



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de São José dos Campos  
Instituto de Ciência e Tecnologia

**MARCELA MOREIRA PENTEADO**

**PROCESSAMENTO DE VITROCERÂMICAS A BASE DE  
DISSILICATO DE LÍTIO COM GRADIENTE FUNCIONAL DE  
POROSIDADE**

2019

**MARCELA MOREIRA PENTEADO**

**PROCESSAMENTO DE VITROCERÂMICAS A BASE DE  
DISSILICATO DE LÍTIO COM GRADIENTE FUNCIONAL DE  
POROSIDADE**

Tese apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTORA, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA.

Área: Prótese Dentária. Linha de Pesquisa: Desenvolvimento Biomateriais e Novas Tecnologias em Odontologia.

Orientador: Prof. Assoc. Alexandre Luiz Souto Borges

Coorientadores: Prof. Dra. Eliandra de Sousa Trichês (Unifesp)

Prof. Dr. Tiago Moreira Bastos Campos (ITA)

São José dos Campos

2019

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2019]. Disponível em <http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao>

Apresentação gráfica e normalização de acordo com as normas estabelecidas pelo Serviço de Normalização de Documentos da Seção Técnica de Referência e Atendimento ao Usuário e Documentação (STRAUD).

Penteado, Marcela Moreira

Processamento de vitrocerâmicas a base de dissilicato de lítio com gradiente funcional de porosidade

/ Marcela Moreira Penteado. - São José dos Campos : [s.n.], 2019.  
122 f. : il.

Tese (Doutorado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em Odontologia Restauradora - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2019.

Orientador: Alexandre Luiz Souto Borges

Coorientadora: Eliandra de Sousa Trichês

1. Materiais dentários. 2. Dissilicato de lítio. 3. Gradiente de porosidade. 4. Cristalização. I. Borges, Alexandre Luiz Souto, orient. II. Trichês, Eliandra de Sousa, coorient. III. Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos. IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' - Unesp. V. Universidade Estadual Paulista (Unesp). VI. Título.

## **BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Assoc. Dr. Alexandre Luiz Souto Borges** (Orientador)

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

**Prof. Dr. Giovani de Oliveira Corrêa**

Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Faculdade de Odontologia

**Prof. Dra. Laís Regiane da Silva Concilio**

Universidade de Taubaté (UNITAU)

Campus de Taubaté

**Prof. Assist. Dr. Rodrigo Máximo de Araújo**

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

**Prof. Assist. Dr. Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra**

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

São José dos Campos, 5 de Julho de 2019

## DEDICATÓRIA

Dedico a **Alfredo da Silva Moreira**, um homem inspirador, em que tive oportunidade de chamar de avô. Meu grande exemplo de honestidade, amor à família e trabalho. Como sou grata por cada segundo que estivemos juntos.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por direcionar meus caminhos, tirar o medo, conduzir para o bem e sempre me amparar em todas as situações.

À Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (Unesp), na pessoa do diretor Prof. Tit. Estevão Tomomitsu Kimpara.

Ao Programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora, na pessoa do coordenador Prof. Adj. Alexandre Luiz Souto Borges. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa durante o Doutorado. A Unifesp e Ita pela parceria.

Ao meu orientador, professor Adj. Alexandre Luiz Souto Borges, por contribuir de forma tão significativa para meu desenvolvimento como pesquisadora. Sua animação e seu amor pela pesquisa tornaram meus dias mais divertidos. Suas instruções e conselhos me levaram a pensar fora da caixa e desejar mais conhecimento. Muito obrigada pela paciência, confiança e credibilidade nesses anos.

À minha coorientadora, professora Dra. Eliandra de Sousa Trichês, pela paciência em ensinar conceitos básicos da Engenharia de Materiais para uma dentista. Por me receber tão bem no laboratório Bioceram e confiar em mim. Por todo apoio e preocupação. Pelo ombro amigo nos dias difíceis e pela proatividade em me ajudar.

Ao meu coorientador, professor Dr. Tiago Moreira Campos, por ter mergulhado no mundo da Odontologia e assim viabilizar o entendimento de todos os percalços que ocorreram pelo caminho.

Aos professores do Programa de Pós-graduação que nos impulsionam a fazer um curso de alta qualidade científica e clínica. Em especial ao Prof. Marco

Antonio Bottino e Profa. Renata Marques de Melo, que não medem esforços para nos proporcionar laboratórios de pesquisa excepcionais.

Aos professores da equipe da PPR: Prof. Rodrigo Máximo, Prof. Lafayette Nogueira, Prof. João Maurício Ferraz e Prof. Eduardo Uemura. Eu não poderia ter trabalhado com melhor equipe. Cada um de vocês me recebeu de braços abertos, se dispuseram a ensinar cada detalhe, enxergaram um potencial em mim que eu mesma não percebia, confiaram, me deram grandes oportunidades e parcerias de trabalhos juntos. Meu coração é imensamente grato pelos dias que dividimos laboratório e clínicas, pela amizade e pelos conselhos. Vocês foram minha referência e meu espaço para confiar.

Ao Prof. Eduardo Quinteiro (Unifesp) por todos os pareceres durante a banca no exame de qualificação. À Profa. Laís Regina da Silva Concilio (Unitau) e ao Prof. Guilherme Saavedra pelo aceite em participar da banca de defesa.

Ao Prof. Giovani de Oliveira Corrêa pela orientação durante o meu mestrado e por me apresentar a Unesp de São José dos Campos. Por incentivar demais a minha mudança de cidade e estimular o meu crescimento profissional, sempre destacando as minhas qualidades. Guardo com tanto carinho todos os conselhos e sou muito grata por tamanha consideração.

Aos alunos que tive a oportunidade de desenvolver projetos de iniciação científica: Carlos Zardin Graeff, Hugo Kee Moura, Thamires Carvalho Torres e Gabriela Mizuno Matsuoka. Vocês contribuíram para eu me tornar um pouco mais professora e um pouco mais pesquisadora. Obrigada pela compreensão com o tempo restrito dos nossos encontros e para os aspirantes a engenheiros de materiais, obrigada pela ajuda com diversos passos da minha pesquisa.

Aos amigos de pós-graduação que sabem o alto preço que é pago para conseguir finalizar um curso dessa magnitude e que de alguma forma me incentivaram durante essa caminhada. Meu muito obrigado para: Karen

Archangelo, Aline Barcellos, Jaiane Monteiro, Jean Soares, Gabriela Ramos, Gabriela Nishioka, Jéssica Dias, Aline Lins, Pollyana Nogueira, Jefferson Matos. Em especial à Dayana Moraes que não mediu esforços, de perto ou de longe, para transmitir tudo que aprendeu na execução da sua dissertação e torceu muito por bons resultados. À Tabata Sato que tem um coração enorme, que também não cansou em oferecer ajuda, companhia e amizade o tempo todo. Ao Guilherme Schmitt pela amizade paranaense, pela parceria em diversos créditos, pelas conversas intelectuais e pelos churrascos. E ao casal, Amanda Dal Piva e João Tribst, por acreditarem em mim e desenvolverem uma enorme parceria em diversas pesquisas. Por toda torcida nas apresentações, por todas novas ideias, sugestões, premiações que ganhamos juntos e pela amizade.

Aos amigos da Unifesp que sempre foram tão proativos em me ensinar a trabalhar em todos os laboratórios, em especial à Lilian, Verônica, Ana, Lucas e Bruno. Obrigada pela paciência.

À Thaís Cachuté Paradella pelos inúmeros ensaios, pelas ajudas em preparar as amostras e pelas incansáveis tentativas em fazer dar certo. Ao Marcio pela disposição em viabilizar todos os detalhes dentro do laboratório para que tudo funcione bem.

A todos os demais funcionários da UNESP, em especial à Juliana por todo suporte na secretaria, ao Fernando e ao Marco por todo apoio laboratorial em prótese, pela alegria e carinho com cada aluno que passa por esse setor. Ao Carlos Guedes e Michele por toda ajuda na submissão dos projetos.

À minha mãe, Vilma Moreira, que passa por tudo junto comigo, mesmo de longe. Que se for para sofrer ela sofre, se for para se alegrar ela se alegra, mas acima de tudo, com certeza é minha maior intercessora. Obrigada por todas as orações, pelas mensagens todos os dias logo pela manhã. Obrigada por ser minha referência como dentista. A forma com que você atende seus pacientes me encanta

e com certeza alguma coisa me influenciou para que eu gostasse de prótese. Quando eu crescer, quero ser como você.

