⁴⁵, além de fatores de processamento do material. A estratégia dos fabricantes para conseguir maior translucidez da zircônia gira em torno de controlar estes fatores no intuito de melhorar sua transmissão de luz.

Apetz e Bruggen¹⁷ (2003), ao estudarem modelos de espalhamento de luz em uma alumina transparente, abordaram em seu trabalho modelos de espalhamento de luz (Teoria de Espalhamento de Rayleigh e Teoria de Espalhamento de Mie) baseados no tamanho e geometria dos cristais e na porosidade do material. O modelo de Espalhamento de Rayleigh proposto explica que ao utilizar cristais de tamanho menor do que o comprimento de luz visível, aumenta-se a translucidez do material. Eles utilizaram cristais de 300 nm para um feixe de luz de 620nm e conseguiram uma transmissão de luz de 71%. Os autores ainda ressaltam que este modelo pode ser aplicado a qualquer material cerâmico birrefringente, como a zircônia. Já o modelo de Mie foi utilizado para medir o diâmetro dos poros e eles encontraram que quanto menor o tamanho dos poros, menor é o espalhamento de luz. Além disso eles reportam que os grãos cúbicos transmitem melhor a luz, pois tem característica isotrópica.

Klimke et al.⁵ (2011) também estudaram a porosidade, tamanho e isotropia dos grãos de uma zircônia conforme modelos de espalhamento de luz. Eles encontraram que aumentando a temperatura de sinterização em uma pequena taxa, há uma densificação do material com conseqüente diminuição da porosidade residual e tamanho poros, obtendo assim melhor transmissão de luz. Além disso, encontraram que grãos birrefringentes de menor tamanho permitem melhor transmissão nos limites entre eles. Eles ainda ressaltam que a birrefringência dos cristais é o fator que tem maior influência na transmissão de luz da zircônia.

Muñoz et al.²⁰ (2017) ao estudarem uma zircônia convencional e duas zircônias monolíticas, encontraram média de grãos de 0,29 μm para a zircônia convencional, valor bem acima da faixa de luz visível para o ser humano.

Shahmiri et al.¹⁹ (2018), em sua revisão de literatura, ressaltaram que o aumento da concentração de óxidos dopantes estabiliza a

zircônia na fase cúbica em temperatura ambiente, chamando atenção para a isotropia dos grãos cúbicos e para os cuidados no processamento com o material. Eles citam que apesar da zircônia totalmente estabilizada ter sido desenvolvida para áreas estéticas, não sofre transformação martensítica, portanto não apresenta as propriedades mecânicas superiores da zircônia parcialmente estabilizada.

3.3 Temperaturas de Sinterização

Determinar padrões de sinterização mais favoráveis para uma zircônia é de extrema importância, pois são fatores que influenciam diretamente na microestrutura dos materiais, suas propriedades mecânicas e ópticas.

Stawarczyk et al.⁴⁸ (2013) avaliaram o efeito da sinterização no tamanho do grãos, contraste e flexão de uma zircônia. Os espécimes foram sinterizados nas temperaturas de 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C, 1600°C, 1650°C, e 1700°C, com período de pausa na temperatura máxima de sinterização de 2h. Os grupos sinterizados a 1400 e 1550°C apresentaram os maiores valores para resistência à flexão e o menor resultado foi para o grupo sinterizado a 1700°C. Quanto maior a temperatura de sinterização maior foi a taxa de contraste e o tamanho de grãos da zircônia. Devido ao impacto negativo na resistência à flexão do material, os autores aconselham que a temperatura de sinterização da zircônia estudada não ultrapasse 1550°C.

Inikoshi et al.²⁵ (2014) estudaram a influência de diferentes condições de sinterização no comportamento frente a degradação à baixa temperatura de uma zircônia. Eles sinterizaram o material em temperaturas diferentes (1450°C, 1550°C e 1650°C) deixando por diferentes tempos de espera na temperatura máxima de sinterização (1, 2 e 4 h) e posteriormente os grupos foram submetidos a

envelhecimento hidrotérmico. Eles encontraram que maiores temperaturas de sinterização e tempos mais prolongados de espera, aumentam o tamanho dos grãos da zircônia, além disso, maior número de cristais adotou conformação cúbica, resultando em menor conteúdo de ítria. Estes dois fatores, grãos maiores e menor conteúdo de ítria, deixaram o material mais susceptível à LTD.

Ebeid et al.⁴⁷ (2014), testaram o efeito de diferentes parâmetros de sinterização nas propriedades ópticas e resistência à flexão de uma zircônia monolítica. Os espécimes foram sinterizados nas temperaturas de 1460°C, 1530°C e 1600°C com diferentes tempos de permanência na temperatura final de sinterização. Foi observado que conforme a temperatura de sinterização aumentava, havia um decréscimo significativo no Delta E e na taxa de contraste do material. A resistência à flexão não foi afetada.

Sen et al.⁴⁶ (2018), avaliaram o efeito da sinterização na translucidez e resistência à flexão de uma zircônia monolítica. Os espécimes foram sinterizados nas temperaturas de 1350°C, 1450°C e 1600°C. Eles concluíram que o aumento na temperatura de sinterização leva ao aumento na translucidez da zircônia, com mínimos impactos na resistência à flexão.

3.4 Envelhecimentos Artificiais

Desde que Kobayashi et al.⁴⁹ (1981), relataram o fenômeno da degradação à baixa temperatura sofrido pela zircônia, crescente interesse sobre o assunto surgiu, principalmente após as falhas em próteses de cabeça de fêmur relatadas anteriormente e atribuídas a este motivo. Até então pouco se sabia sobre o assunto. A partir daí os estudos se direcionaram para saber como a degradação à baixa temperatura afetaria a zircônia. Chevalier et al.⁵⁰ (1999), explicaram detalhadamente como ocorria este processo de propagação de trincas, que segundo os autores é dependente da presença de água para

ocorrer. O fenômeno inicia-se na superfície dos grãos em contato com água, que é incorporada à estrutura cristalina, onde se dissolvem as ligações O–Zr–O preenchendo a vacância do oxigênio. Ocorre então, uma transformação da fase tetragonal para monoclinica que progride gradualmente, se espalhando pela superfície e em seguida estendendo-se ao interior do material.

Lughi et al.¹⁰ (2010), ressaltaram em sua revisão que o fenômeno do envelhecimento depende também de alguns fatores tais como o tamanho dos grãos, defeitos do material, concentração de estabilizantes usados, sendo este, portanto, um processo diferente em cada material.

Para avaliar os efeitos do envelhecimento acelerado sobre a zircônia, alguns processos podem ser realizados em laboratório, tais como ciclagem mecânica em meio úmido, imersão em ácido e autoclavagem.

Cattani-Lorente et al.⁵² (2011), estudaram a degradação hidrotérmica da Y-TZP expondo os espécimes ao vapor de água a 140°C durante 7 dias. Foi observada irregularidade superficial associada à transformação t-m, também houve degradação das propriedades mecânicas com perda de cerca de 30% do módulo de Young e dureza do material. Os autores concluíram que há forte correlação entre o aumento da fase monoclinica com decréscimo da resposta mecânica.

O envelhecimento hidrotérmico, em autoclave, é um dos processos mais utilizados para simular o envelhecimento de materiais²⁷. Fathy et al.⁵¹ (2015), avaliaram a translucidez de duas zircônias após a sinterização e após as etapas do envelhecimento hidrotérmico e observaram que houve uma diminuição na translucidez, atribuída ao alto conteúdo monoclinico, acompanhado pela formação de microfissuras, que podem atuar como porosidade ou defeitos que aumentam a dispersão dos feixes de luz incididos na superfície.

Camposilvan et al.⁴⁵ (2018), testaram a performance mecânica e das propriedades ópticas de zircônias totalmente e parcialmente estabilizadas, com e sem glaze, após envelhecimento hidrotérmico em autoclave a 134°C durante 2, 6, 18 e 54 h. Eles encontraram que o maior conteúdo de fase cúbica leva à melhor estabilidade do material na presença de água, e que há aumento do conteúdo monoclinico nos materiais parcialmente estabilizados. Além disso, o maior período de envelhecimento levou à perda do glaze nos espécimes.

O envelhecimento químico relatado em alguns trabalhos tem sido utilizado principalmente para simular variações de pH comumente ocorridas no ambiente bucal. Ardlin et al.⁵³ (2002), avaliaram a estabilidade química e o efeito do envelhecimento químico de uma zircônia, com ácido acético 4% a 80°C por 168h e ressaltaram que a rugosidade média não resultou em alterações significativas após o envelhecimento estabelecido, mas na superfície do material observaram-se pequenas elevações decorrentes da transformação de grão da fase tetragonal para fase monoclinica.

Kukiattrakoon et al.³³(2010), avaliaram a microdureza e a solubilidade de cerâmicas dentais (VMK 95, Vitadur Alpha, Empress Esthetic e IPS e-max Ceram) após imersão em agentes ácidos (solução tampão de citrato, suco de abacaxi e suco de manga verde) durante 168h a 37°C. Eles concluíram que a microdureza dos materiais diminuiu após imersão em ácido e que também houve dissolução dos materiais.

Sulaiman et al.³² (2015), avaliaram algumas zircônias monolíticas após envelhecimento químico em ácido clorídrico 0,06M por 96h a 37°C. Eles constataram diminuição na massa dos espécimes e uma superfície mais lisa após o envelhecimento, com alterações mínimas nas propriedades ópticas. Os autores não souberam explicar se a superfície mais lisa foi resultado da resistência à corrosão do material ou de um processo corrosivo lento e uniforme.

O envelhecimento mecânico simula uma importante atividade fisiológica do ser humano, processo da mastigação. Borba et al.⁵⁴ (2016), avaliaram o comportamento mecânico em cerâmicas, três utilizadas para infraestrutura de próteses fixas (YZ - Vita In-Ceram YZ, IZ - Zirconia In-Ceram Vita e AL - Vita In-Ceram AL) e duas para recobrimento (VM7 e VM9) após envelhecimento mecânico. Submeteram os espécimes à ciclagem mecânica (2 Hz, 37°C em saliva artificial, com carga de 80 N e por 10⁵ ciclos) e concluíram que a ciclagem mecânica diminuiu significativamente a resistência à flexão apenas no grupo da cerâmica alumina, para o grupo da zircônia não houve diferença significativa na resistência à flexão.

Muñoz et al.²⁰ (2017), estudaram o efeito da ciclagem mecânica na resistência à flexão de três zircônias, sendo uma de infraestrutura e duas monolíticas. Eles compararam a ciclagem mecânica (1x 10⁶ ciclos, com 40% da flexão biaxial de cada material), com envelhecimento hidrotérmico e uma combinação de ambos envelhecimentos. Os resultados mostraram que à flexão biaxial de uma zircônia totalmente estabilizada foi afetada após a ciclagem mecânica e a combinação de ambos envelhecimentos. Enquanto que para as zircônias parcialmente estabilizadas o envelhecimento hidrotérmico comparado ao mecânico induziu menor módulo de Weibull, que determina um indicativo da reprodutibilidade da resistência do material.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram caracterizadas e comparadas duas zircônias monolíticas (*Prettau Anterior* (ZMA) e *Prettau* (ZMP)), sendo a composição destes materiais expostas na Tabela 1.

Tabela 1- Marca comercial e composição zircônias estudadas

Marca comercial	Sigla	Fabricante	Composição
Prettau Anterior	ZMA	Zirkonzahn, GmbH, Bruneck, Italia	<12% Y ₂ O ₃ , <1% Al ₂ O ₃ , max. 0.02% SiO ₂ , max. 0.01% Fe ₂ O ₃ , máx. 0,04% Na ₂ O, *ZrO ₂
Prettau	ZMP	Zirkonzahn, GmbH, Bruneck, Italia	4% a 6% Y ₂ O ₃ , <1% Al ₂ O ₃ , max. 0.02% SiO ₂ , max. 0.01% Fe ₂ O ₃ , max. 0.04% Na ₂ O, *ZrO ₂

*Dado não informado pelo fabricante.

Fonte: Elaboração própria com dados extraídos de Sulaiman et al.²², p.2.

4.1 Avaliação dos Protocolos de Sinterização na ZMA

4.1.1 Preparação dos espécimes

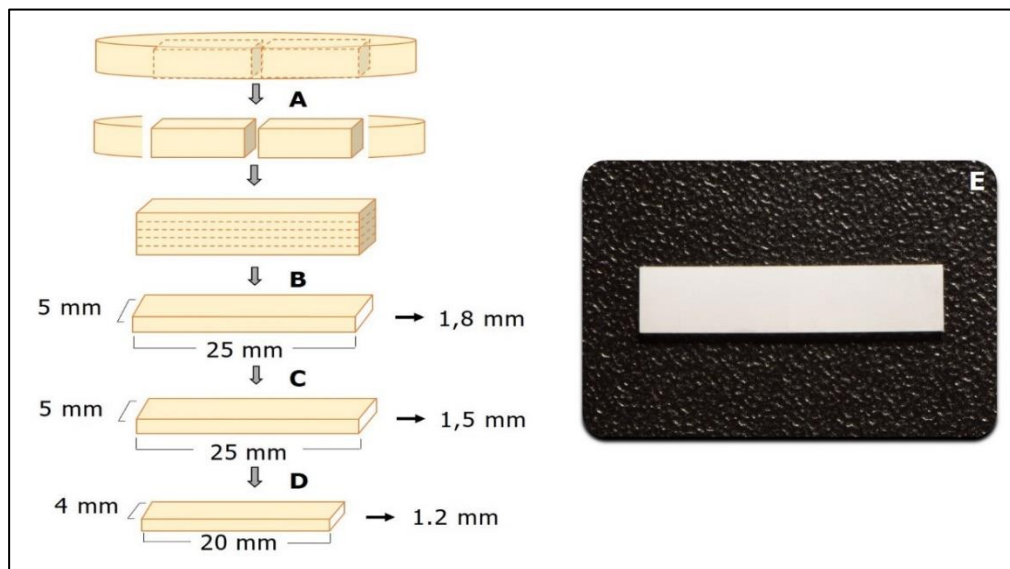
- *Corte e acabamento:* foram obtidos 30 espécimes em formato de barras, a partir de blocos pré-sinterizados da zircônia ZMA, com o auxílio de uma máquina de corte (Isomet 1000, Precision Saw, Buehler, EUA), medindo 25 mm x 5 mm x 1,8 mm. Posteriormente os espécimes foram lixados manualmente em ambos lados com uma sequência de lixas d'água de granulações 400, 600 e 1200 na presença de água destilada, até a espessura de 1,5 mm. Entre cada lixa a espessura do espécime foi monitorada com auxílio de um paquímetro digital, (Modelo 530-104B-10, Mitutoyo, Japão). Após o

acabamento, foram limpos em cuba ultrassônica (Thornton, Inpec Electronics, Brasil) com água destilada durante 10 minutos.

- **Sinterização:** os espécimes foram divididos em 2 grupos experimentais (n=15), de acordo com a temperatura final de sinterização. A sinterização foi realizada em forno (inFire HTC speed, Sirona Dental Systems GmbH, EUA), com taxas de aquecimento de 8°C/min, mantida na temperatura final de 1450°C ou 1600°C por duas horas, e taxa de resfriamento de 8°C/min até a temperatura ambiente. Devido à contração sofrida durante a sinterização, da ordem de 20%, os espécimes tiveram dimensões finais de 20 mm x 4 mm x 1,2 mm ± 0,01 mm, de acordo com o preconizado pela norma ISO 6872: 2015⁵⁵.

Na Figura 1 é demonstrado esquematicamente a preparação dos espécimes em forma de barra.

Figura 1- Ilustração esquemática da preparação dos espécimes



A) Bloco de zircônia cortado em retângulos de 25mm x 5 mm. **B)** Obtenção das barras de 25mm x 5 mm x 1,8 mm a partir dos retângulos. **C)** Dimensões dos espécimes após acabamento. **D)** Dimensões das barras após contração de 20% sofrida durante a sinterização. **E)** Aspecto final da barra após a sinterização.

Fonte: Elaboração própria.

4.1.2 Análise das propriedades ópticas

A avaliação das propriedades ópticas foi através da luz refletida nos espécimes em espectrofotômetro (CM-2600d, Konica Minolta Sensing Inc., Japão), nos comprimentos de onda dos 400 – 700 nm em intervalos de 10 nm. As condições de medida foram: iluminante padrão D65, iluminante secundário UV e sistema CIE-Lab (Commission Internationale de l'Eclairage).