Ao meu pai, Jefferson Penteadado, por estimular a educação continuada, pelas aulas particulares de placas mio-relaxantes e pela admiração ao me ver chegar tão longe.

À minha família Moreira que incentiva e se orgulha de cada passo nessa trajetória profissional. Que festeja em cada conquista, mesmo se for só pelo whats up. Obrigada por fazerem me sentir tão amada. Também agradeço à família Moreira Pontes que agora também faço parte. Obrigada Luci Moreira e Luiz Carlos Pontes, por me acolherem tão carinhosamente na família de vocês, viverem esse doutorado junto comigo e também por confiarem seu filho a viver cada dia ao meu lado.

Ao meu esposo, Nicholas Moreira Pontes, pela preocupação em perguntar todos os dias “como foi seu dia?” e pela tamanha paciência em me ouvir contando todos os detalhes. Por refletirmos, planejarmos, sonharmos e orarmos juntos. Eu sei que não é fácil namorar, noivar e casar com uma doutoranda, mas você tirou de letra e me conquista a cada dia. Obrigada pela paz que você transmite, pelo respeito comigo e por todo amor. Com você ao meu lado, com certeza a caminhada ficou mais fácil.

Agradeço também algumas pessoas que me receberam em São José dos Campos de braços abertos. Ao amigo Dr. Augusto Borsato que me abrigou em sua casa, fez mudança comigo e arrumou um lugar para eu morar. Você foi fundamental para minha adaptação na cidade e seu suporte foi surpreendente. Posso falar que realmente vivi o que fala em Provérbios “Existem amigos mais chegados do que irmãos”. Ao casal Dr. David Franco e Dra. Patrícia Franco que também me acolheram de forma tão querida. Obrigada por todo carinho e por cada detalhe em demonstrar amizade. E à Virgínia Moreira, minha vovó postiça que

sempre me recebia com um sorriso no rosto, dava bronca se eu ficasse muito tempo sem visitá-la, deixava o pão moreninho, lotava os potes de chocolate e de bala de goma só para me agradar. O amor da senhora foi muito importante para eu me sentir em casa, mesmo longe da minha família.

Meus sinceros votos para que Deus abençoe cada um de vocês.

“Como a cerâmica, somos frágeis, falhos e quebradiços. Mas Deus irá nos usar, se permitimos que Ele trabalhe, por meio das nossas fraquezas”.

Rick Warren

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>14</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>18</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Materiais cerâmicos odontológicos .....</b>	<b>25</b>
<b>2.2 Síntese do material cerâmico.....</b>	<b>28</b>
<b>2.3 Microestrutura do dente natural .....</b>	<b>32</b>
<b>2.4 Materiais funcionalmente gradados .....</b>	<b>34</b>
<b>3 PROPOSIÇÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 Objetivo geral .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2 Objetivo específicos .....</b>	<b>36</b>
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Material .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Métodos .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2.1 Análise por elementos finitos (AEF).....</b>	<b>38</b>
<b>4.2.2 Preparação do vidro.....</b>	<b>41</b>
<b>4.2.3 Caracterização do vidro.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.3.1 Difração de raios-x (DRX).....</b>	<b>44</b>
<b>4.2.3.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.3.3 Distribuição Granulométrica .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3 Obtenção da vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio por <i>gel casting</i>.....</b>	<b>45</b>
<b>4.4 Obtenção da vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio por prensagem... ..</b>	<b>47</b>
<b>4.5 Preparação da vitrocerâmica em gradiente funcional de porosidade ... ..</b>	<b>47</b>
<b>4.6 Obtenção da vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio reforçada com YTZP .....</b>	<b>48</b>
<b>4.7 Preparação da vitrocerâmica reforçada por YTZP com gradiente funcional de porosidade .....</b>	<b>50</b>

<b>4.8</b>	<b>Obtenção da vitrocerâmica reforçada por silicato de zircônio.....</b>	<b>50</b>
<b>4.9</b>	<b>Sinterização das cerâmicas experimentais.....</b>	<b>51</b>
<b>4.10</b>	<b>Caracterização das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, reforçada por YTZP e reforçada por SZ, densas e gradadas .....</b>	<b>53</b>
<b>4.10.1</b>	<b>Difração de raios-X (DRX) .....</b>	<b>53</b>
<b>4.10.2</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por emissão de campo (FEG) .....</b>	<b>54</b>
<b>4.10.3</b>	<b>Densidade e porosidade aparente .....</b>	<b>54</b>
<b>4.11</b>	<b>Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas à base....</b>	<b>55</b>
	<b>de dissilicato de lítio, reforçada por YTZP e reforçada por SZ, densas e gradadas .....</b>	<b>55</b>
<b>4.11.1</b>	<b>Determinação da resistência à flexão biaxial.....</b>	<b>55</b>
<b>4.11.2</b>	<b>Análise fractográfica .....</b>	<b>56</b>
<b>4.11.3</b>	<b>Determinação do módulo de elasticidade.....</b>	<b>56</b>
<b>4.12</b>	<b>Análise estatística .....</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADO .....</b>	<b>58</b>
<b>5.1</b>	<b>Análise em elementos finitos (AEF).....</b>	<b>58</b>
<b>5.2</b>	<b>Preparação das vitrocerâmicas experimentais.....</b>	<b>61</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Caracterização do vidro e das vitrocerâmicas experimentais .....</b>	<b>61</b>
<b>5.2.1.1</b>	<b>Difração de raios-x .....</b>	<b>61</b>
<b>5.2.1.2</b>	<b>Análise térmica .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2.1.3</b>	<b>Distribuição Granulométrica .....</b>	<b>77</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio produzidas por <i>gel casting</i> e prensagem.....</b>	<b>77</b>
<b>5.4</b>	<b>Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio produzidas por <i>gel casting</i> e prensagem.....</b>	<b>80</b>
<b>5.5</b>	<b>Caracterização das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, reforçada por YTZP e por SZ.....</b>	<b>81</b>
<b>5.5.1</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura .....</b>	<b>81</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Densidade e porosidade .....</b>	<b>84</b>
<b>5.5.3</b>	<b>Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, reforçada por YTZP e SZ, densas e gradadas .....</b>	<b>84</b>

<b>5.5.3.1 Resistência à flexão biaxial .....</b>	<b>85</b>
<b>5.5.3.2 Análise fractográfica .....</b>	<b>86</b>
<b>5.5.3.3 Determinação do módulo de elasticidade.....</b>	<b>88</b>
<b>6 DISCUSSÃO .....</b>	<b>91</b>
<b>7 CONCLUSÃO .....</b>	<b>98</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>99</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>108</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEF	Análise em elementos finitos
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de alumínio (Alumina)
$\text{B}_2\text{O}_3$	Trióxido de bório
CAD	Computer Aided Design – Desenho assistido por computador
CAE	Computer Aided Engineering – Engenharia assistida por computador
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DL	Dissilicato de lítio
DLGrad	Grupo controle graduado a base de dissilicato de lítio
DRX	Difração de raios-x
E	Módulo elástico
FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
GDL	Grupo controle denso a base de dissilicato de lítio
GPa	Giga Pascal
GY	Grupo de vitrocerâmica densa reforçada por YTZP
JAD	Junção amelo-dentinária
$\text{K}_2\text{O}$	Óxido de potássio
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Carbonato de lítio
$\text{Li}_2\text{O}$	Óxido de lítio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MgO	Óxido de magnésio
ML	Metassilicato de lítio
mm	Milímetro
MPa	Mega Pascal
NaO	Óxido de sódio
$\text{P}_2\text{O}_5$	Pentóxido de fósforo

Pa	Pascal
PREN	Prensagem
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
SZ	Silicato de zircônio
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
YTZP	Grupo zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por ítrio
YTZPGrad	Grupo de vitrocerâmica gradada reforçada por YTZP
ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítrio
ZrSiO <sub>4</sub>	Silicato de zircônio

Penteado MM. Processamento de vitrocerâmicas a base de dissilicato de lítio com gradiente funcional de porosidade [tese]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2019

## RESUMO

O desempenho das cerâmicas odontológicas é um aspecto bastante explorado na literatura, uma vez que o aprimoramento das suas características permite desenvolver materiais com maior longevidade. Trincas, delaminações, lascamentos e fraturas catastróficas são as falhas mais encontradas em restaurações cerâmicas. O objetivo dessa pesquisa foi conhecer o comportamento mecânico de coroas monolíticas gradadas e avaliar a possibilidade de produzir uma vitrocerâmica experimental a base de dissilicato de lítio com gradiente funcional de porosidade. Este trabalho foi dividido em duas partes: a primeira, teórico/computacional e a segunda, a fabricação do produto. 1) Através de software CAD foi modelado um molar inferior com preparo tradicional para coroa total e uma coroa total monolítica com camada de cimento resinoso entreposto. Quatro grupos foram compostos pela variação da composição das coroas totais: Coroa rígida ( $E=80$  GPa), flexível ( $E=30$  GPa), gradação bioinspirada (de 80 até 30 GPa) e gradação inversa (de 30 até 80 GPa). O modelo foi exportado para o software de análise. Os materiais foram considerados isotrópicos, linearmente elásticos e homogêneos, com contatos ideais. Uma força de 300N foi aplicada na face oclusal, a base do modelo foi fixada em todas as direções. A tensão máxima principal, tensão de Von-Mises e deslocamento foram utilizadas para observar o comportamento mecânico. 2) Uma mistura de óxidos foi homogeneizada e submetida à fusão. As fritas obtidas por resfriamento foram moídas e passaram por diferentes tratamentos térmicos, seguido das análises de DSC e DRX. Seis grupos experimentais foram obtidos: DL-E (vitrocerâmica densa a base de dissilicato de lítio simulando esmalte); DL-D (vitrocerâmica densa a base de dissilicato de lítio simulando dentina); DLGrad (vitrocerâmica gradada a base de dissilicato de lítio); YTZP-E (vitrocerâmica densa reforçada por YTZP simulando esmalte); YTZP-D (vitrocerâmica densa reforçada por YTZP simulando dentina); YGrad (vitrocerâmica gradada reforçada por YTZP). Suspensões aquosas contendo 23 e 30%-vol. de pó de vidro foram preparadas e submetidos à técnica de *gel casting* para formar um gradiente funcional. As vitrocerâmicas com e sem gradiente funcional de porosidade foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, FEG, densidade e porosidade aparentes. Também foram realizados ensaios mecânicos de resistência à flexão biaxial e fractografia. Os resultados obtidos foram estatisticamente avaliados por Anova 1 fator e Tukey ( $p<0,05$ ). As micrografias mostraram formação de gradiente funcional de porosidade apenas

nas vitrocerâmicas base de dissilicato de lítio. Não houve diferença entre as densidades de todas as vitrocerâmicas estudadas, porém YTZP-E, YTZP-D e YTZP-Grad apresentaram porosidade 10% maior do que as vitrocerâmicas sem zircônia. Os defeitos críticos na superfície das vitrocerâmicas são semelhantes em todas as condições estudadas, porém a aleatoriedade de poros internos das vitrocerâmicas contendo YTZP proporcionaram diminuição da resistência à flexão, com diferença estatisticamente significativa em relação às vitrocerâmicas sem YTZP. Entre as vitrocerâmicas densas e gradadas não houve diferença na resistência à flexão. Conclui-se que a adição de zircônia em sistema a base de  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  alterou a temperatura de sinterização, o padrão de porosidade, a resistência flexural e comprometeu a formação do gradiente funcional de porosidade. O comportamento mecânico das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio densas e gradadas são similares.

Palavras-chave: Materiais dentários. Dissilicato de lítio. Gradiente de porosidade. Cristalização.

*Penteado MM. Processing of glass-ceramic based of lithium disilicate with functional gradient of porosity [doctorate thesis]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2019.*

## **ABSTRACT**

The performance of dental ceramics is very explored at literature, once the enhancement of yours features allow the development of materials with higher longevity. Cracks, delamination, chipping and catastrophic fracture are the faillores most finds at ceramics restorations. The aim of this research was knew the mechanical behavior of monolithics graded crows and it was evaluated the possibility to produce a glass ceramic based of lithium disilicate with gradient of porosity. This research was divided into two parts: the first one, theoretical computational and the second, the manufacturing product. 1) Using a CAD software, a lower molar received a full-crown preparation. The monolithic crown was modeled with a resin cement layer of 0.1 mm. Four groups were distributed according to the full crown elastic modulus (E):(a)Bioinspired crown with regressive elastic gradation (from 80 to 30 GPa); (b) Crown with regressive elastic gradation (from 30 to 80 GPa); (c) Rigid crowns and (d) Flexible crown. The model was exported to the analysis software and meshed into 385,240 tetrahedral elements and 696,310 nodes. Materials were considered isotropic, linearly elastic, and homogeneous, with ideal contacts. A 300-N load was applied at the occlusal surface and the base of the model was fixed in all directions. The results were required in Maximum principal stress, Von-Mises Stress and Displacement. 2) A mixture of oxides was homogenized and it was melted at fusion. The glass frits get by cooling were grinded and passed through heat treatment accordin to CSD and RXD. Six groups were obtained: DL-E (glass ceramic dense based of lithium disilicate simulating enamel); DL-D (glass ceramic dense based of lithium disilicate simulating dentin); DL-Grad (glass ceramic graded based of lithium disilicate); YTZP-E (glass ceramic dense reforced by YTZP simulating enamel); YTZP-D (glass ceramic dense reforced by YTZP simulating dentin); YTZP-Grad (glass ceramic graded and reforced by YTZP). Twenty-three and 40% of glass powder were prepared through dispersion water and it was submitted for techniqe of gel casting to form functional gradient. The samples with and without functional gradient of porosity were characterized by RXD, FEG, density and porosity apparent. They were passed to mechanical tests of flexural strength and fractograpy. The results were statistic evaluated by Anova 1 factor and Tukey ( $p < 0,05$ ). The micrographys show development of functional gradient of porosity only ate groups based of lithium disilicate. There is no difference between density of all the groups, however YTZP-E, YTZP-D and YTZP-Grad showed porosity

10% greater the groups without zirconia. The critical flaw at surface of the ceramics were similar to the groups, however the random of internal pores at groups with YTZP get the flexural strength lower, with statistical difference with the groups without YTZP. Among the dense and graded groups were not statistical differences at flexural strength. It concluded that add of zirconia at ceramic system based of  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  changed the temperature of sintering, the standard of porosity, flexural strength and compromised the development of functional gradient of porosity. The mechanical behavior of ceramics based at lithium disilicate dense and graded were similar.

*Keywords: Dental materials. Gradient. Crystallization.*

## 1 INTRODUÇÃO

A cerâmica odontológica é um material frequentemente utilizado nos casos de reabilitação oral. Muitos estudos sobre a falha desses materiais são realizados no sentido de aprimorá-los (Anusavice 2012; Sonza et al., 2014; Zhang et al., 2016). Basicamente os esforços estão em conter as trincas originadas em defeitos estruturais inerentes ao material, que se propagam quando em uso. (2016). A etiologia das falhas está associada a diversos fatores como espessura da cerâmica (Benetti et al., 2011), incompatibilidade térmica entre as cerâmicas de infra-estrutura e de cobertura (Benetti et al., 2010, 2013), formato inadequado da coroa (Corazza et al., 2013), problemas de processamento principalmente na sinterização e resfriamento (Guazzato et al., 2010; Tholey et al., 2011; Benetti et al., 2014).

O princípio das restaurações *metal free* surgiu a partir das coroas metalocerâmicas até então bem estabelecidas (Zarone et al., 2011). As coroas apresentam infra-estrutura de cerâmica extremamente rígida como a zircônia ou alumina, que ajuda a reduzir o índice de fratura catastrófica das restaurações, mas que são desfavoráveis no aspecto estético (Benetti et al., 2014; D´Arcangelo et al., 2016). Para contornar esta desvantagem é aplicada uma camada com outro tipo de cerâmica como feldspática, leucita ou dissilicato de lítio para obter ganho nas características ópticas (Lee et al., 2015).

Em contrapartida, o dente natural composto por esmalte e dentina contém uma junção entre esses dois componentes que transita a partir de uma estrutura com módulo elástico maior, para outra de módulo elástico menor, de forma gradual (Du et al., 2013). Essa combinação é responsável pela maior rigidez ao sistema, mantendo-o sem fraturas em situações de uso dentro da normalidade (Al-Maqtari et al., Coldea et al., 2014). A partir desse conceito, surgiram os materiais

bio-inspirados com gradiente funcional em multicamadas que apresentam melhor distribuição de tensão, principalmente na cerâmica de cobertura, evitando que haja fratura na região de contato oclusal (Du et al., 2013, 2015). Também surgiram as coroas monolíticas produzidas por um único material, as quais dispensam a camada de cobertura tradicionalmente utilizada até então. Essa prática diminui o estresse residual e evita delaminações, porém nem sempre atende as exigências estéticas de acordo com as condições do remanescente dental (Schwindling et al., 2017).