Os espécimes foram mensurados sobre fundo branco (CIE $L^* = 99.45$, $a^* = -0.11$ e $b^* = -0.13$) e sobre fundo preto (CIE $L^* = 25.6976$, $a^* = -0.09$, and $b^* = -0.81$). Os dados de refletância foram fornecidos e processados por um programa de computador (Spectra-Magic V 3.61, Konica Minolta Sensing Inc., Japão). A partir deles foram calculados os parâmetros ópticos de refletância média (R), opacidade (O), translucidez (T) e soma de absorção e dispersão de luz (A/D), de acordo com as seguintes equações, descritas por Shiraishi et al.⁵⁶:

R= soma da refletância em cada comprimento de onda dividido pelo número de medições.

$$O = \frac{R_p}{R_b} \times 100$$

Onde: R_p = refletância sob fundo preto, R_b = refletância sob fundo branco.

$$T = [(L^*_b - L^*_p)^2 + (a^*_b - a^*_p)^2 + (b^*_b - b^*_p)^2]^{1/2}$$

Onde: L^*_p = Luminosidade sob fundo preto, L^*_b = Luminosidade sob fundo branco, a^*_p = croma vermelho-verde sob fundo preto, a^*_b = croma vermelho-verde sob fundo branco, b^*_p = croma amarelo-azul sob fundo preto, b^*_b = croma amarelo-azul sob fundo branco.

$$A/D (\%): 100 - (T + R_p)$$

E o delta E (ΔE), de acordo com a seguinte equação⁵⁷:

$$\Delta E = [(L^{*1600^{\circ}\text{C}} - L^{*1450^{\circ}\text{C}})^2 + (a^{*1600^{\circ}\text{C}} - a^{*1450^{\circ}\text{C}})^2 + (b^{*1600^{\circ}\text{C}} - b^{*1450^{\circ}\text{C}})^2]^{1/2}$$

4.1.3 Difração de raios-X

Para avaliar o conteúdo cristalino presente em cada grupo experimental, análise de difração de raio-X (DRX-Rint 2000, Rigaku, Tokyo, Japão) ($n=1$), foi realizada após a sinterização sob as seguintes condições: radiação Cu-K α (40 kV, 70 mA), varredura de 20° a 90°, (2θ), com um passo de 0,02° por 3 s. A porcentagem de conteúdo cristalino foi calculada pelo método de refinamento de Rietveld⁵⁸.

4.1.4 Análise superficial

Primeiramente os espécimes foram limpos em cuba ultrassônica durante 10 minutos com acetona P.A. (Qhemis, Hexis Cientifica AS, Brasil) e depois 10 minutos com álcool isopropílico P.A. (Qhemis, Hexis Cientifica AS, Brasil) e posteriormente secos em dessecador à base de sílica (Dessecador com vacuômetro 250 mm Ref.0810-250, Alquilabor, SP, Brasil) durante 48 horas.

Para a análise superficial, os espécimes foram recobertos com ouro (40 seg, 18,7 mA) e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (MIRA3, TESCAN, República Checa) foram obtidas com emissão elétrons secundários. Nesta análise foram observadas as diferenças topográficas entre os grupos. Além disso, o tamanho médio dos grãos foi obtido com método de interceptação linear⁵⁹, baseado em pelo menos 90 grãos, com auxílio de um programa de computador (Motic Images Plus 2.0 ML, Motic China Group Co. Ltd., China).

4.1.5 Teste de flexão a 3 pontos

Após a mensuração de todos os espécimes (largura e espessura) com paquímetro digital (Modelo 530-104B-10, Mitutoyo, Japão), foi realizado o teste de flexão a 3 pontos ($n = 15$) de acordo com a norma ISO 6872: 2015⁵⁵, em meio seco, com velocidade de 1 mm/min até a ocorrência de falha, em máquina de ensaios

universal (MTS 810, Materials Testing System, EUA). A resistência à flexão foi calculada a partir da seguinte fórmula:

$$\sigma = 3PI / 2bh^2$$

Onde, σ =resistência à flexão (Mpa), P =carga para fratura em Newtons, l =distância entre os suportes (mm), b =largura do espécime (mm), e h =espessura do espécime (mm).

4.1.6 Análise estatística

Respeitados os requisitos de normalidade (D'Agostino & Pearson Omnibus, $P < 0,05$) e homocedasticidade, para comparação entre os grupos foram utilizados os testes T-Student não pareado (parâmetros R e A/D) e Wilcoxon (parâmetros T e O) na análise das propriedades ópticas. Para flexão a 3 pontos foi utilizado o teste T-Student não pareado. Todos os testes foram conduzidos com nível de confiança de 95%.

4.2 Avaliação dos Envelhecimentos em Espécimes Não Pintados de ZMA e ZMP

4.2.1 Preparação dos espécimes

- *Corte e acabamento:* foram obtidos espécimes em formato de discos, a partir de blocos pré-sinterizados das zircônias ZMA e ZMP. Primeiramente os blocos das duas zircônias foram torneados em cilindros de 15 mm de diâmetro, em um torno de precisão. Com o auxílio de uma máquina de corte (Isomet 1000, Precision Saw, Buehler, EUA) foram fatiados em discos de 1,8 mm de espessura e posteriormente lixados manualmente em ambos lados com uma sequência de lixas d'água de granulações 400, 600 e 1200 na presença de água destilada, com o auxílio de um dispositivo metálico que padronizou a espessura dos espécimes em 1,5 mm. Entre cada lixa a espessura do espécime

foi monitorada com auxílio de um paquímetro digital. Após acabamento os espécimes foram limpos como descrito no item 4.1.1.

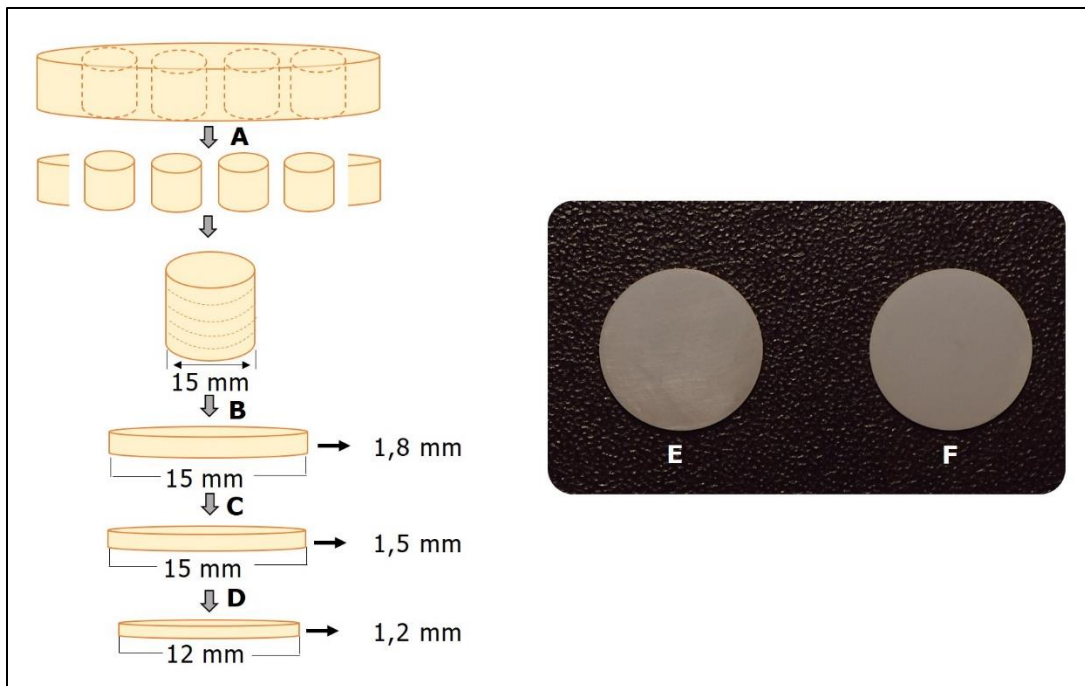
- *Sinterização*: os espécimes foram sinterizados no forno (inFire HTC speed, Sirona Dental Systems GmbH, EUA) em dois protocolos diferentes. Os espécimes de ZMA iniciaram com aquecimento de 8°C/min, foram mantidos na temperatura final de 1450°C por duas horas e taxa de resfriamento de 8°C/min. Os espécimes de ZMP iniciaram com aquecimento de 8°C/min, foram mantidos na temperatura final de 1600°C por duas horas e taxa de resfriamento de 8°C/min.

Devido à contração de 20% sofrida durante a sinterização os espécimes apresentaram dimensões finais de 12 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura, de acordo com a norma ISO 6872: 2015⁵⁵. A Figura 2 mostra o esquema de preparação dos espécimes em forma de disco e o aspecto final dos espécimes sinterizados.

4.2.2 Grupos experimentais

Após a sinterização os discos foram divididos aleatoriamente em 3 grupos experimentais (n=15), de acordo com os envelhecimentos induzidos: hidrotérmico (H), químico (Q) e mecânico (M). Na Figura 3 encontra-se esquema ilustrativo dos protocolos de envelhecimento e análises, que serão detalhados adiante.

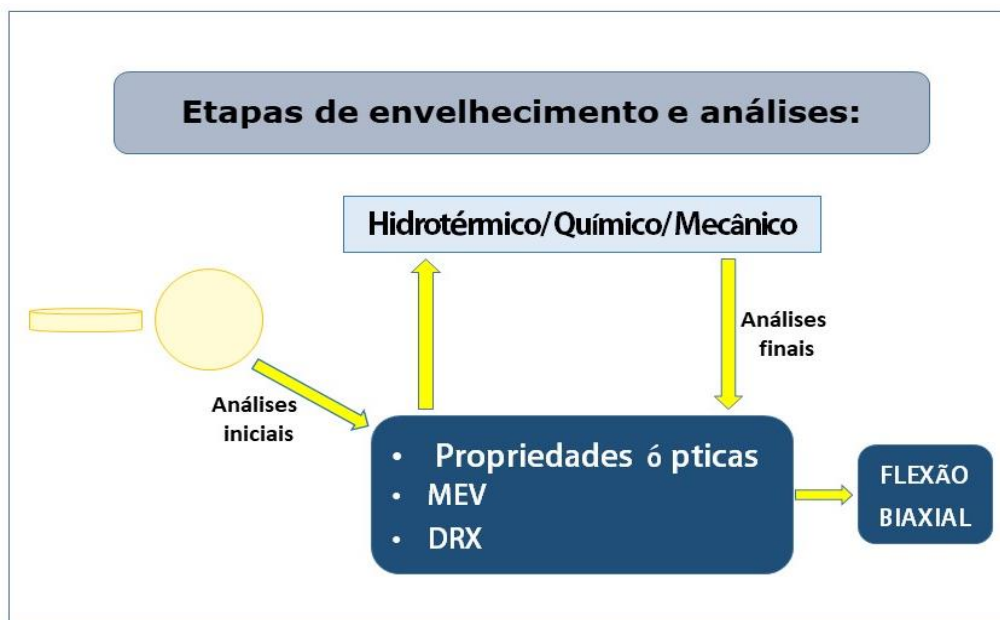
Figura 2- Ilustração esquemática da preparação dos espécimes



A) Obtenção de cilindros de 15mm de diâmetro da zircônia pré-sinterizada. **B)** Obtenção dos discos de 15mm de diâmetro e 1,8 mm de espessura. **C)** Dimensões dos espécimes após acabamento. **D)** Dimensões dos discos após contração de 20% sofrida durante a sinterização. **E)** Aspecto final disco ZMA. **F)** Aspecto final disco ZMP.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 3- Fluxograma esquemático das etapas de envelhecimento e análises



Fonte: Elaboração própria.

- *Envelhecimento Hidrotérmico*: o envelhecimento hidrotérmico foi realizado em autoclave (AVP 100, Biosystems, SA, Espanha) à 120°C e 1,2 Kgf/cm² de pressão⁶⁰ por 28 horas.
- *Envelhecimento Químico*: o envelhecimento químico, foi realizado através da imersão dos espécimes em ácido acético a 4% a 80±5°C, segundo norma ISO 6872⁵⁵. Os espécimes foram imersos no ácido em um recipiente de plástico fechado e estocados em estufa seca (Precision Scientific, EUA) por 300h. O ácido acético foi trocado a cada 30 horas até completar o tempo máximo do experimento.
- *Envelhecimento Mecânico*: o envelhecimento mecânico foi realizado em máquina de testes (Biocycle, Biopdi Ltda. Brasil), que possibilita o envelhecimento de até 10 espécimes por vez. A força aplicada foi correspondente a 30% da resistência à flexão biaxial de cada material, que foi cerca de 100 MPa para ZMA e 160 MPa para ZMP, determinadas no presente estudo. Os espécimes foram ciclados em meio úmido a 37°C com velocidade de 4Hz até 2 x 10⁶ ciclos.

4.2.3 Análise das propriedades ópticas

A análise das propriedades ópticas foi realizada antes e depois dos envelhecimentos, como esquematizado na Figura 3. As medições das foram realizadas de acordo com o descrito no item 4.1.2.

4.2.4 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada para obter os padrões de difração das fases cristalinas presentes em cada material, foi feita antes e depois dos envelhecimentos, em difratômetro nas mesmas condições do item 4.1.3.

4.2.5 Análise superficial

Foram obtidas imagens de MEV, de acordo com o descrito no item 4.1.4, antes e depois dos envelhecimentos.

A avaliação superficial foi realizada observando-se nas imagens o efeito dos diferentes envelhecimentos realizados nos diferentes materiais estudados.

4.2.6 Teste de flexão biaxial

Para este teste 15 espécimes a mais de cada zircônia (ZMA e ZMP) foram confeccionados e testados quanto à resistência à flexão biaxial, após a sinterização, sem passarem pelos processos de envelhecimento. Estes foram os grupos controles do teste de flexão e os valores obtidos foram utilizados como referência para o envelhecimento mecânico, descrito no item 4.2.2.

O teste de flexão biaxial foi conduzido na máquina de ensaios EMIC (DL 3000 EMIC, Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda), de acordo com o preconizado pela norma ISO 6872:2015⁵⁵, em meio seco, com velocidade do pistão de $1 \pm 0,5$ mm/s até ocorrência de falha. Os dados salvos foram utilizados para o cálculo da resistência à flexão de acordo com a fórmula:

$$\sigma_{BI} = -0,2387 P(X-Y)/d^2$$

$$X = (1+\nu) \ln(r_2/r_3)^2 + [(1-\nu)/2] (r_2/r_3)^2$$

$$Y = (1+\nu) [1 + \ln(r_1/r_3)^2] + (1-\nu) (r_1/r_3)^2$$

Onde, σ_{BI} = resistência à flexão (MPa), P = carga para fratura em Newtons, ν = coeficiente de Poisson, r_1 = raio do círculo de apoio (mm), r_2 = raio da área que sofre a carga (mm), r_3 = raio do espécime (mm), d = espessura do espécime (mm).

4.2.7 Análise estatística

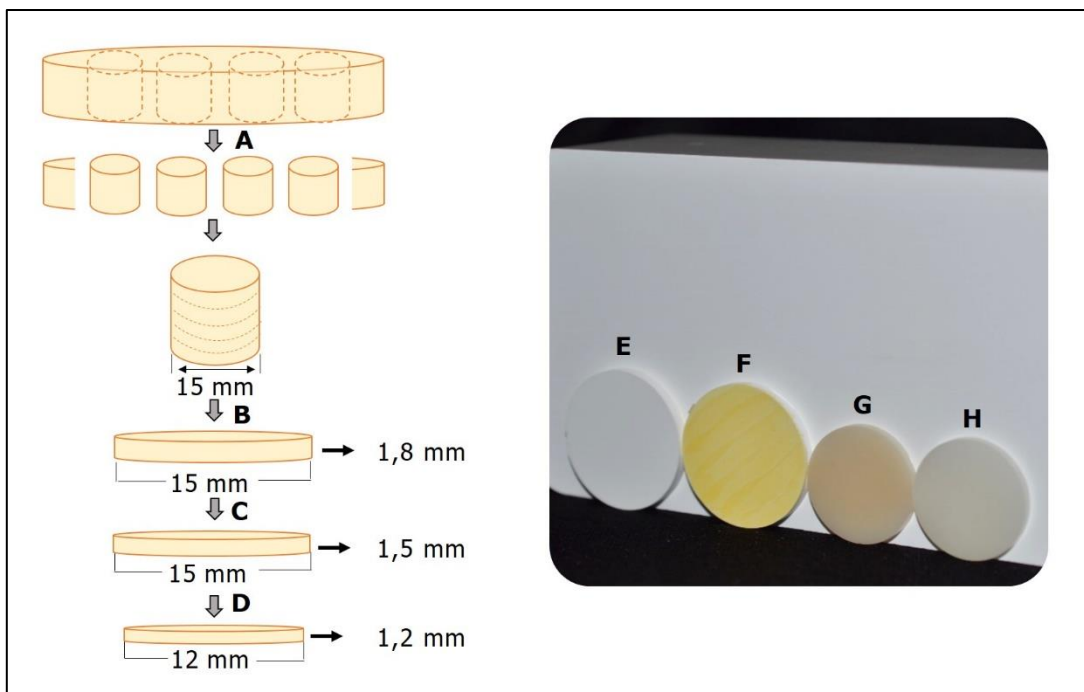
Respeitados os requisitos de normalidade (Kolmogórov-Smirnov, $p < 0,05$) e homocedasticidade, foi utilizado o teste Wilcoxon em todos os parâmetros na análise das propriedades ópticas. Para flexão biaxial foi utilizado o teste Anova Two-way, complementado pelo teste de Tukey para comparação múltipla entre os grupos. Todos os testes foram conduzidos com nível de confiança de 95%.