A literatura contemporânea compartilha o conceito biomimético como uma tendência de desenvolver novos materiais que possam reproduzir o comportamento mecânico e estético dos dentes naturais (Kelly et al., 2011; Magne et al., 2012; Schlichting et al., 2014). Para isso, é necessário amplo conhecimento da composição e da microestrutura personalizada das cerâmicas vítreas responsável pelos aspectos de resistência, dureza e estética (Huang et al., 2017). Muitos achados estão disponíveis na literatura em relação ao dissilicato de lítio, alumina e zircônia (Demir et al., 2014; Lawsona et al., 2016; Fabris et al., Teichmann et al., 2017).

O dissilicato de lítio é uma cerâmica que desperta bastante interesse devido às suas características óticas semelhantes a um dente natural (Kelly et al., 2011) e suas boas propriedades mecânicas. Essa associação o mantém como destaque de material restaurador promissor (Höland et al., 2006a). Atualmente o sistema comercial IPS Emax oferece duas técnicas para manuseio: cera perdida (IPS Emax Press) e CAD/CAM (IPS Emax CAD). Ambas podem produzir infraestruturas que posteriormente são envolvidos por uma camada de cerâmica feldspática (IPS Emax Ceram) ou podem fabricar coroas puramente monolíticas (Ivoclar Vivadent AG (Catálogo 06/2009); Alkadi, Ruse, 2016).

A limitação do dissilicato de lítio é a resistência considerada baixa em relação a outras cerâmicas como alumina ou zircônia. Essa característica torna a

coroa mais suscetível à fratura em condições de fadiga, em contrapartida apresenta características de rigidez mais próxima ao remanescente dental, o que pode evitar a fratura exatamente desse remanescente (Homaei et al., 2016). Inicialmente era indicada apenas para dentes anteriores, mas com o desenvolvimento dos novos sistemas, o dissilicato de lítio e é utilizado também em coroas posteriores (Alkadi, Ruse, 2016). Uma das abordagens lançadas para aprimorar a resistência à fadiga desse material é o reforço com partículas de zircônia distribuídas de forma homogênea (Höland et al., 2006b; Apel et al., 2007; Ramos et al., 2016). A VITA Suprinity (VITA) e a Celtra Due (Dentsply Sirona) surgiram para aplicar esse conceito, apresentando uma cerâmica à base de silicato de lítio reforçado por zircônia, a qual oferece translucidez adequada associada com propriedades mecânicas favoráveis (Denry, Kelly, 2014).

Já a zircônia é a cerâmica mais resistente no âmbito odontológico e, portanto, apresenta alto módulo de elasticidade (Zarone et al., 2010). Morfologicamente apresenta-se em 3 fases polimórficas: monoclinica, cúbica e tetragonal. Essas fases são determinadas pela diferença de equilíbrio na estrutura cristalina, o que ocorre com alteração de temperatura. Em seu estado puro e em temperatura ambiente apresenta-se na fase cristalina monocíclica, porém com a elevação da temperatura em torno de 1170°C transforma-se em tetragonal e acima de 2340°C em cúbica. O resfriamento gera expansão volumétrica e consequente formação de fendas na cerâmica. Para evitar esse comportamento, adiciona-se alguns óxidos como o CaO, MgO, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que estabilizam a reação expansiva (Sundh et al., 2014).

Apesar da diversidade na composição das cerâmicas odontológicas, os conceitos biomiméticos associados com gradiente funcional despertam grande interesse nas pesquisas contemporâneas. Há relatos de que um gradiente funcional de concentração de infiltrado com coeficiente de expansão térmico e Poisson similares à cerâmica base pode aumentar a superfície vítrea sem introduzir tensão

residual, pois o módulo elástico mais baixo dissipa tensão de flexão, tração e compressão, diminuindo a formação de trincas por deslizamento (Suresh et al., 1997; Jitcharoen et al., 1998; Zhang, Kim, 2009).

Dessa forma, a disposição das camadas de dentina e esmalte nos dentes naturais inspiram a produção de cerâmicas gradadas. O gradiente funcional almejado é a criação de um material, com uma composição única, que apresente diferenças de rigidezes em seu interior (Marshall et al., 2001), sem apresentar problemas de interface durante a sinterização.

A forma mais utilizada para produzir cerâmicas odontológicas e que possibilita a criação de um gradiente funcional é a prensagem. O método permite que a pressão compacte o pó cerâmico, deforme as partículas através do atrito e as reorganize. A sinterização resulta em um compacto com propriedades mecânicas favoráveis (Dong et al., 1992; Hallman et al., 2018). Outra alternativa, utilizada na área de Engenharia para produção de materiais é o *gel-casting*, um processo coloidal que polimeriza macromoléculas de monômeros orgânicos em gel dispostos em suspensão com partículas cerâmicas. O resultado é um veículo de baixa viscosidade passível de ser vertido em moldes com a geometria almejada. Conforme ocorre a secagem, redes 3D de polímeros em gel são formadas através das reações entre os monômeros e o produto final supera limitações de outras técnicas (Omatete et al., 1997; Gilissen et al., 2002), como por exemplo a redução da formação de poros (Prabhakaran et al., 2009; Falkowski et al., 2010; Yang et al., 2011). Além de oferecer alto rendimento, demanda menos tempo e apresenta custo baixo (Gilissen et al., 2002; Yang et al., 2011).

Diante das diversas opções de cerâmicas e de técnicas de manufatura das coroas, a decisão de qual material utilizar é individual para cada caso, de acordo com a maior necessidade de resistência ou de estética (Della Bona, Kelly, 2008; Seydler, Schmitter, 2015). Apesar de todas as soluções disponíveis atualmente,

deparar-se com um material resistente e estético concomitantemente, com longevidade extensa, ainda é um desafio.

A partir de lacunas na literatura, surgiram alguns questionamentos sobre a produção de cerâmicas odontológicas: 1) Qual a real influência da zircônia em um sistema a base de dissilicato de lítio? 2) O método de processamento pode influenciar nas características e nas propriedades mecânicas das cerâmicas? 3) Uma cerâmica na forma gradada pode ter comportamento mais favorável do que as cerâmicas densas?

Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo conhecer o comportamento mecânico de coroas monolíticas gradadas e avaliar a possibilidade de produzir uma vitrocerâmica experimental a base de dissilicato de lítio com gradiente funcional de porosidade.

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Materiais cerâmicos odontológicos**

No século XIII houve o primeiro relato do uso de cerâmica na Odontologia. O químico Alexis Duchateau e o cirurgião-dentista Nicholas Dubois fabricaram dentes para utilizarem em prótese total (Holand et al., 2006; Kelly et al., 2011). Desde então, há grande interesse em aprimorar as propriedades desse material, Principalmente com os resultados encontrados em avaliações de sobrevida das restaurações indiretas (Denry, Holloway, 2010; Amer et al., 2015).

Na década de 70, as restaurações unitárias e parciais até então produzidas totalmente de metal, receberam a adição de feldspática visando recuperar dentes anteriores. Esse sistema foi denominado metalo-cerâmico, pois apresenta uma infra-estrutura em metal (coping metálico) recoberto por uma cerâmica de cobertura, como feldspática (Kelly et al., 2011; Zarone et al., 2011). No entanto, os materiais cerâmicos inovadores foram introduzidos na odontologia restauradora no início de 1980 (Kelly et al., 2011). Desde então, mudanças na composição, tamanho de grãos, técnicas de processamento e tratamentos térmicos são investigados, a fim de aprimorar o comportamento mecânico e estético das cerâmicas e também evitar as falhas encontradas no decorrer de toda evolução do material como trincas, lascamentos, delaminações ou fraturas catastróficas (D´Arcangelo et al., 2016; Homaei et al., 2016).