4.3. Avaliação dos Envelhecimentos Progressivos em Espécimes Pintados de ZMA e ZMP

4.3.1 Preparação dos espécimes

- *Corte e acabamento:* foram obtidos espécimes em formato de discos, a partir de blocos pré-sinterizados das zircônias ZMA e ZMP de acordo com o descrito no item 4.2.1.
- *Pintura:* após o acabamento com lixa e limpeza os espécimes secaram em estufa (Precision Scientific, EUA) a 37 °C durante 24h, posteriormente receberam pintura, todos com o mesmo líquido pigmentado na cor A3 (Colour Liquid Prettau Aquarell, Zirkhonzan GmbH, Itália). O pigmento foi aplicado com auxílio de um pincel, de forma que a cerâmica ficou impregnada sem excessos. Novamente os espécimes foram colocados para secar em estufa a 37°C durante 24 h, para enfim seguirem para a sinterização.
- *Sinterização:* após pintura os espécimes foram sinterizados como descrito no item 4.2.1, porém para os espécimes pintados tanto ZMA quanto ZMP tiveram temperatura final de sinterização de 1600°C. A Figura 4 mostra o esquema de preparação dos espécimes em forma de disco e o aspecto final dos espécimes pintados e sinterizados nas diferentes temperaturas.

Figura 4- Ilustração esquemática da preparação dos espécimes



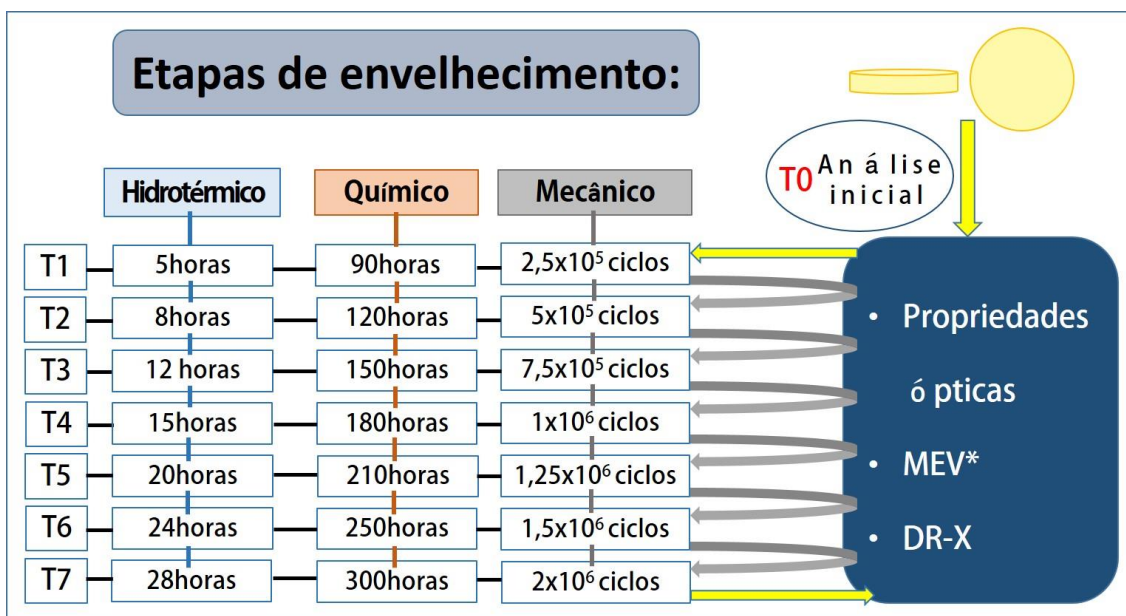
A) Obtenção de cilindros de 15mm de diâmetro da zircônia pré-sinterizada. **B)** Obtenção dos discos de 15mm de diâmetro e 1,8 mm de espessura. **C)** Dimensões dos espécimes após acabamento. **D)** Dimensões dos discos após contração de 20% sofrida durante a sinterização. **E)** Zircônia pré-sinterizada. **F)** Zircônia pré-sinterizada pintada. **G)** Aspecto final disco ZMP. **H)** Aspecto final disco ZMA.

Fonte: Elaboração própria.

4.3.2 Grupos experimentais e análises

Após a sinterização os discos foram divididos aleatoriamente em 3 grupos experimentais (n=15), de acordo com os envelhecimentos artificiais: hidrotérmico (H), químico (Q) e mecânico (M). Na Figura 5 encontra-se um esquema ilustrativo dos protocolos de envelhecimento e análises, que serão detalhados adiante.

Figura 5- Fluxograma esquemático das etapas de envelhecimento e análises



*Exceto para as análises de MEV que foram realizadas apenas em T0 e T7.

Fonte: Elaboração própria.

- *Envelhecimento Hidrotérmico:* o envelhecimento hidrotérmico foi realizado nas mesmas condições do item 4.2.2, nos seguintes tempos: T0 (inicial, logo após a sinterização), T1= 5h, T2 = 8h, T3= 12h, T4= 15h, T5 = 20h, T6= 24h e T7= 28h, sendo acrescido a partir de T0 o intervalo de horas necessário para chegar ao próximo tempo de análise.
- *Envelhecimento Químico:* o envelhecimento químico, foi realizado nas mesmas condições do item 4.2.2, nos seguintes tempos: T0 (inicial, logo após a sinterização), T1= 90h, T2= 120h, T3=150h, T4= 180h, T5= 210h, T6= 250h e T7= 300h, sendo acrescido a partir de T0 o intervalo de horas necessário para chegar ao próximo tempo de análise.
- *Envelhecimento Mecânico:* o envelhecimento mecânico foi realizado nas mesmas condições do item 4.2.2, com os seguintes números de ciclos: T0 (inicial, logo após a sinterização), T1= 250 mil ciclos, T2 = 500 mil ciclos, T3= 750 mil ciclos, T4= 1 milhão de ciclos, T5= 1 milhão e 250 mil ciclos, T6= 1 milhão e 500 mil ciclos e T7= 2 milhões de ciclos, sendo acrescido a partir de T0 o intervalo de ciclos necessário para chegar ao próximo período de análise.

A análise das propriedades ópticas e DRX foram realizadas em T0 e após cada intervalo de envelhecimento (T1, T2, T3, T4, T5, T6 e T7) e a análise de MEV em T0 e após T7, como esquematizado na Figura 5. As medições das propriedades ópticas foram realizadas de acordo com o descrito no item 4.1.2, sendo que todas as medições foram obtidas da face pintada dos espécimes. A análise em DRX foi realizada como descrito no item 4.1.3 e além dos padrões de difração também foi feito o refinamento de Rietveld de todos os grupos experimentais, em todos os tempos estudados.

4.3.3 Análise estatística

Respeitados os requisitos de normalidade (Kolmogórov-Smirnov, $p < 0,05$) e homocedasticidade, foi utilizado o teste Friedman na análise das propriedades ópticas complementado por teste de Dunn para comparação entre os períodos de envelhecimento. Os testes foram conduzidos com nível de confiança de 95%.

5 RESULTADOS

5.1 Avaliação dos Protocolos de Sinterização na ZMA

Os valores de médias, desvio padrão e coeficiente de variação das propriedades ópticas se encontram na Tabela 2 para os grupos 1450°C e 1600°C.

Tabela 2- Média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) das propriedades ópticas e resistência à flexão a 3 pontos da ZMA sinterizada a 1450°C e 1600°C

	Temperatura	Média	DP	CV (%)
Translucidez	1450° C	15,45 ^a	0,18	1,21
	1600° C	15,58 ^a	0,37	2,42
Opacidade	1450° C	64,68 ^a	0,44	0,68
	1600° C	64,20 ^b	0,81	1,28
Refletância	1450° C	70,96 ^a	0,86	1,22
	1600° C	68,25 ^b	0,80	1,18
A/D	1450° C	98,14 ^a	0,13	0,13
	1600° C	98,68 ^b	0,13	0,14
Resistência à flexão a 3 pontos (MPa)	1450° C	542,90 ^a	112,2	20,70
	1600° C	577,50 ^a	99,3	17,20

As diferentes letras sobrescritas representam diferenças entre os grupos (P<0.05).

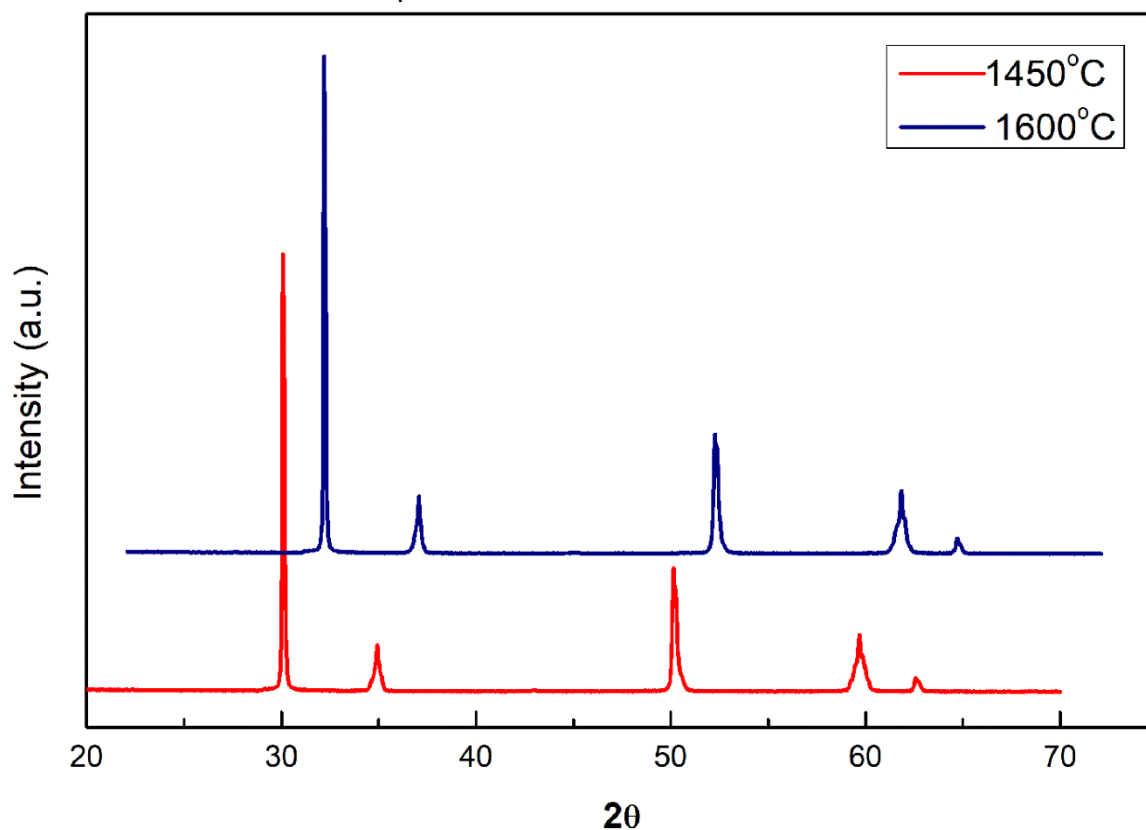
Fonte: Elaboração própria.

Houve diferença significativa entre os grupos para os parâmetros de opacidade, refletância média e soma de absorção dispersão de luz. O parâmetro de translucidez não demonstrou diferença estatística. O valor da diferença de cor (ΔE) entre os grupos foi de 2,32.

A análise de Rietveld para quantificação das fases cristalinas indicou 47,41% e 46,04% de fase cúbica para os grupos 1450°C e 1600°C, respectivamente e 52,59% e 53,96% de fase tetragonal para os grupos 1450 °C e 1600 °C, respectivamente. A Figura 6 mostra os

padrões de difração nas diferentes temperaturas de sinterização. Não foi encontrado conteúdo monoclinico em ambas temperaturas.

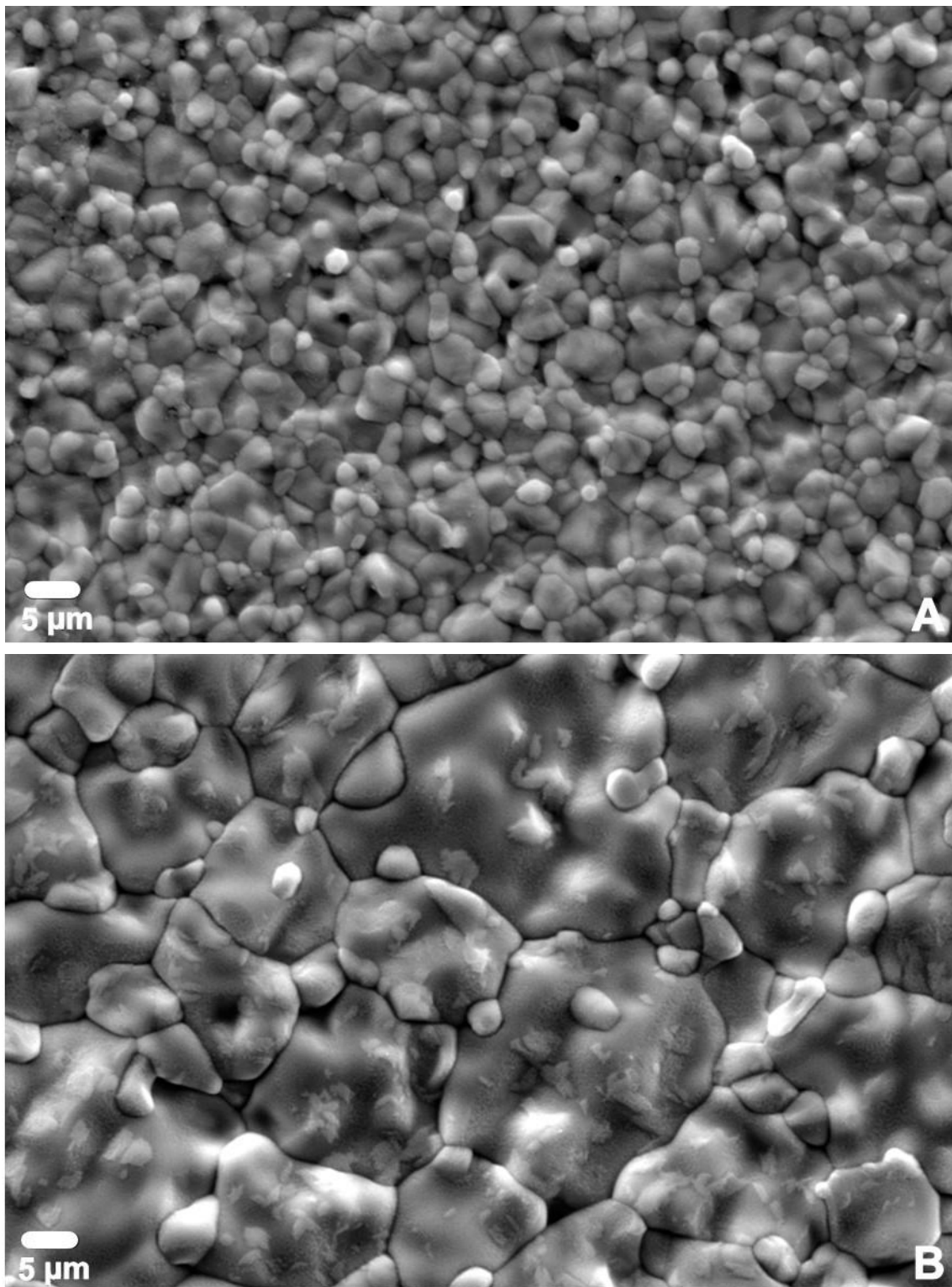
Figura 6- Padrões representativos de DRX da ZMA sinterizada nas diferentes temperaturas



Fonte: Elaboração própria.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em magnificação de 5000x e a Figura 7 mostra as diferenças microestruturais entre os grupos. Nota-se maior definição nos limites entre os grãos na cerâmica sinterizada à 1600°C. A análise dos tamanhos dos grãos, utilizando o método de interceptação linear mostrou diferença na média dos tamanhos de grãos, com valor médio de 0,49 μm para o grupo sinterizado a 1450°C e valor de 1,99 μm para o grupo sinterizado a 1600°C.

Figura 7- Imagens de MEV após diferentes condições de sinterização: temperatura final de sinterização 1450°C (A) e 1600°C (B)



Fonte: Elaboração própria.

Os valores estatísticos de média, desvio padrão e coeficiente de variação da resistência à flexão estão sintetizados na Tabela 2. As barras sinterizadas a 1600 °C mostraram maiores valores de resistência à flexão a 3 pontos, porém o teste T-Student não mostrou diferença significativa ($p = 0,378$).

5.2 Avaliação dos Envelhecimentos em Espécimes Não Pintados de ZMA e ZMP

Os valores de médias, desvio padrão e coeficiente das propriedades ópticas estão apresentados nas Tabelas 3 (ZMA) e 4 (ZMP). Para o material ZMA houve diferença significativa em todos os parâmetros ópticos estudados comparando as análises iniciais (controle) com as dos espécimes envelhecidos ($P < 0,05$), exceto para o grupo M nos parâmetros de Refletância média e A/D nos quais não houve diferença significativa ($P = 0,45$). Para o material ZMP houve mudança significativa de todos os parâmetros estudados, em todos os envelhecimentos realizados ($P < 0,05$).

Tabela 3- Média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) das propriedades ópticas para ZMA

Envelhecimento	Parâmetro óptico	Momento de análise		Média	DP	CV (%)	
		Inicial	Final				
Químico	Translucidez	Inicial		15,00 ^a	0,25	0,01	
		Final		14,77 ^b	0,33	0,02	
	Opacidade	Inicial		65,74 ^a	0,52	0,08	
		Final		66,17 ^b	0,66	0,01	
	Refletância	Inicial		71,74 ^a	1,01	0,01	
		Final		70,64 ^b	1,03	0,01	
	A/D	Inicial		98,24 ^a	0,15	0,01	
		Final		98,07 ^b	0,16	0,01	
	Hidrotérmico	Translucidez	Inicial		15,12 ^a	0,2	0,01
			Final		14,48 ^b	0,21	0,01
Opacidade		Inicial		65,41 ^a	0,39	0,006	
		Final		66,74 ^b	0,38	0,005	
Refletância		Inicial		72,09 ^a	0,81	0,01	
		Final		67,96 ^b	1,01	0,01	
A/D		Inicial		98,30 ^a	0,12	0,001	
		Final		97,62 ^b	0,18	0,001	
Mecânico		Translucidez	Inicial		15,13 ^a	0,21	0,01
			Final		10,62 ^b	2,57	0,24
	Opacidade	Inicial		65,49 ^a	0,56	0,008	
		Final		76,40 ^b	5,49	0,07	
	Refletância	Inicial		72,68 ^a	1,44	0,01	
		Final		72,05 ^a	4,61	0,06	
	A/D	Inicial		72,68 ^a	1,44	0,01	
		Final		72,05 ^a	4,61	0,06	

Diferentes letras sobrescritas representam diferença significativa entre os momentos de análise (P<0.05).

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 4- Média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) das propriedades ópticas para ZMP:

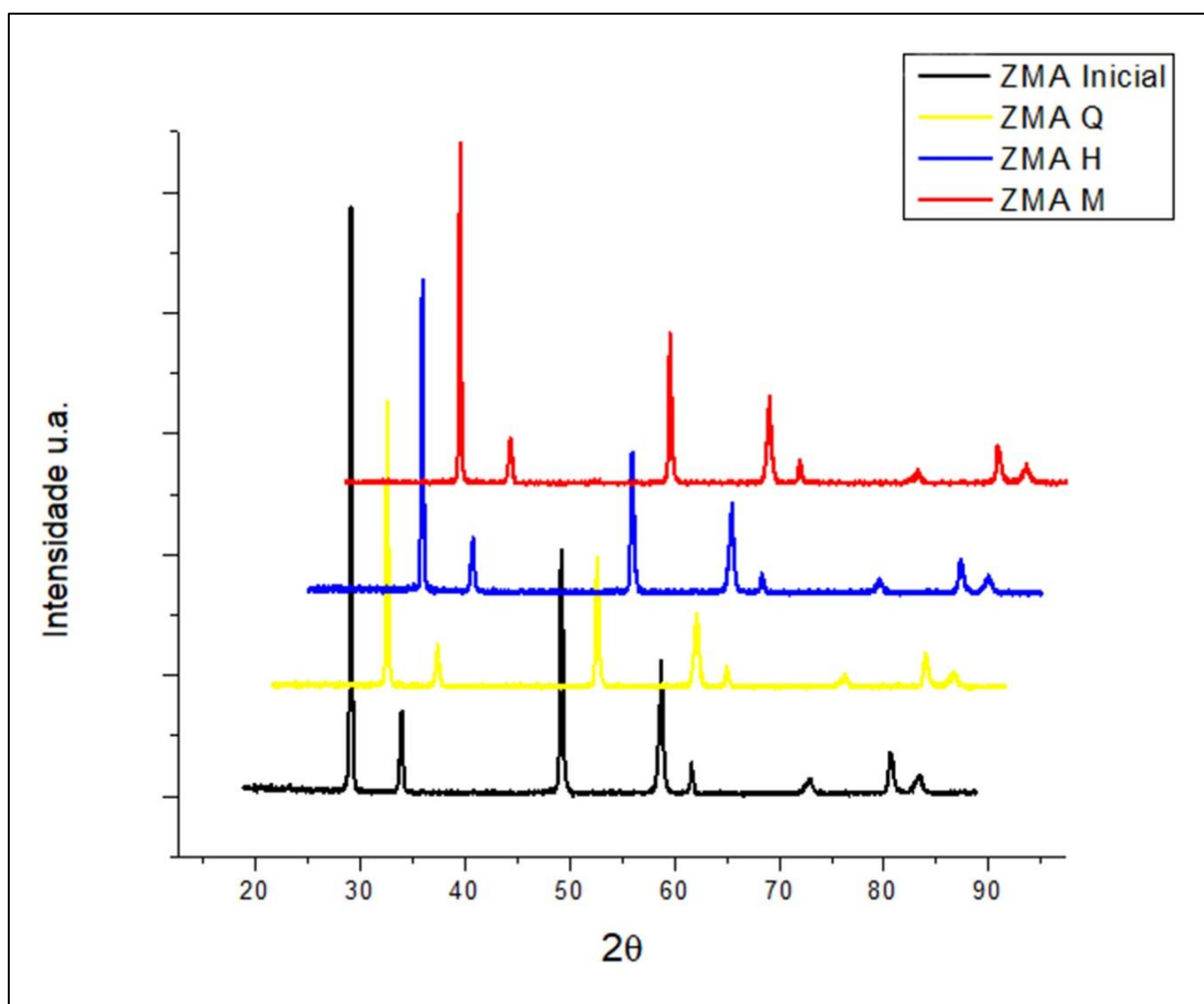
Envelhecimento	Parâmetro óptico	Momento de análise		Média	DP	CV (%)	
		Inicial	Final				
Químico	Translucidez	Inicial		13,10 ^a	0,13	0,01	
		Final		12,66 ^b	0,22	0,01	
	Opacidade	Inicial		71,78 ^a	0,30	0,004	
		Final		72,47 ^b	0,48	0,006	
	Refletância	Inicial		70,12 ^a	0,46	0,006	
		Final		67,67 ^b	0,74	0,01	
	A/D	Inicial		97,90 ^a	0,07	0,0007	
		Final		97,48 ^b	0,13	0,001	
	Hidrotérmico	Translucidez	Inicial		12,66 ^a	0,74	0,05
			Final		12,19 ^b	0,94	0,07
Opacidade		Inicial		72,73 ^a	1,78	0,02	
		Final		74,77 ^b	2,13	0,02	
Refletância		Inicial		71,23 ^a	1,64	0,02	
		Final		67,22	1,48	0,02	
A/D		Inicial		98,07 ^a	0,22	0,02	
		Final		97,33	0,25	0,02	
Mecânico		Translucidez	Inicial		12,56 ^a	0,76	0,06
			Final		11,58 ^b	1,01	0,08
	Opacidade	Inicial		72,94 ^a	1,73	0,02	
		Final		74,82 ^b	1,99	0,02	
	Refletância	Inicial		70,59 ^a	1,40	0,01	
		Final		60,42 ^b	2,70	0,04	
	A/D	Inicial		97,98 ^a	0,23	0,002	
		Final		95,71 ^b	0,76	0,007	

Diferentes letras sobrescritas representam diferença significativa entre os momentos de análise ($P < 0.05$).

Fonte: Elaboração própria.

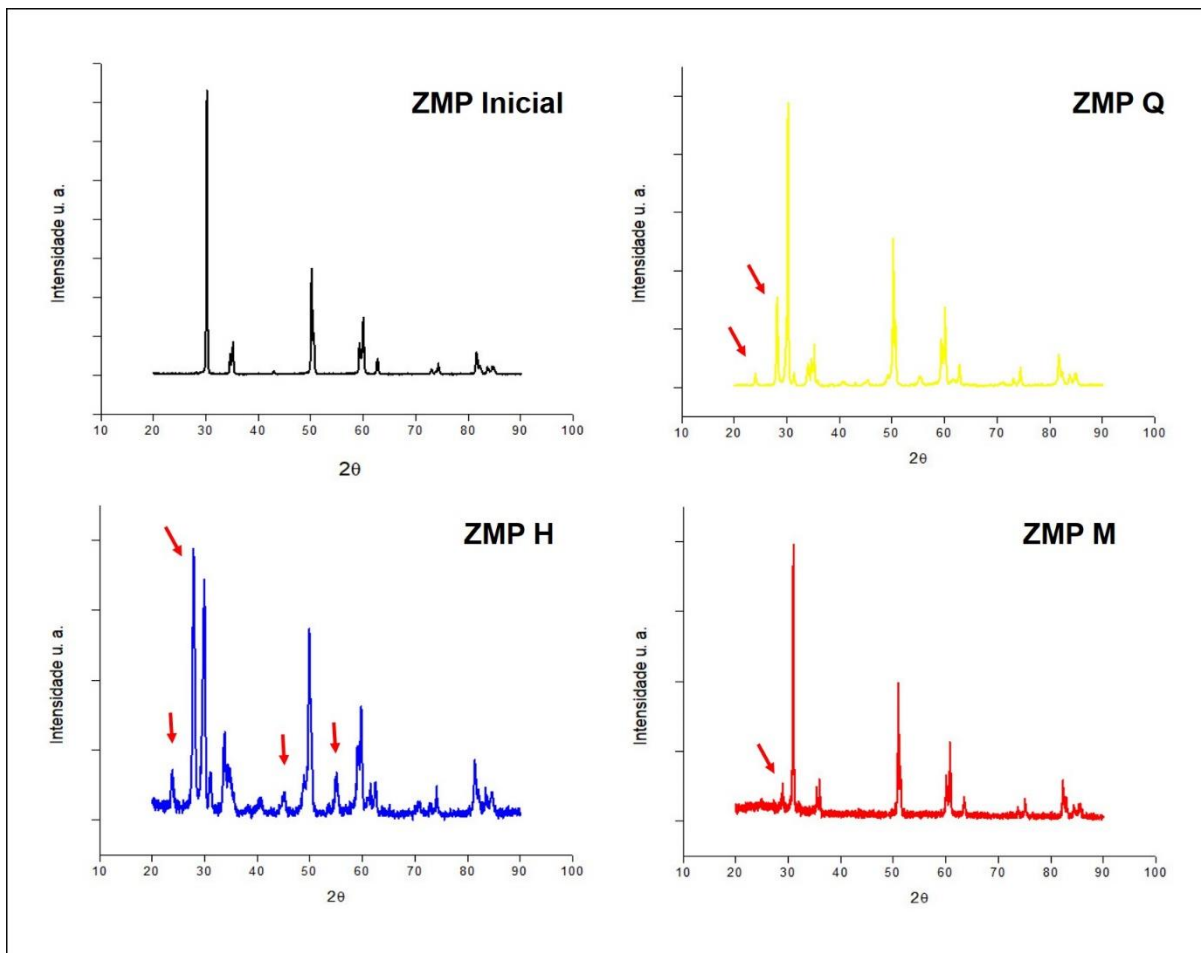
Os padrões de difração do material ZMA estão apresentados na Figura 8. Nota-se que não houve variação no padrão quanto aos picos encontrados, havendo apenas variação na intensidade dos mesmos, comparando o controle com todos os envelhecimentos realizados. Já os padrões de DRX da zircônia ZMP, mostraram o surgimento de novos picos sugestivos de fase monoclinica em todos os envelhecimentos realizados comparados com o controle, além da variação na intensidade dos mesmos, como mostra a Figura 9.

Figura 8- Padrões representativos de DRX da zircônia ZMA para os diferentes envelhecimentos.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 9- Padrões representativos de DRX da zircônia ZMP para os diferentes envelhecimentos.

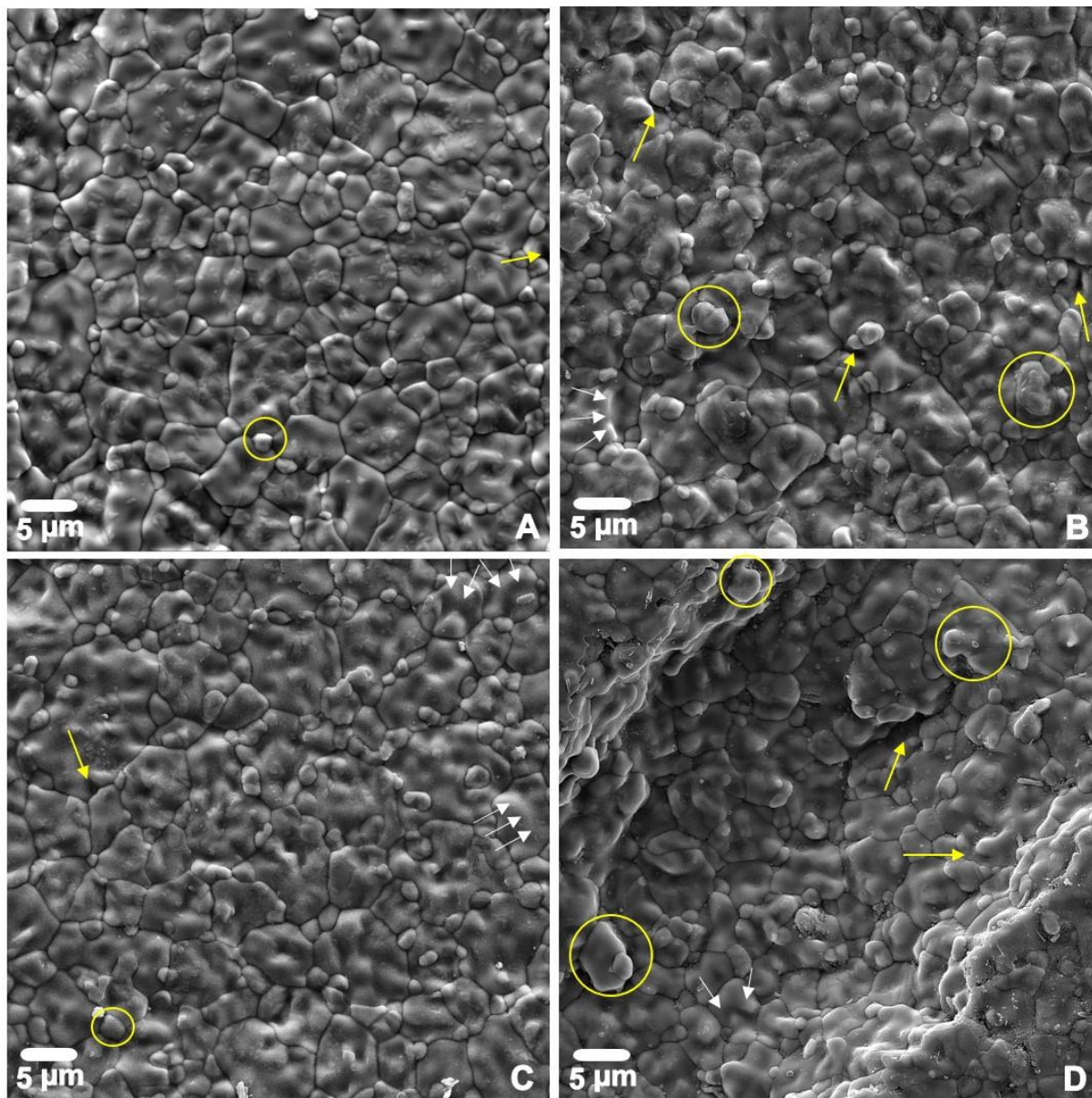


As setas vermelhas indicam os novos picos encontrados.