De um modo geral, os materiais sólidos são classificados em metais, cerâmicas e polímeros (Callister Jr, Rethwisch, 2016). A cerâmica é definida como um não metal inorgânico a base de argila, feldspato, sílica, caulim e quartzo, de estrutura cristalina, constituído por matriz de componentes vítreos e cristalinos (Blatz et al., 2003; Craig, Powers, 2004; Giordano et al., 2010). Dessa forma

podem-se encontrar cerâmicas predominantemente amorfas (fase vítrea), parcialmente cristalinas (fase vítrea e cristalina) e cristalinas (policristais) – (Della Bona, Anusavice, 2002). Destacam-se por resistirem à temperatura elevada e por serem naturalmente isolantes térmicos e elétricos (Giordano et al., 2010).

As cerâmicas utilizadas na área odontológica apresentam variações em termos de composição e também da quantidade de fase cristalina formada. Dependendo dessa fase e da porosidade do material há características óticas e mecânicas típicas (Craig, Powers, 2004). Na literatura, são classificadas de acordo com a microestrutura, composição e método de processamento (Denry, Holloway, 2010; Giordano et al., 2010; Shenoy et al., 2011). O quadro 1 exemplifica as classificações. Em relação aos métodos de processamento, o *gel casting* é uma metodologia utilizada na engenharia de materiais para a produção de cerâmicas densas e *scaffolds* através de suspensões cerâmicas e monômeros próprios, porém não há relatos na literatura sobre o seu uso para fins de produção de materiais odontológicos.

Quadro 1 – Classificação das cerâmicas odontológicas segundo a microestrutura, a composição e métodos de processamento

<b>Microestrutura</b>	<b>Composição</b>	<b>Processamento</b>
Vítrea (Feldspática)	Feldspática a base de sílica e feldspato (convencional)	Estratificada (técnica de pó e líquido)
Vítrea enriquecida por cristais de mica, fluorapatita, dissilicato de lítio ou leucita	Feldspática reforçada por leucita	Prensada (técnica de cera perdida)
Base cristalina através de infiltrado de vidro (Alumina, zircônia)	Aluminizada por infiltrado de vidro	Slip Cast (Sistema In-ceram)
	Reforçada por Dissilicato de lítio	Usinada ou fresada (CAD-CAM)
	Reforçada por zircônia	

Levando em consideração a necessidade de suportar as forças mastigatórias, a resistência mecânica é um quesito muito visado, assim como a translucidez, característica responsável por mimetizar a restauração o mais próximo possível de um dente natural (Wang et al., 2010). No entanto, a resistência mecânica e a translucidez são inversamente proporcionais, ou seja, o aumento na quantidade da fase cristalina proporciona maior resistência à propagação de trincas, em contrapartida, diminui a translucidez (Craig, Powers, 2004) (Figura 1). Por outro lado, quanto mais translúcida a cerâmica, maior é a fase vítrea e são mais indicadas para resolução de casos com extrema exigência estética, já que há perda da resistência mecânica.

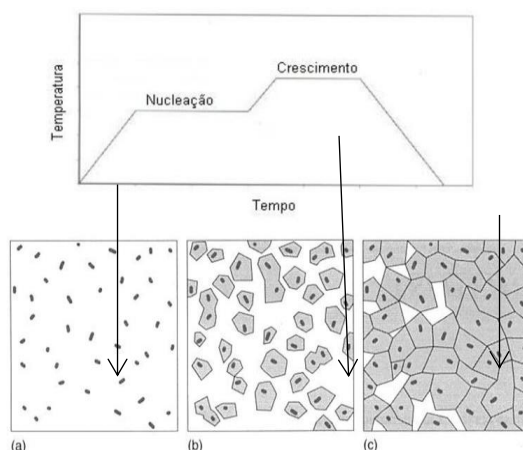
A cerâmica feldspática possui grande porcentagem de matriz vítrea (Denry, Holloway, 2010) e conseqüentemente apresenta as menores propriedades mecânicas (resistência à flexão de 60 a 70 MPa) entre todos os materiais cerâmicos odontológicos. No entanto, é bastante utilizada como cerâmica de cobertura em restaurações metalo-cerâmicas ou *metal free*, devido à característica óptica muito favorável (Giordano et al., 1995). É resistente à compressão e apresenta baixa temperatura de fusão, permitindo diminuir o potencial de distorção da estrutura metálica das restaurações metalo-cerâmicas (Gomes et al., 2008).

Em contrapartida, a cerâmica zircônia não contém fase vítrea o que evita formação de trincas por desestabilização através da saliva. Devido à alta presença de policristais, oferece a maior resistência à flexão (900-1200 MPa) e maior tenacidade à fratura entre os materiais cerâmicos odontológicos (Gracis et al., 2015). Por se tratar de uma cerâmica opaca, há limitação de uso em regiões estéticas quando monolítica, porém podem ser indicada para confecção de infra-estruturas, mascarando assim remanescentes escurecidos ou núcleo metálico intra-canal (Li et al., 2014).

## 2.2 Síntese do material cerâmico

Denominam-se vitrocerâmicas materiais cerâmicos policristalinos com cristais finos dispersos em uma matriz vítrea residual, obtida por meio da cristalização de um vidro (Callister, Rethwisch, 2013). Uma das formas para que ocorra essa cristalização é por meio de tratamentos térmicos controlados envolvendo duas etapas: a nucleação (formação dos núcleos) e o crescimento dos cristais (Figura 1) (Cadioli, Baitelo, 2009), os quais ocorrem em temperaturas distintas. As maiores dificuldades desse processo são o controle da nucleação e do crescimento dos cristais.

Figura 1 - Representação esquemática do tratamento térmico para obtenção de vitrocerâmica



Legenda: (a) formação dos núcleos (b) crescimento do cristal e (c) microestrutura final da vitrocerâmica.

Fonte: Cadioli e Baitelo (2009).

As vitrocerâmicas podem apresentar propriedades bem distintas do material vítreo, passando a ter resistência mecânica relativamente elevada, baixos

coeficientes de expansão térmica, propriedades para utilização em temperaturas elevadas, boas propriedades dielétricas e boa compatibilidade biológica (Holand et al., 2012).

A partir da avaliação do dissilicato de lítio foi possível observar de forma mais clara esse processo de nucleação e cristalização da fase vítrea. Os resultados encontrados permitiram afirmar que a resistência flexural era maior do que um material puramente vítreo (Stookey, 1959; Holand et al., 2006), como a feldspática. Deubener et al. (1993) verificaram que durante o processo de nucleação e cristalização surgia uma fase diferente da estequiometria, a qual se apresentava não estável. Posteriormente foi denominada como fase precursora do dissilicato de lítio (Zanotto, 1997).

Após diversos estudos sobre esse sistema binário ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ), sistemas múltiplos foram inseridos através da adição de outros óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaO}$  (Headly et al., 1984; Holand et al., 2006). Outros protocolos de temperatura de fusão e sinterização foram desenvolvidos e novos sub-produtos resultavam das reações entre os diferentes óxidos (Holand et al., 2006). Headly et al. (1984) observaram que tanto a nucleação do dissilicato de lítio, quanto a do metassilicato de lítio eram catalisadas por epitaxia – um processo de formação de uma película fina monocristalina sobre um substrato.

Beall (1992) trabalhou com diferentes composições de sistemas múltiplos, inclusive com a adição de feldspática na base de dissilicato de lítio. A análise da microestrutura demonstrou que os cristais se interligavam e que possivelmente esse fenômeno contribuía para o aumento da resistência à flexão em torno de 300 a 400 MPa, além de maior durabilidade química. Também foi possível detectar que a feldspática apresentava um aspecto mais estético para o material.

A cerâmica derivada do sistema  $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  apresentou resistência à flexão ainda maior ( $726 \pm 63$  MPa) diante do teste de flexão biaxial e também apresentou efeito de translucidez bastante satisfatório (Schweiger et

al.,1999; Holand et al., 2000; Cramer et al., 2001). Outra cerâmica com 500 MPa foi desenvolvida com base no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  através de alta compressão e indução de trocas iônicas, porém esse material não apresentava translucidez (Holand et al., 2002).