Fonte: Elaboração própria.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, realizadas em ambas zircônias em magnificação de 5000 \times antes e após a realização dos envelhecimentos, mostraram mudanças microestruturais como grãos elevados, espaços vazios e zonas de nucleação e crescimento. A Figura 10 mostra as mudanças ocorridas na zircônia ZMA e a Figura 11 na zircônia ZMP.

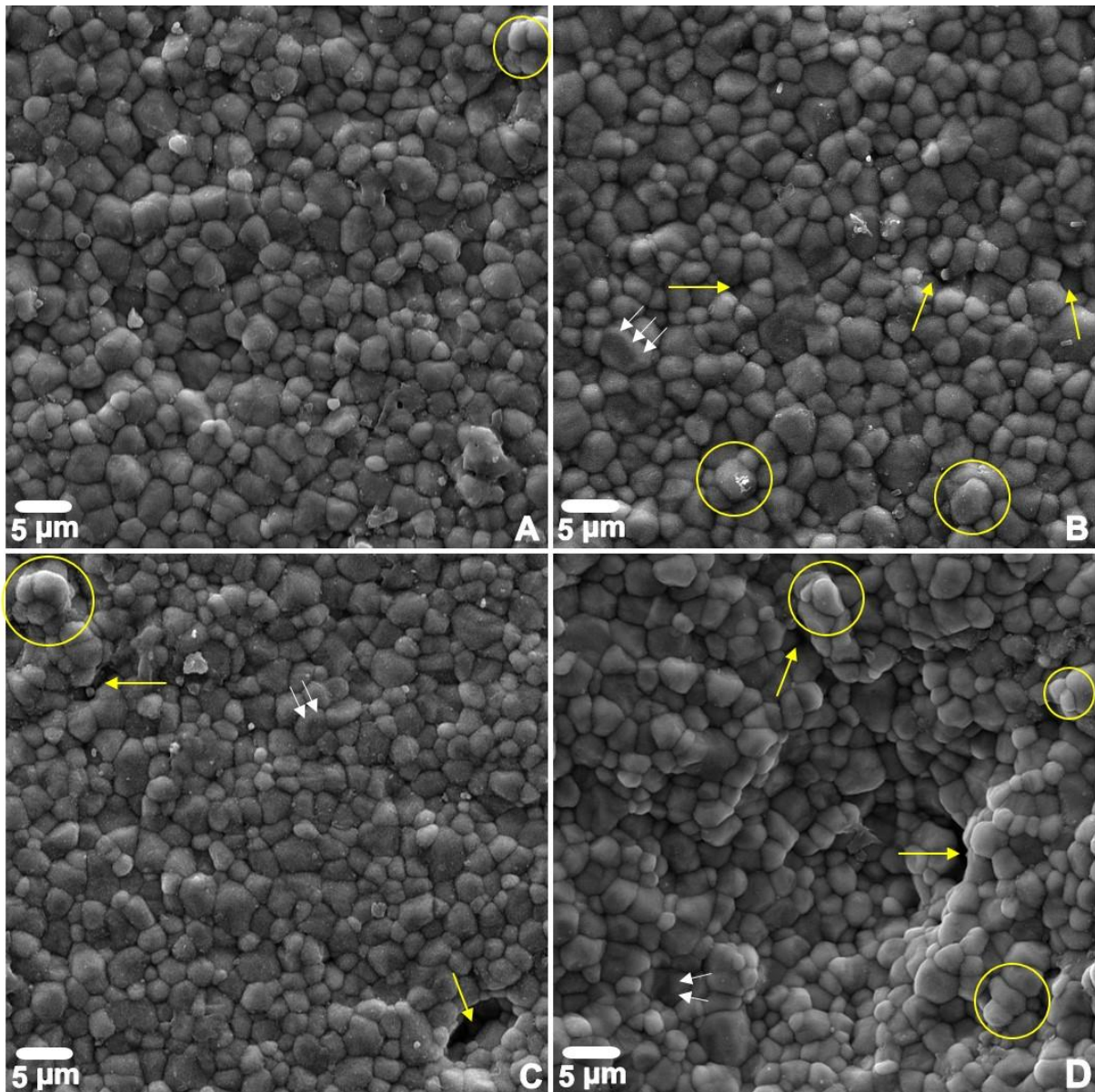
Figura 10- Imagens representativas da zircônia ZMA antes e após os envelhecimentos: inicial (a); fina I Q (b); final H (c) e final M (d).



Círculos indicam grãos elevados. Setas amarelas indicam espaços vazios e brancas zonas de nucleação e crescimento.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 11- Imagens representativas da zircônia ZMP antes e após os envelhecimentos: inicial (a); final Q (b); final H (c) e final M (d).



Círculos indicam grãos elevados. Setas amarelas indicam espaços vazios e brancas zonas de nucleação e crescimento.

Fonte: Elaboração própria.

Os valores estatísticos de média, desvio padrão e coeficiente de variação da resistência à flexão biaxial estão sintetizados na Tabela 5. Houve diferença significativa entre os materiais estudados, sendo que ZMP foi superior ao ZMA ($P < 0,05$), independente do envelhecimento realizado. A comparação entre os envelhecimentos para um mesmo material (Anova Two-way, Tukey), mostrou diferença significativa apenas entre os grupos controle e H para ZMA, já para ZMP não houve diferença significativa entre os envelhecimentos realizados.

Tabela 5- Média, desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) da resistência à flexão biaxial dos grupos experimentais.

Grupos				
	experimentais	Média (MPa)	DP	CV (%)
ZMA¹	Controle	340,56 ^a	40,71	11,95
	Hidrotérmico	263,02 ^b	53,73	20,42
	Químico	306,97 ^{ab}	49,48	16,12
	Mecânico	299,99 ^{ab}	41,76	13,92
ZMP²	Controle	534,34 ^a	68,64	12,84
	Hidrotérmico	559,88 ^a	44,90	8,01
	Químico	531,34 ^a	65,87	12,40
	Mecânico	501,92 ^a	91,28	18,18

Diferentes letras sobrescritas representam diferenças estatísticas entre grupos de um mesmo material e diferentes números sobrescritos entre os diferentes materiais ($P < 0,05$).

Fonte: Elaboração própria.

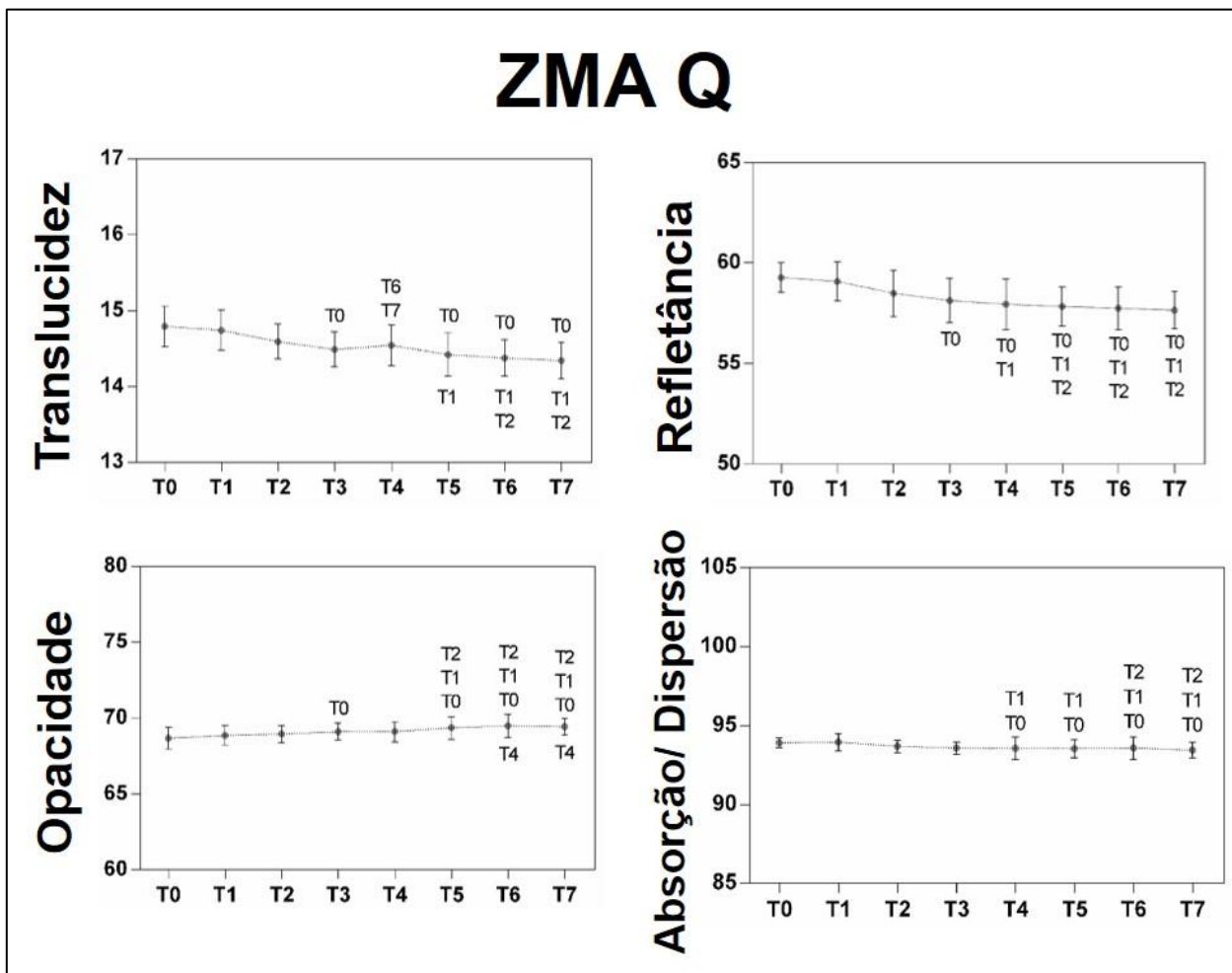
5.3 Avaliação dos Envelhecimentos Progressivos em Espécimes Pintados de ZMA e ZMP

De modo geral todos os envelhecimentos propostos foram capazes de provocar alguma mudança significativa durante os tempos estudados, exceto para a opacidade da ZMP com envelhecimento

mecânico, que não apresentou mudança significativa durante nenhum tempo de envelhecimento ($p > 0,05$).

As Figuras 12 a 14 mostram as variações nas propriedades ópticas em função do tempo experimental em cada envelhecimento proposto para ZMP e as Figuras 15 a 17 mostram os gráficos referentes a ZMP. As diferenças significativas entre um tempo experimental e outro estão evidenciadas no gráfico através das siglas dos tempos experimentais.

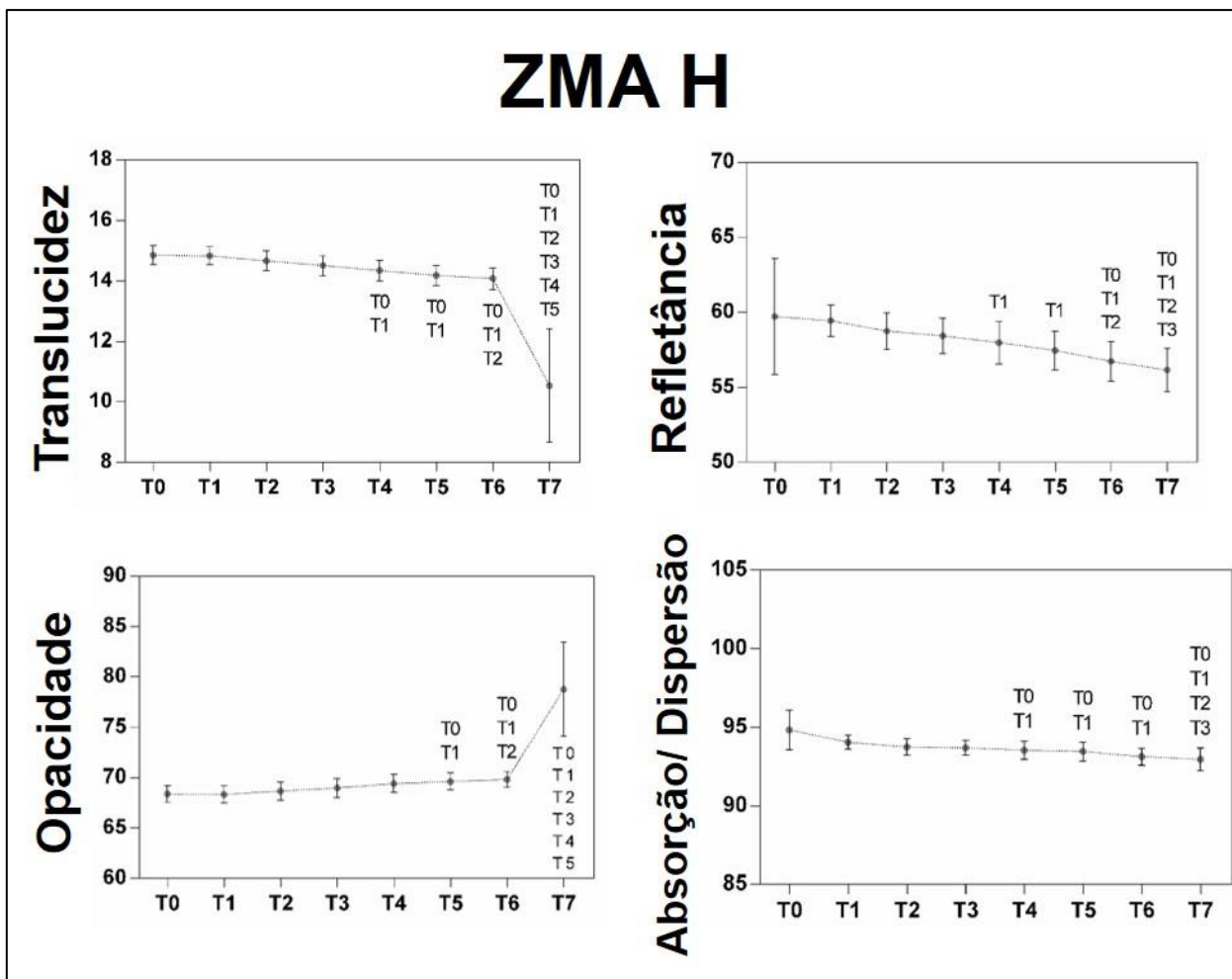
Figura 12- Variação nos parâmetros ópticos em função do tempo no grupo ZMA – Q



N=15, testes de Friedman e Dunn, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

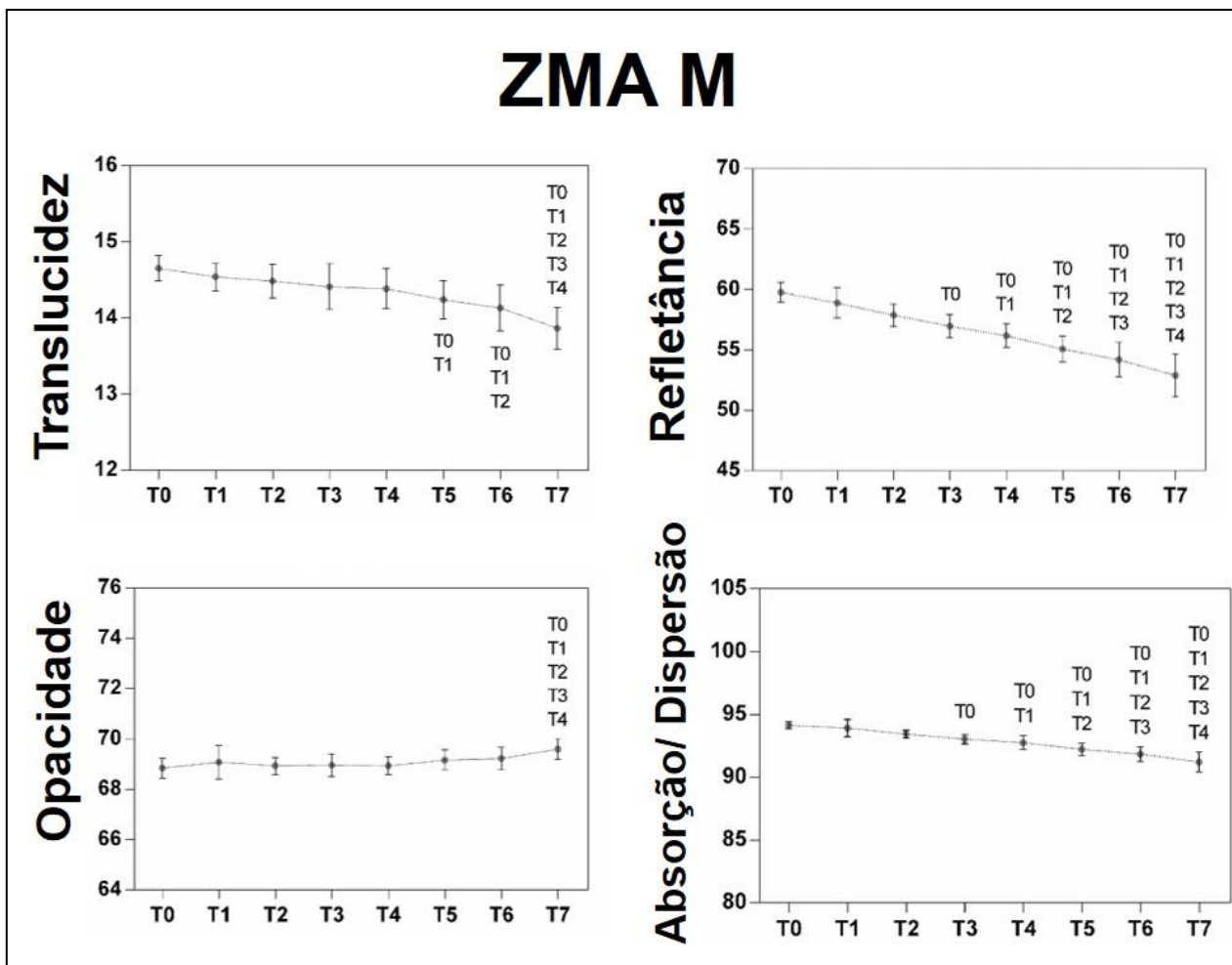
Figura 13- Variação nos parâmetros ópticos em função do tempo no grupo ZMA – H



N=15, testes de Friedman e Dunn, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

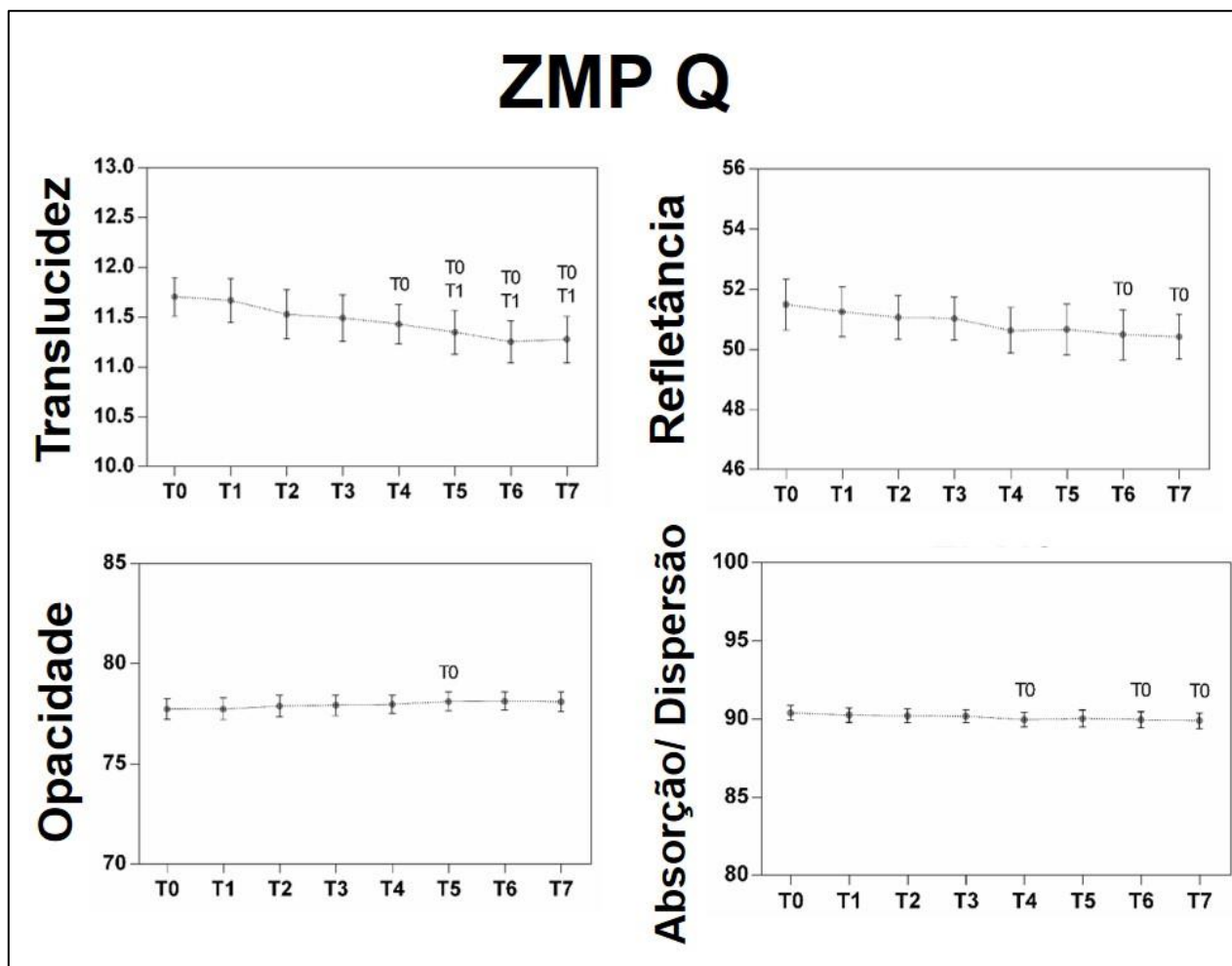
Figura 14- Variação nos parâmetros ópticos em função do tempo no grupo ZMA - M



N=15, testes de Friedman e Dunn, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

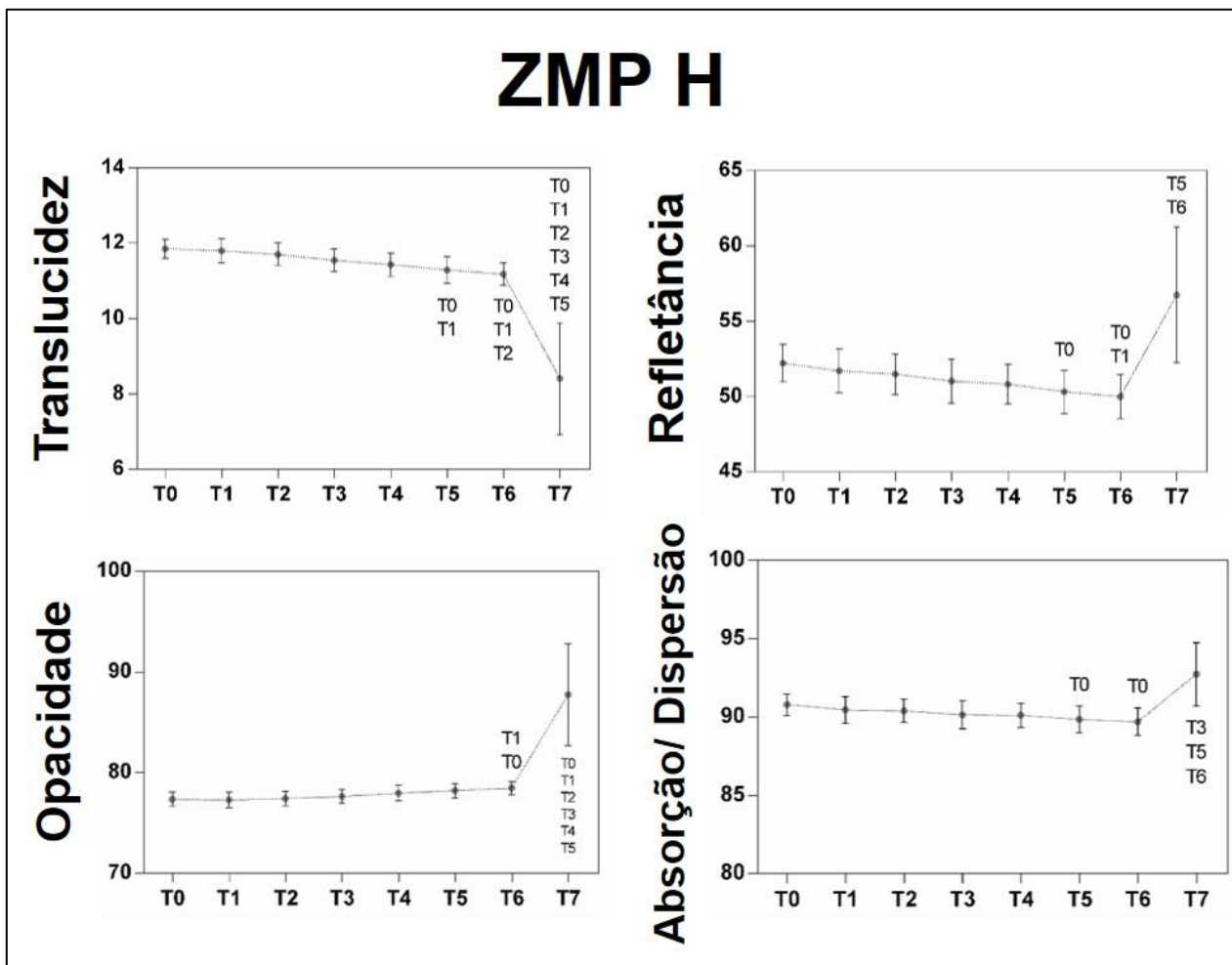
Figura 15- Variação nos parâmetros ópticos em função do tempo no grupo ZMP – Q



N=15, testes de Friedman e Dunn, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

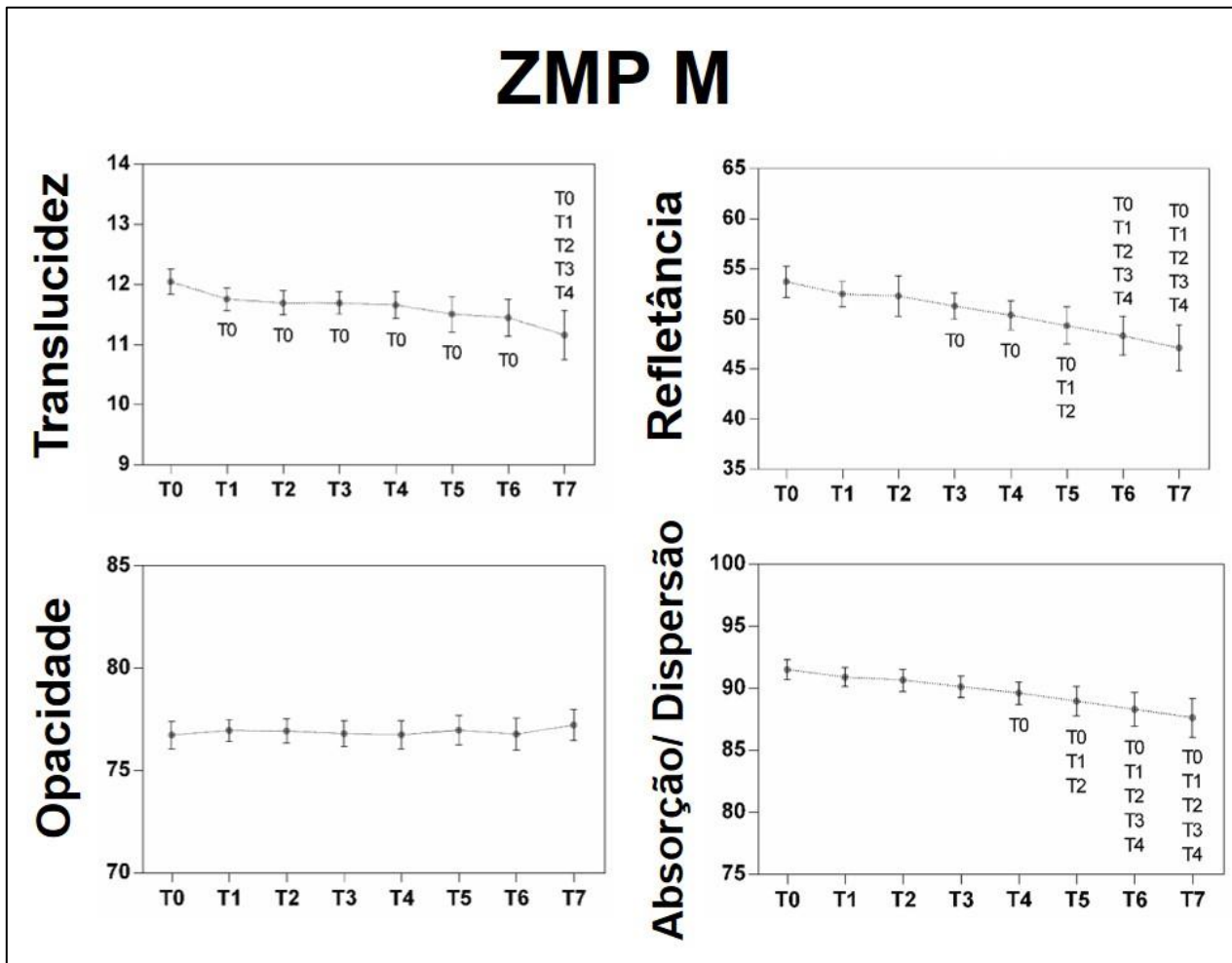
Figura 16- Variação nos parâmetros ópticos em função do tempo no grupo ZMP – H



N=15, testes de Friedman e Dunn, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 17- Variação nos parâmetros ópticos em função do tempo no grupo ZMP – M

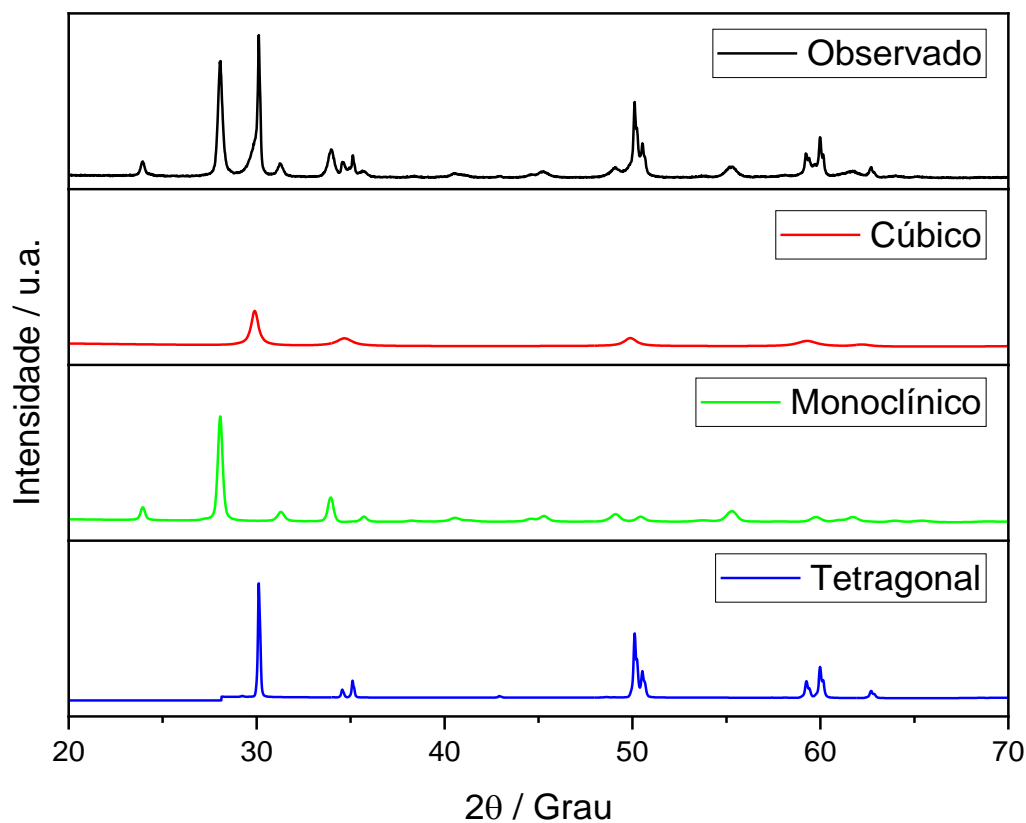


N=15, testes de Friedman e Dunn, $p < 0,05$.