Para os sistemas múltiplos é importante conhecer a atuação de cada óxido. A estequiometria é que vai proporcionar a obtenção de uma fase cristalina apropriada ou não, de acordo com os quesitos almejados para o material. Nesse sentido, Holand et al. (2006) investigaram o impacto da adição de  $\text{P}_2\text{O}_5$  no sistema básico  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  e percebeu que com a sua adição é possível controlar o processo de nucleação e cristalização do vidro. A temperatura de  $450^\circ\text{C}$  foi estabilizada como parâmetro para a nucleação e a formação dos cristais de dissilicato de lítio não acontecem a temperaturas maiores de  $850^\circ\text{C}$ . Em torno de  $780^\circ\text{C}$  foi encontrado cristais de metassilicato de lítio e também alguns cristais de dissilicato de lítio, além da precipitação de cristobalita, porém em  $820^\circ\text{C}$  houve rápido crescimento dos cristais de metassilicato de lítio e sua decomposição, o que aumentou intensamente a quantidade de cristais de dissilicato de lítio (Holand et al., 2006).

Apel et al. (2007) adicionaram  $\text{ZrO}_2$  no sistema  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , com o objetivo de avaliar a sua influência na fase de formação dos cristais, microestrutura, resistência à flexão e translucidez. Foi inspirado pelo estudo de Tashiro e Wada (1963) e Beall (1992) que mostraram o  $\text{ZrO}_2$  como agente nucleante. Após análise de diversos parâmetros, concluíram que com o aumento da temperatura de cristalização de 650 para  $700^\circ\text{C}$  é possível diminuir a viscosidade do vidro e cristalizar a fase dissilicato de lítio  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , que por sua vez aumenta a resistência à flexão em 200Mpa, no grupo com maior quantidade estequiométrica de  $\text{ZrO}_2$  (4%wt). Também encontraram valores de maior translucidez da vitrocerâmica para o grupo com maior quantidade de  $\text{ZrO}_2$ .

Wang et al. (2010) variaram a quantidade de  $P_2O_5$  para avaliar resistência à flexão e translucidez da vitrocerâmica a base de  $SiO_2-Li_2O-K_2O-Al_2O_3-ZrO_2-P_2O_5$ . Como resultados encontraram que o  $P_2O_5$  aumenta o conteúdo de  $Li_2Si_2O_5$ , porém diminuiu o tamanho dos cristais agulhados para esferas. Houve aumento nas propriedades mecânicas do grupo com 1,0 mol% de  $P_2O_5$  com tratamento de  $702^\circ C$  por 1 hora e  $830^\circ C$  por 1 hora. A translucidez também foi maior no grupo com 1,0 mol % em relação aos demais grupos com 0,5; 1,5 e 2,0 mol% de  $P_2O_5$ .

Monmaturapoj et al. (2013) observaram a formação do vidro em um sistema básico composto por  $SiO_2-Li_2O-K_2O-Al_2O_3$  com adição de  $P_2O_5$ ,  $CaF_2$  e  $MgO$ , através da alteração estequiométrica apenas do  $SiO_2$  e do  $Li_2O$ . Após difração de raios-x concluíram que  $P_2O_5$  e  $CaF_2$  serviram para a nucleação produzindo  $Li_3PO_4$ . A fluorapatita -  $Ca_5(PO_4)3F$  induziu a nucleação heterogênea e produziu uma microestrutura interligada de cristais de dissilicato de lítio.  $MgO$  contribuiu para o aumento da viscosidade após a fusão, o coeficiente de expansão térmico e a solubilidade química. A alteração da razão molar modificou a microestrutura da cerâmica, de cristais em formato de placas para cristais agulhados.

Huang et al. (2013) trabalharam com um sistema a base de  $SiO_2-Li_2O-Al_2O_3-P_2O_5$  e observaram a influência de 4 protocolos de temperatura para cristalização. Encontram 2 picos de cristalização:  $762^\circ C$  e  $839^\circ C$ . Houve formação de metassilicato de lítio ( $Li_2SiO_3$ ) a temperaturas inferiores a  $770^\circ C$  por 20 minutos. Em contrapartida, quando o vidro foi aquecido a temperaturas mais altas ou por mais tempo houve predominância da fase dissilicato de lítio e picos de intensidade referentes à cristobalita e ao fosfato de lítio.

Outros estudos com variações na estequiometria dos óxidos e tratamentos térmicos foram desenvolvidos. É unânime a relação encontrada entre a mudança de temperatura e a mudança de formação de fases. Nesse aspecto, as micrografias eletrônicas de varredura contribuem para a observação do formato dos cristais formados nas diferentes temperaturas, além de também confirmar a formação de

dissilicato de lítio através da observação dos cristais agulhados típicos dessa fase cristalina (Srion et al., 2014; Mahmoud, Thumm, 2015; Wang et al., 2015; Bai et al., 2016).

Uma das tendências das pesquisas atualmente é variar a estequiometria, uma vez que o conhecimento do comportamento de diferentes óxidos permite prever os possíveis benefícios para a vitrocerâmica. Em contrapartida, a combinação entre eles é bastante vasta e os parâmetros de temperatura variam conforme a mistura (Huang et al., 2017a, 2017b; Bai et al., 2017). Outras tendências são a produção de coroas monolíticas que evitam que haja interface entre as camadas da cerâmica, a produção de blocos cerâmicos passíveis de usinagem através do sistema CAD-CAM e a produção de blocos de compósitos (uma mistura entre pó cerâmico e redes poliméricas) que são capazes de apresentar módulo elástico similar ao esmalte através da fase cerâmica e módulo elástico similar a dentina através da fase polimérica (Swain et al., 2016; Eldafrawy et al., 2018).

### **2.3 Microestrutura do dente natural**

O dente natural apresenta uma microestrutura capaz de reduzir a concentração de tensão quando submetido a esforços. Observa-se que a transição de esmalte para dentina ocorre de forma gradual (Marshall et al., 2003; Dua et al., 2013; Coldea et al., 2014). A junção amelodentinária (JAD) é fundamental para o comportamento biomecânico da estrutura dentária. As trincas que se iniciam no esmalte, provocadas pelas cargas oclusais cíclicas funcionais ou parafuncionais, quando atingem a JAD são desviadas ou barradas. Isso ocorre porque o maior módulo elástico do esmalte (em média 84 GPa - Versluis et al., 2004) evita que

as tensões atinjam a camada de dentina que apresenta um módulo elástico menor (em média 18 GPa - Versluis et al., 2004), e a dentina, por sua vez, suporta a camada de esmalte produzindo adequada deformação plástica e evitando sua fratura (Magne et al., 2012). No entanto, essa gradação não é tão simplista quanto pode parecer, pois o esmalte dentário é uma estrutura heterogênea. Há diferenças em relação às propriedades mecânicas do esmalte localizada na oclusal e do esmalte localizado em incisal. Elfallah et al. (2015) relataram em seu estudo que o esmalte presente em ponta de cúspide apresenta módulo elástico em torno de 108 GPa e dureza aproximada de 5,8 GPa, enquanto próximo da JAD diminui respectivamente para 64 GPa e 3,5 GPa. Já em dentina, Marshall et al. (2001) relataram encontrar valores de módulo elástico em torno de 20 GPa e dureza aproximadamente 0,8 GPa.

Diante dos esforços mastigatórios, as trincas podem surgir e geralmente se originam na interface dessas camadas de gradação do esmalte, principalmente se houver algum prisma mais pontiagudo (Mahamood et al., 2012; Yue et al., 2016). Quando atingem a JAD, encontram uma camada mais homogênea que funciona como um amortecedor para a trinca, transformando-a em pequenas sub-trincas que não apresentam energia suficiente para fraturar catastróficamente o dente (Mahamood et al., 2012; Yue et al., 2016). No entanto, mesmo com toda essa estrutura anatômica natural dos dentes, eles estão sujeitos à fratura quando a tensão gerada apresenta valor superior ao suportado pelo sistema esmalte-JAD-dentina ou ainda pelo processo de envelhecimento por fadiga (Arola et al., 2017).

Apesar dos avanços das últimas décadas e do alto índice de sucesso das restaurações cerâmicas, delaminações, lascamentos e fraturas das coroas ainda são recorrentes (Manhart et al., 2004; Miyazaki, et al.; 2013; Ge et al., 2014; Pieger et al., 2014; Jian et al, 2016; Alavi et al., 2017). As coroas cerâmicas geralmente não apresentam gradação entre as camadas, tornando-se um sistema *bilayer*, onde falhas se iniciam na interface, uma vez que a cerâmica de cobertura

apresenta módulo elástico em torno de 70 GPa e a infraestrutura em torno de 200 GPa (Soboyejo et al., 2011; Yue et al., 2016). Nesse sentido o conceito de materiais bioinspirados com multicamadas demonstrou a possibilidade de reduzir o estresse na cerâmica de cobertura, através da combinação de materiais que apresentem módulos elásticos com variação gradual, assim como ocorre na transição de esmalte para dentina (Marshall et al., 2001; Soboyejo et al., 2015).