Fonte: Elaboração própria.

A Figura 18, ilustra a posição espacial dos picos de fase cristalina encontrados no difratograma e foi obtida a partir de um espécime representativo do grupo ZMP após envelhecimento. Nota-se que no padrão “observado”, que é a curva das três fases sobrepostas, alguns picos se fundem, razão pela qual não se pode ter certeza absoluta se há presença de fase cúbica ou monoclinica somente observando o padrão.

Figura 18- Padrões das fases monoclinica, tetragonal e cúbica da ZMP após envelhecimento.



Fonte: Elaboração própria.

As Tabelas 6, 7 e 8 mostram as porcentagens de conteúdo cristalino calculados nos materiais ZMA e ZMP após cada período de envelhecimento proposto. Nota-se que houve alteração nos conteúdos cristalinos. Em ZMA não foi encontrado conteúdo monoclinico em nenhum grupo, o conteúdo tetragonal diminuiu de forma progressiva e o cúbico aumentou em todos os grupos, porém no grupo M o aumento de fase cúbica foi mais notável. Na ZMP houve aumento considerável de fase monoclinica, uma grande diminuição de fase tetragonal nos grupos H e Q, enquanto que em M o aumento considerável foi de fase cúbica.

Tabela 6- Conteúdo cristalino (%) presente nos diferentes tempos experimentais: grupo envelhecido em autoclave.

Envelhecimento Hidrotérmico						
	ZMA			ZMP		
	M	T	C	M	T	C
T0	-	64,5	35,4	7,7	76,8	15,4
T1	-	66,1	33,8	21,4	68,2	10,5
T2	-	67,9	32	26,4	48,1	25,5
T3	-	66,5	33,4	32,3	36,6	31
T4	-	64	36	50,5	35,8	13,7
T5	-	62,5	37,4	55,2	29,9	14,9
T6	-	52,63	47,4	45,2	32,6	22,2
T7	-	48,5	51,5	72,77	13,65	13,58

M= monoclinica, T= tetragonal e C= cúbica.
Fonte: Elaboração própria.

Tabela 7- Conteúdo cristalino (%) presente nos diferentes tempos experimentais: grupo envelhecido em ácido acético.

Envelhecimento Químico						
	ZMA			ZMP		
	M	T	C	M	T	C
T0	-	64,5	35,4	7,7	76,8	15,4
T1	-	65,7	34,2	19,6	67	13,3
T2	-	60,9	39	23,6	63,2	13
T3	-	62,8	37,2	23,3	59,2	17,9
T4	-	63,3	36,6	28,1	52,8	18,9
T5	-	59,9	40	31,7	51,4	16,7
T6	-	49,28	50,7	38,1	51,45	10,43
T7	-	46,4	53,6	49,7	38,06	12,2

M= monoclinica, T= tetragonal e C= cúbica.
Fonte: Elaboração própria.

Tabela 8- Conteúdo cristalino (%) presente nos diferentes tempos experimentais: grupo envelhecido por ciclagem mecânica.

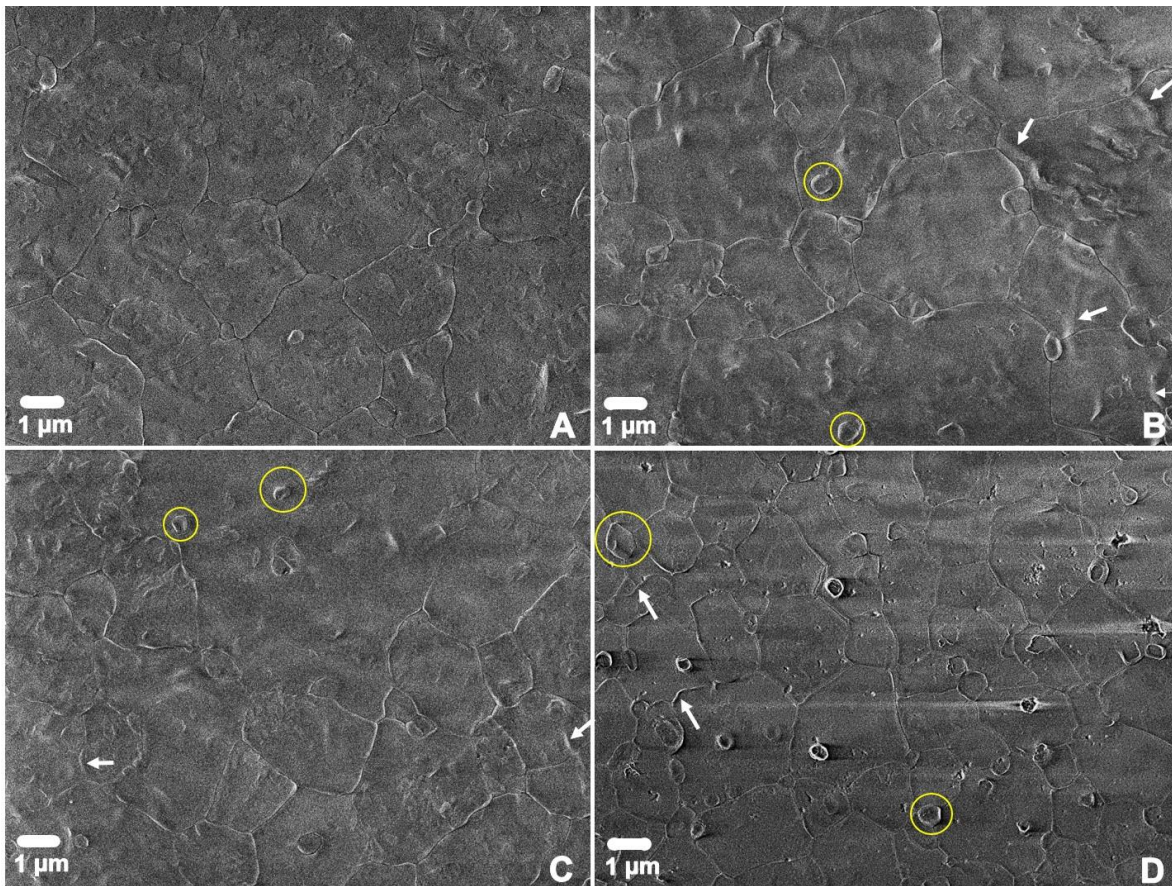
Envelhecimento Mecânico						
	ZMA			ZMP		
	M	T	C	M	T	C
T0	-	64,5	35,4	7,7	76,8	15,4
T1	-	61,5	38,4	3,9	78,3	17,7
T2	-	56,6	43,3	5,6	78,9	15,4
T3	-	42,7	57,2	7,3	71,	21,6
T4	-	39,7	60,2	4,9	71,6	23,3
T5	-	23,9	76,1	4,4	72,3	23,2
T6	-	24,1	75,8	4	76,6	19,2
T7	-	27,2	72,7	8	16,6	75,3

M= monoclinica, T= tetragonal e C= cúbica.

Fonte: Elaboração própria.

As imagens de MEV, realizadas em magnificação de 5000x, mostraram mudanças microestruturais em ambos materiais como alguns grãos elevados, zonas de nucleação e crescimento na zircônia ZMA (Figura19). A Figura 20 mostra as mudanças ocorridas na zircônia ZMP que apresentou mudanças semelhantes à ZMA além de espaços vazios.

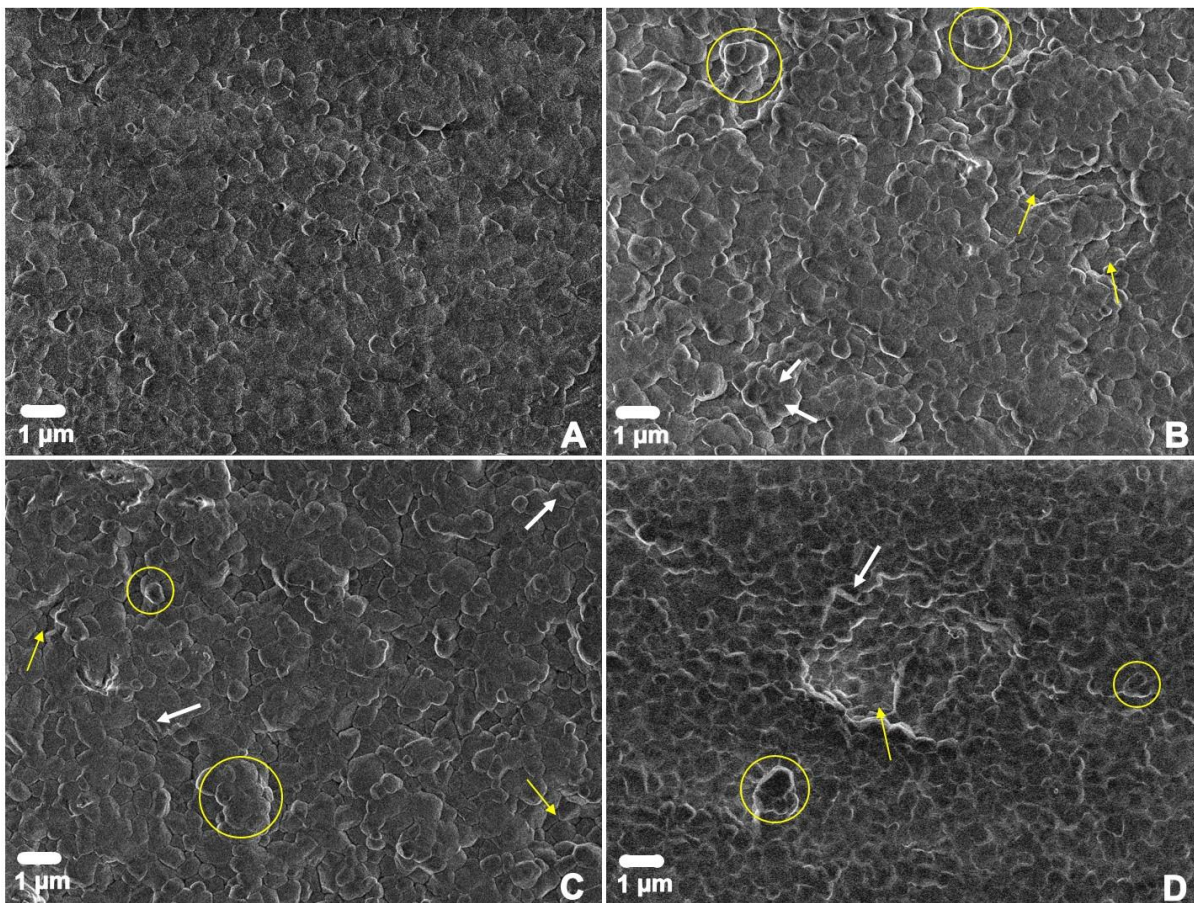
Figura 19- Imagens representativas da zircônia ZMA antes e após os envelhecimentos: inicial (a); final Q (b); final H (c) e final M (d).



Círculos indicam grãos elevados. Setas brancas indicam zonas de nucleação e crescimento.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 20- Imagens representativas da zircônia ZMP antes e após os envelhecimentos: inicial (a); final Q (b); final H (c) e final M (d).



Círculos indicam grãos elevados. Setas amarelas indicam espaços vazios e brancas zonas de nucleação e crescimento.
Fonte: Elaboração própria.

6 DISCUSSÃO

As diferentes temperaturas de sinterização, provocaram diferenças significativas na opacidade, translucidez, refletância média, absorção e dispersão de luz e marcantes diferenças na microestrutura da zircônia, principalmente no tamanho dos grãos (Figura 7). Nossos resultados mostraram que os grãos sinterizados a 1600°C foram quatro vezes maiores do que os sinterizados a 1450°C. Outros estudos também reportaram correlação direta entre o aumento da temperatura de sinterização e aumento nos grãos da zircônia^{23,25}. Além do tamanho dos grãos, é sugerido que diferentes condições de sinterização podem afetar a composição das fases cristalinas. Inokoshi et al.²⁵, reportaram em seu trabalho significativo aumento no percentual de fase cúbica ao elevar a temperatura de sinterização, nas mesmas condições que utilizamos em nosso trabalho (1450°C e 1600°C) e também utilizando o mesmo tipo e marca de zircônia do nosso trabalho (ZMA – ver Tabela 1). Entretanto nossos achados foram diferentes, uma vez que a análise de quantificação de fases indicou valores quase constantes de fase cúbica entre os grupos (47,41% e 46,04% para 1450°C e 1600°C, respectivamente).

Uma possível explicação é que a zircônia totalmente estabilizada seja menos susceptível à transformação de fase do que a zircônia parcialmente estabilizada sob diferentes condições de sinterização. Contudo, nós não utilizamos zircônia parcialmente estabilizada para comparação, sendo esta uma limitação do estudo.

As propriedades ópticas foram significativamente afetadas com a alteração das condições de sinterização, exceto para translucidez. As imagens de MEV mostraram que a zircônia sinterizada a 1600°C teve grãos maiores do que o outro grupo. Quanto menor o tamanho dos grãos, maior é o número de intercepções, ou limites entre grãos, locais por onde a luz se perde¹⁷. Aumentando o tamanho dos grãos, o

número de limites entre grãos diminui, melhorando assim a transmissão de luz, o que pode explicar melhor os resultados obtidos no grupo sinterizado a 1600°C.

Ainda com relação às propriedades ópticas, um dos parâmetros mais perceptíveis aos olhos humanos é a diferença na cor (croma) entre dentes naturais e próteses ou entre diferentes materiais restauradores. Este parâmetro é numericamente representado pelo ΔE ⁵⁷. Ishikawa et al.⁶¹ encontraram em seu trabalho que um ΔE de 1,6 representa uma diferença de cor que não é perceptível aos olhos humanos. Douglas et al.⁶² reportaram que um ΔE de 2,6 é uma diferença de cor perceptível para os observadores, enquanto que um ΔE de 5,5 foi considerado diferença de cor inaceitável. Outros estudos reportaram diferença de cor inaceitável com ΔE de 2,7⁶³ e 3,3⁶⁴. Nossos resultados mostraram um valor de ΔE de 2,32. Embora a percepção da cor seja um parâmetro subjetivo e dependente de muitos fatores como condições de luz e outros intrínsecos ao observador, nosso valor de ΔE pode ser considerado uma diferença de cor perceptível aos olhos humanos.

Alguns estudos têm sugerido que a temperatura de sinterização afeta as propriedades mecânicas da zircônia^{9,19,25}. Stawarczyk et al.²³, encontraram correlação negativa entre a temperatura de sinterização e resistência à flexão enquanto que Inokoshi et al.²⁵, reportaram tenacidade à fratura quase constante ao aumentar a temperatura de sinterização. Neste estudo, a resistência à flexão não teve diferença significativa entre os grupos, em conformidade com o encontrado por Sen et al.⁴⁶.

Assim, a hipótese nula de que a microestrutura e as propriedades ópticas não seriam afetadas pela alteração da temperatura de sinterização foi rejeitada e a de que a resistência à flexão em 3 pontos não seria afetada, foi aceita.

Estudos têm relacionado a degradação à baixas temperaturas com degradação nas propriedades ópticas e mecânicas da zircônia^{4,10,45}. Em nosso estudo observamos mudanças significativas nos parâmetros ópticos após os envelhecimentos induzidos, tanto nos espécimes pintados quanto nos não pintados, sendo assim, foi rejeitada a hipótese de que as propriedades ópticas não seriam afetadas pelos envelhecimentos induzidos. As propriedades ópticas tiveram degradação gradual, principalmente com a diminuição da translucidez e refletância e aumento da opacidade nos espécimes pintados, exceto para a opacidade no grupo ZMP M.