## **2.4 Materiais funcionalmente gradados**

As restaurações em multicamadas apresentam diferenças bruscas entre o módulo elástico da infra-estrutura e da cerâmica de cobertura, o que gera alta tensão e possivelmente a origem das trincas (Niu et al., 2009). Diante desse fato, materiais gradados são investigados nos últimos anos.

Em comparação entre estruturas com e sem simulação da junção amelodentinária (JAD), Du (2013) observou que a concentração de tensão nas áreas de tração foi menor no grupo com JAD do que no grupo sem JAD. A mesma conclusão apareceu nos estudos de Huang (2007), Cui, Sun (2014) e Costa (2015). No entanto, materializar uma cerâmica que contemple essa gradação ainda é um desafio para a Odontologia.

Partindo do interesse de desenvolver restaurações biomiméticas, técnicas para obter materiais com gradiente funcional são requeridas. Mohebi e Evans (2002) propôs um modelo de impressora 3D capaz de reproduzir formas complexas e com gradiente funcional, porém a limitação em utilizar matéria prima polimérica impediu a expansão para o uso com cerâmicas odontológicas.

Em 2003 Vandeperre descreveu a técnica de *gel casting* como um método atrativo para criar cerâmicas de formato complexo e de alta qualidade, por meio

de suspensão cerâmica e monômeros próprios para formar um gel. Após geilificação do sistema, é possível desmoldar a peça e sinterizá-la, o que acarreta na decomposição dos monômeros e diminuição dos poros. Inspirado em Omatete et al. (1991) que descreveu a técnica com o intuito de superar as limitações do *slip casting*, Vandeperre preparou suspensões de alumina com 45 a 53 vol% e concluíram que é uma técnica viável para fabricação de cerâmica, além de apontar os pontos críticos do método, como o longo tempo de 12 horas para geilificação. Yang (2008) também descreveu toda a técnica como uma opção na produção de cerâmica.

Zhang e Kim (2009) propuseram infiltração de vidro em zircônia YTZP e conseguiu gradiente de rigidez de 125 GPa na superfície externa e 240 GPa na porção interna da cerâmica. Ramos et al. (2019) propôs infiltração de sílica em cerâmica zircônia através da técnica *sol gel*. A infiltração proporcionou uma camada superficial de sílica que favorece a adesão na zircônia e gradação da cerâmica.

Diante das dificuldades em reproduzir um dente natural, Schlichting et al. (2014) propôs utilizar o próprio terceiro molar para fresagem em CAD/CAM de uma coroa para reabilitação de primeiro molar comprometido.

Apesar das diferentes abordagens existentes para conseguir um efeito similar aos dentes naturais, não há no mercado um material com gradiente funcional. As pesquisas nesse sentido continuam acontecendo, pois o conceito de bioinspiração parece bastante promissor.

## 3 PROPOSIÇÃO

### 3.1 Objetivo geral

Avaliar por meio de análise em elementos finitos o comportamento mecânico de uma restauração bioinspirada com relação às restaurações tradicionais e avaliar a possibilidade de fabricar uma vitrocerâmica experimental a base de dissilicato de lítio com gradiente funcional de porosidade, viabilizando o conceito de bioinspiração através de peças monolíticas.

### 3.2 Objetivo específicos

- a) Determinar as condições de sinterização (temperatura/tempo) para obtenção de vitrocerâmicas a base de dissilicato de lítio, silicato de lítio reforçado por YTZP e silicato de lítio reforçado por silicato de zircônio;
- b) Caracterizar as vitrocerâmicas produzidas em relação à sua microestrutura, propriedades físicas, químicas e mecânicas, com e sem gradação;
- c) Preparar vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio e silicato de lítio reforçado por YTZP com gradiente funcional de porosidade, por meio da técnica de *gel casting*;
- d) Verificar o comportamento do gradiente funcional de porosidade em relação à resistência à flexão das vitrocerâmicas.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

O quadro 2 representa as matérias-primas utilizadas para a produção das cerâmicas e os monômeros orgânicos para a produção das vitrocerâmicas via *gel casting*.

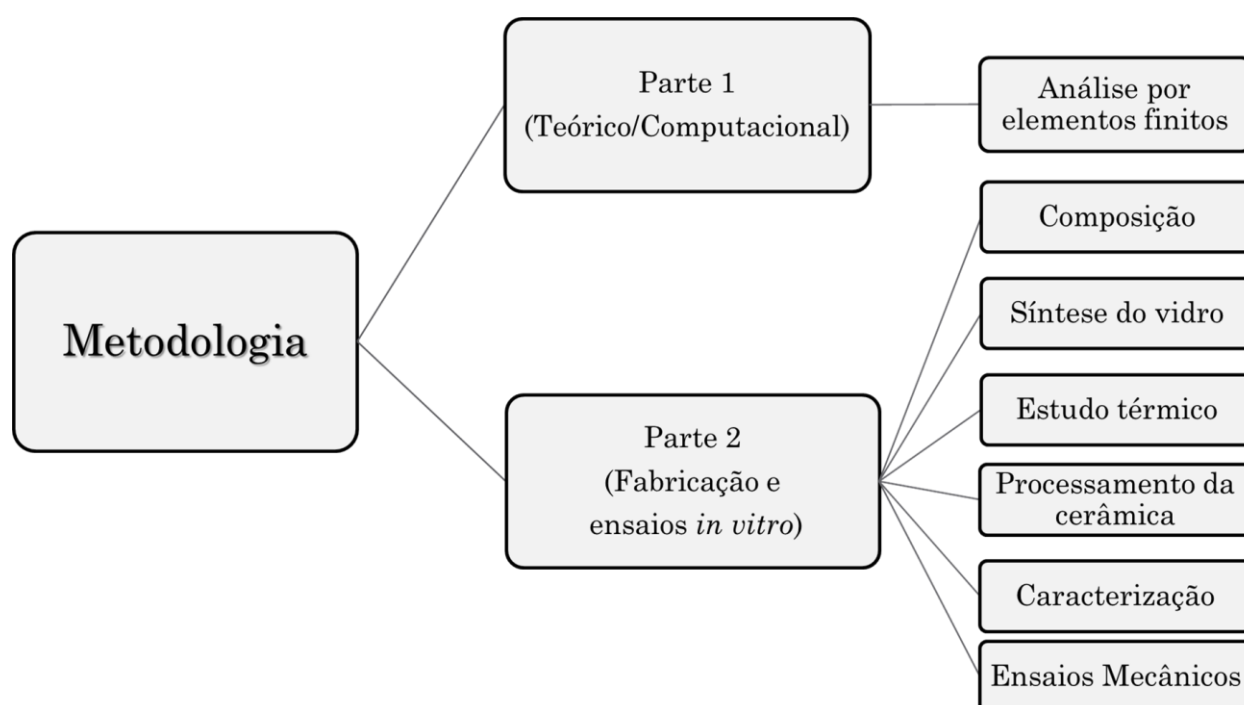
Quadro 2 – Materiais de consumo utilizados para a realização da pesquisa, nas etapas de síntese das diferentes formulações dos vidros e a produção das vitrocerâmicas por meio da técnica de *gel casting*

	Componentes	Fórmula	Fabricante	Origem	Lote
Vitrocerâmica	Óxido de silício cristalino (quartzo), 99%	SiO <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	Brasil	BCBA7036V
	Carbonato de Lítio 99%	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SYNTH	Brasil	194017
	Carbonato de potássio 99%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SYNTH	Brasil	201169
	Óxido de fósforo 99%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sigma Aldrich	Brasil	#MKCD4213
	Óxido de alumínio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ALCOA	Brasil	Não informado
	Óxido de zircônio	ZrO <sub>2</sub>	SYNTH	Brasil	Não informado
Gel casting	Methacrilamida, 98% MAM	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO	Sigma Aldrich	Brasil	10960-0
	N,N,N',N'-Hidroximetilacrilamida HMAM	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	Brasil	#06921TH
	N' Metileno bis-acrilamida MBAM	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	Brasil	#MKBF1197V
	Persulfato de amônio APS	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Vetec	Brasil	1007787
	Darvan® C-N, R.T	-	Vanderbilt Minerals	NorwalkEUA	13710
	N' Tetrametiletileno diamina TEMED	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Neon	Brasil	37385

## 4.2 Métodos

Este trabalho foi dividido em duas partes: a primeira, teórico/computacional e a segunda, a fabricação do produto.