Sabe-se que o aumento da fase monoclinica tem influência na mudança das propriedades ópticas ao agir na microestrutura da zircônia, aumentando a rugosidade superficial e microporosidades⁵¹. Também a alteração nas taxas cristalinas (coexistência de diversas fases) pode aumentar a diferença entre os índices de refração de luz e assim alterar parâmetros como a translucidez do material⁶⁵. Assim, as mudanças ocorridas em ZMP podem estar relacionadas tanto à variação do conteúdo monoclinico e seu índice de refração de luz, quanto às mudanças microestruturais induzidas pelos envelhecimentos.

NA ZMA esta resposta nas propriedades ópticas foi provavelmente devido à degradação microestrutural como aumento de rugosidade e porosidade, induzidas pelos envelhecimentos⁶. Através das imagens de MEV encontramos aumento dos espaços vazios, grãos elevados, aparentes zonas de crescimento e nucleação após os envelhecimentos induzidos.

Nós testamos o efeito de três processos de envelhecimento (químico, hidrotérmico e mecânico) na resistência à flexão de duas zircônias, uma totalmente (ZMA) e outra parcialmente (ZMP) estabilizadas. Observamos que a ZMP foi superior à ZMA em todos os grupos estudados, isto era esperado, pois como zircônia totalmente

estabilizada, confirmado pela análise de DRX com existência apenas de fases cúbica e tetragonal, ela é reportada como mais frágil devido aos maiores grãos cúbicos⁶, além do fato da transformação martensítica que é responsável por maior tenacidade, ficar diminuída neste material^{10,66}.

A hipótese nula de que a resistência à flexão biaxial na ZMA não seria afetada pelos envelhecimentos induzidos, foi parcialmente rejeitada, uma vez que houve diferença significativa apenas do grupo controle para H, com redução da resistência. Diferente do encontrado no estudo de Muñoz et al.²⁰, no qual não houve diferença na resistência com envelhecimento hidrotérmico, porém houve diminuição da resistência nos grupos em que os espécimes foram submetidos à ciclagem mecânica. As análises de DRX realizadas na ZMA mostraram a coexistência das fases tetragonal e cúbica, não foi encontrada a fase monoclinica mesmo após os envelhecimentos induzidos. A porcentagem da fase tetragonal diminuiu após os três envelhecimentos e houve aumento de fase cúbica, sendo estas alterações mais marcantes no grupo M, onde o aumento da fase cúbica foi em maior porcentagem. Diferente do relatado em outros estudos, o aumento de fase cúbica não resultou em diferença significativa na resistência mecânica do material^{15,27}.

Já a ZMP não teve suas propriedades mecânicas afetadas significativamente, sendo neste caso, a hipótese nula adotada. Estes resultados foram diferentes do encontrado no estudo de Egilmez et al.³¹, no qual foram utilizados os três tipos de envelhecimento, porém com diferença significativa entre os grupos e o controle. Talvez a diferença no resultado seja porque a zircônia utilizada no estudo, uma zircônia convencional (Y-TPZ, Lava™ Frame), seja diferente da utilizada neste trabalho.

Com relação às fases cristalinas com alto conteúdo monoclinico nos grupos Q e H e o alto conteúdo cúbico encontrado no grupo M,

esperava-se um decréscimo significativo nas propriedades ópticas, o que não aconteceu. Como comentado anteriormente, a fase cúbica tem sido associada a degradação nas propriedades mecânicas da zircônia, assim como alto conteúdo de fase monoclinico resultante do envelhecimento¹⁰. Chevalier et al.⁴⁵ concluíram que nem sempre a degradação hidrotérmica leva à degradação na resistência mecânica, se esta for apenas superficial. Este raciocínio vai de encontro aos nossos resultados, pois apesar das porcentagens cristalinas encontradas em nosso estudo sugerirem deterioração mecânica do material, sabe-se que a análise de difração de raios-x não tem bom poder de penetração na amostra, sendo este resultado apenas reflexo da superfície do material⁶⁷.

Mais estudos, principalmente clínicos, são necessários para testar a performance mecânica e susceptibilidade a alterações de cor destas zircônias estudadas, uma vez que elas estarão diretamente expostas ao ambiente bucal, onde existem um somatório de fatores que contribui para o desenvolvimento de degradação à baixas temperaturas. As fases cúbica e monoclinica vêm sendo associadas à degradação das propriedades mecânicas em zircônias^{5,10,34}, contudo, seja após mudança na sinterização ou após diferentes protocolos de envelhecimento, a performance mecânica encontrada em todos os testes realizados neste trabalho, foi melhor do que a reportada por outros materiais que vem sendo utilizados com sucesso para reabilitações em regiões estéticas, como o dissilicato de lítio, por exemplo⁶⁸.

7 CONCLUSÃO

Dentro das limitações deste estudo, pode-se concluir que:

- O aumento na temperatura de sinterização da ZMA de 1450°C para 1600°C provocou mudanças nas propriedades ópticas, principalmente como consequência do aumento significativo no tamanho de seus grãos.
- A resistência à flexão a 3 pontos da ZMA não foi afetada pelo aumento de temperatura de sinterização.
- A temperatura de sinterização é um fator essencial a se considerar durante o processamento da ZMA, uma vez que interfere diretamente no seu padrão óptico. Sendo a base científica de grande valia para que os fabricantes reflitam sobre seus protocolos recomendados.
- Somente o envelhecimento hidrotérmico foi capaz de diminuir significativamente a resistência à flexão biaxial da ZMA. Enquanto que a resistência à flexão biaxial da ZMP não foi afetada pelos envelhecimentos induzidos.
- Tanto para ZMA quanto para ZMP, todos envelhecimentos foram capazes de alterar as propriedades ópticas, nos espécimes pintados e não pintados.
- Todos os envelhecimentos propostos foram capazes de induzir mudanças microestruturais em ambas zircônias estudadas.
- Os envelhecimentos também foram capazes de provocar mudanças nos conteúdos cristalinos das duas zircônias. Na ZMP houve aumento de conteúdo monoclinico de forma gradual, exceto no grupo de M, no qual houve aumento de fase cúbica. A ZMA não apresentou fase monoclinica em nenhum grupo e apresentou aumento de fase cúbica, principalmente no grupo da ciclagem mecânica.
- Mais estudos, laboratoriais e sobretudo clínicos, são necessários para testar a estabilidade de cor e resistência mecânica das zircônias monolíticas a longo prazo.

REFERÊNCIAS*

1. Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dent Mater.* 2008; 24(3): 289-98.
2. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008; 24(3): 299-307.
3. Ferrari M, Vichi A, Zarone F. Zirconia abutments and restorations: from laboratory to clinical investigations. *Dent Mater.* 2015; 31(3): e63-76.
4. 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.
5. Klimke J, Trunecy M, Krell A. Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: influence of scattering caused by birefringence. *J Am Ceram Soc.* 2011; 94(6): 1850-8.
6. Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater.* 2014; 30(10): 1195-203.
7. 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.
8. 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.
9. Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zircônia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res.* 2007; 37(1): 1-32.
10. Lughì V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater.* 2010; 26(8): 807-20.
11. Allahkarami M, Hanan JC. Mapping the tetragonal to monoclinic phase transformation in zirconia core dental crowns. *Dent Mater.* 2011; 27(12): 1279-84.
12. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature.* 1975; 258: 703-4.

* 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>.

13. Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J Am Cer Soc.* 2000; 83(3): 461-87.
14. Guo X. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. *Chem Mater.* 2004; 16(21): 3988-94.
15. Borchers L, Stiesch M, Bach FW, Buhl JC, Hubsch C, Kellner T, et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta Biomater.* 2010; 6(12): 4547-52.
16. Pecho OE, Ghinea R, Ionescu AM, Cardona Jde L, Paravina RD, Perez Mdel M. Color and translucency of zirconia ceramics, human dentine and bovine dentine. *J Dent.* 2012; 40 Suppl 2: e34-40.
17. Apetz R, van Bruggen MPB. Transparent alumina: a light-scattering model. *J Am Ceram Soc.* 2003; 86(3): 480–6.
18. Chen YM, Smales RJ, Yip KH, Sung WJ. Translucency and biaxial flexural strength of four ceramic core materials. *Dent Mater.* 2008; 24(11): 1506–11.
19. Shahmiri R, Standard OC, Hart JN, Sorrell CC. Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review. *J Prosthet Dent.* 2018; 119(1): 36-46.
20. Muñoz EM, Longhini D, Antonio SG, Adabo G. The effects of mechanical and hydrothermal aging on microstructure and biaxial flexural strength of an anterior and a posterior monolithic zirconia. *J Dent.* 2017; 63: 94-102.
21. Boulesteix R, Maître A, Baumard JF, Rabinovitch Y, Reynaud F. Light scattering by pores in transparent Nd:YAG ceramics for lasers: correlations between microstructure and optical properties. *Opt Express.* 2010; 18(14): 14992-5002.
22. Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Shahramian K, Lassila L. Effect of different treatments on the flexural strength of fully versus partially stabilized monolithic zirconia. *J Prosthet Dent.* 2017; 118(2): 216-20.
23. Stawarczyk B, Ozcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hämmerlet CH. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clin Oral Investig.* 2013; 17(1): 269-74.
24. 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.
25. 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.

26. Kim, H.T., Han, J.S., Yang, J.H., Lee, J.B., Kim, S.H. The effect of low temperature aging on the mechanical property and phase stability of YTZP ceramics. *J Adv Prosthodont*. 2009; 1(3): 113–7.
27. 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.
28. Chevalier J, Loh J, Gremillard L, Meille S, Adolfson E. Low-temperature degradation in zirconia with a porous surface. *Acta Biomater*. 2011; 7(7): 2986-93.
29. Pittayachawan P, McDonald A, Young A, Knowles JC. Flexural strength, fatigue life, and stress-induced phase transformation study of Y-TZP dental ceramic. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2009; 88(2): 366-77.
30. 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.
31. Egilmez F, Ergun G, Cekic-Nagas I, Vallittu PK, Lassila LV. Factors affecting the mechanical behavior of Y-TZP. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2014; 37:78-87.
32. Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Shahramian K2, 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.
33. Kukiattrakoon B, Hengtrakool C, Kedjarune-Leggat U. Chemical durability and microhardness of dental ceramics immersed in acidic agents. *Acta Odontol Scand*. 2010; 68(1): 1-10.
34. Haraguchi K1, Sugano N, Nishii T, Miki H, Oka K, Yoshikawa H. Phase transformation of a zirconia ceramic head after total hip arthroplasty. *J Bone Joint Surg Br*. 2001; 83(7): 996-1000.
35. Hummer CD, Rothman RH, Hozack WJ. Catastrophic failure of modular zirconiaceramic femoral head components after total hip arthroplasty. *J Arthroplasty*. 1995; 10(6): 848–50.
36. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006; 27(4): 535-43.
37. Kelly JR, Nishimura I, Campell SD. Ceramic in dentistry: historical roots and current perspectives. *J Prosthet Dent*. 1996; 75(1): 18–32.
38. Blatz MB. Long-term clinical success of all-ceramic posterior restorations. *Quintessence Int*. 2002; 33(6): 415-26.

39. Kontonasaki E, Kantiranis N, Papadopoulou L, Chatzistavrou X, Kavouras P, Zorba T, et al. Microstructural characterization and comparative evaluation of physical, mechanical and biological properties of three ceramics for metal-ceramic restorations. *Dent Mater.* 2008; 24(10): 1362-73.
40. Della Bona A, Pecho OE, Alessandretti R. Zirconia as a dental biomaterial *Materials (Basel)*. 2015; 8(8): 4978–4991.
41. Keith O, Kusy RP, Whitley JQ. Zirconia brackets: an evaluation of morphology and coefficients of friction *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 1994; 106(6): 605-14.
42. Gahlert M, Röhling S, Wieland M, Eichhorn S, Küchenhoff H, Kniha H. A comparison study of the osseointegration of zirconia and titanium dental implants. A biomechanical evaluation in the maxilla of pigs. *Clin Implant Dent Relat Res.* 2010; 12(4): 297-305.
43. Andreiotelli M, Wenz HJ, Kohal RJ. Are ceramic implants a viable alternative to titanium implants? A systematic literature review. *Clin Oral Implants Res.* 2009; 20(suppl.4): 32-47.
44. Zembic A, Sailer I, Jung RE, Hämmerle CH. Randomized-controlled clinical trial of customized zirconia and titanium implant abutments for single-tooth implants in canine and posterior regions: 3-year results. *Clin Oral Implants Res.* 2009; 20(8): 802-8.
45. Camposilvan E, Leone R, Gremillard L, Sorrentino R, Zarone F, Ferrari M, Chevalier J. Aging resistance, mechanical properties and translucency of different yttria-stabilized zirconia ceramics for monolithic dental crown applications. *Dent Mater.* 2018; 34(6): 879-90.
46. Sen N, Sermet IB, Cinar S. Effect of coloring and sintering on the translucency and biaxial strength of monolithic zirconia. *J Prosthet Dent.* 2018; 119(2): 308.e1- e7.
47. 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.
48. Stawarczyk B, Ozcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hämmerle CH. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clin Oral Investig.* 2013; 17(1): 269-74.
49. 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.
50. Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi G. Subcritical crack propagation in 3y-tzpceramics: static and cyclic fatigue. *J Am Ceram Soc.* 1999; 82(11): 3129–38.

51. Fathy SM, El-Fallal AA, El-Negoly SA, El Bedawy AB. Translucency of monolithic and core zirconia after hydrothermal aging. *Acta Biomater Odontol Scand*. 2015; 1(2-4): 86-92.
52. Cattani-Lorente M1, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HW. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomater*. 2011; 7(2): 858-65.
53. Ardli BI. Transformation toughened zirconia for dental inlays, crown and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dental Materials*. 2002; 18(8): 590-5.
54. Borba M, de Araújo MD, Fukushima KA, Yoshimura HN, Griggs JA, Della Bona Á, Cesar PF. Effect of different aging methods on the mechanical behavior of multi-layered ceramic structures. *Dent Mater*. 2016; 32(12):1536-42.
55. International Standard Organization. ISO 6872: 2015 : dentistry: ceramic materials. Geneva: ISO; 2015.
56. Shiraishi T, Wood DJ, Shinozaki N, van Noort R. Optical properties of base dentin ceramics for all-ceramic restorations. *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*. 2011; 27(2): 165-72.
57. International Commission on Illumination. CIE: Technical report. Colorimetry. 3rd ed. Washington: CIE; 2004. [acesso 2018 mar 15]. Disponível em: <https://archive.org/details/gov.law.cie.15.2004>.
58. Rietveld, HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr*. 1969; 2: 65-71.
59. Wurst JC, Nelson JA. Linear intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics. *J Am Ceram Soc*. 1972; 55: 109.
60. Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low-temperature aging of y-tzp ceramics. *J Am Ceram Soc*. 1999; 82(8): 2150-4.
61. Ishikawa-Nagai S, Yoshida A, Sakai M, Kristiansen J, Da Silva JD. Clinical evaluation of perceptibility of color differences between natural teeth and all-ceramic crowns. *J Dent*. 2009; 37 Suppl 1: e57-63.
62. Douglas RD, Steinhauer TJ, Wee AG. Intraoral determination of the tolerance of dentists for perceptibility and acceptability of shade mismatch. *J Prosthet Dent*. 2007; 97(4): 200-8.
63. Ragain JC Jr, Johnston WM. Color acceptance of direct dental restorative materials by human observers. *Col Res Appl*. 2000; 25(4): 278-85.

64. Ruyter IE, Nilner K, Moller B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent Mater.* 1987; 3(5):246-51.
65. Heffernan MJ1, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: core materials. *J Prosthet Dent.* 2002; 88(1): 4-9.
66. Zhang F, Vanmeensel K, Batuk M, Hadermann J, Inokoshi M, Van Meerbeek B, et al. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3y-tzp ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. *Acta Biomater.* 2015; 16(1): 215–22.
67. 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.
68. Zarone F, Ferrari M, Mangano FG, Leone R, Sorrentino R. "Digitally oriented materials": Focus on lithium disilicate ceramics. *Int J Dent.* 2016; 2016: 9840594.

Não autorizo a reprodução deste trabalho até 01 de agosto de 2020

(Direitos de publicação reservados ao autor)

Araraquara, 01 de agosto de 2018

Kátia Vieira Cardoso