Figura 2 – Fluxograma das etapas metodológicas utilizadas na pesquisa



Legenda: Na parte 1 foi realizada análise *in silico* e na parte 2 foi realizada a fabricação, caracterização e ensaios mecânicos das vitrocerâmicas experimentais.

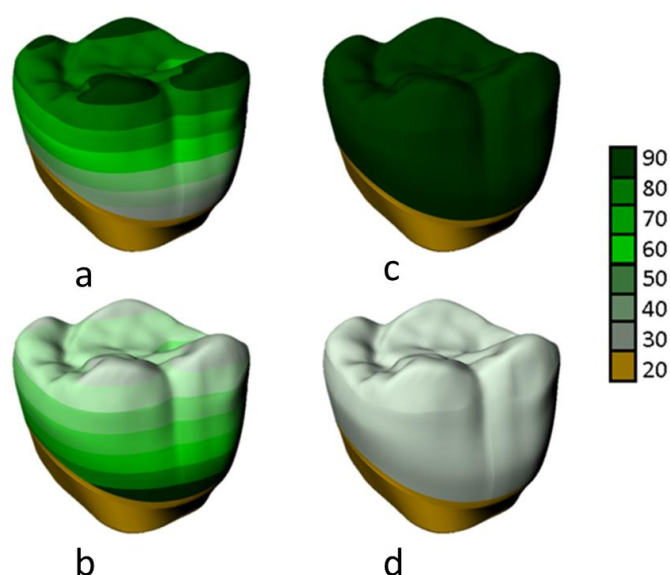
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.2.1 Análise por elementos finitos (AEF)

O software CAD (Computer Aided Design) Rhinoceros 5.0 (McNeel North America, USA) foi usado para produzir um modelo 3D de um primeiro molar

inferior com preparo tradicional de coroa total (1.5 mm de redução oclusal e axial) e uma coroa monolítica com cimento resinoso entre as faces com espessura de 0.1mm. Quatro grupos foram compostos pela variação das coroas: Bioinspiração gradada (E de 90 para 30 GPa), Gradação reversa (E de 30 para 80 GPa), Rígida (E=80 GPa) e Flexível (E=30 GPa) - (Figura 3). A gradação das coroas foi modelada pela variação do módulo elástico com total de 6 camadas com 10 GPa de diferença entre elas. As coroas bioinspiradas foram simuladas com módulo elástico a partir do esmalte e diminuindo gradativamente até o módulo elástico da dentina, com o objetivo de evitar interfaces e para projetar uma coroa similar ao dente natural. Em contrapartida, o grupo da coroa reversa foi composto pela gradação oposta do módulo elástico com o objetivo de simular as coroas bilayers.

Figura 3 – Modelo de um primeiro molar inferior com preparo tradicional de coroa total (1.5 mm de redução oclusal e axial) e coroas monolíticas com cimento resinoso entre as faces com espessura de 0.1mm



Legenda: Os grupos propostos foram: a. coroa bioinspirada, b. coroa reversa, c. rígida, d. flexível.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo final foi constituído de esmalte, dentina, cimento resinoso e vitrocerâmica. Em seguida foi importado para o software CAE Ansys (versão 15.0) em formato STEP. A malha formada apresentou 385.240 elementos e 696.310 nós. Os sólidos foram considerados isotrópicos, linearmente elásticos e homogêneos. Todos os contatos foram considerados perfeitamente colados e a fixação aconteceu na base, em todas as direções (Figura 2). A oclusal recebeu uma força axial de 300N (triploidismo) para simulação de contatos oclusais (Tribst et al., 2018). As propriedades mecânicas (Módulo elástico e Coeficiente de Poisson) requisitados para a análise estão no quadro 3. Foram solicitados resultados para Tensão máxima principal, Von-Mises e deslocamento.

Quadro 3 - Propriedades mecânicas (Módulo elástico e Coeficiente de Poisson) do sistema em análise composto por esmalte, dentina, cimento resinoso e 6 camadas vitrocerâmicas com diferença gradual de módulo de módulo elástico

<b>Componentes</b>	<b>Módulo elástico (E) Gpa</b>	<b>Coeficiente de Poisson (<math>\nu</math>)</b>	<b>Referências</b>
Esmalte	84.1	0.33	Roscoe et al. (2013)
Camada 1	30	0.3	Hipotético
Camada 2	40	0.3	
Camada 3	50	0.3	
Camada 4	60	0.3	
Camada 5	70	0.3	
Camada 6	80	0.3	
Dentina	18.6	0.32	Roscoe et al. (2013)
Cimento resinoso	7.5	0.25	Jongsma et al. (2012)

### 4.2.2 Preparação do vidro

A produção das vitrocerâmicas foi dividida em 3 etapas: composição, processamento e gradadas (Figura 2). A etapa de composição inicialmente conteve 5 grupos: dissilicato de lítio (DL), silicato de lítio reforçado por 1% mol de zircônia tetragonal estabilizada por ítrio (YTZP 1), silicato de lítio reforçado por 2% mol de YTZP (YTZP 2), silicato de lítio reforçado por 3% mol de YTZP (YTZP 3) e silicato de lítio reforçado por 1% mol de silicato de zircônio (SZ).

A etapa de processamento foi realizada com a comparação de 2 técnicas utilizadas na engenharia de materiais para produção de vitrocerâmicas: Prensagem isostática e *gel casting*. A técnica com desempenho mais favorável foi eleita para a produção das vitrocerâmicas gradada, etapa 3, a qual foi executada com 2 grupos básicos de vitrocerâmicas: dissilicato de lítio e silicato de lítio reforçado por YTZP. Os subgrupos foram definidos baseado na variação de densidade e porosidade, portanto cada grupo apresenta 3 subgrupos (vitrocerâmica densa simulando esmalte, vitrocerâmica densa simulando dentina e vitrocerâmica gradada).

O quadro 4 mostra que um sistema múltiplo a base de  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{K}_2\text{O}$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi proposto segundo a estequiometria da Quadro 5 e homogeneizado em moinho de bolas (MA 500 – Marconi, Campinas, Brasil) por 4 horas. A mistura foi levada para forno fusório (Fortelab, MEV-1700/V, Brasil) em cadinho de platina de 50 ml, mantendo-se em  $1400^\circ\text{C}$  por 4 horas (Quadro 5). O vidro foi vertido em água para obtenção de fritas, as quais foram secas em estufa a  $110^\circ\text{C}$ , moídas em moinho planetário micro mill (Pulverisette – Fritsch, São Paulo, Brasil).

Quadro 4 - Composição estequiométrica em mol (%) e peso (g) de cada óxido utilizado no sistema múltiplo, de acordo com a matéria prima

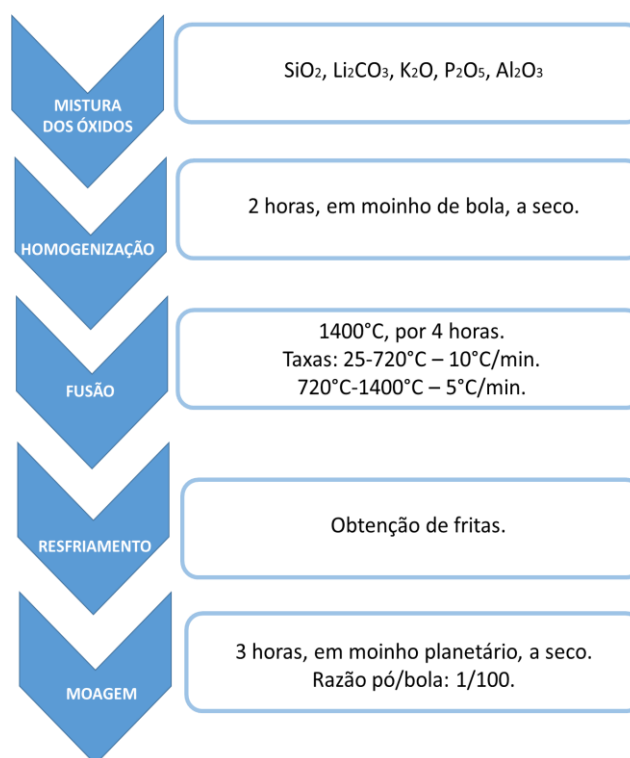
Grupos	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiZrO <sub>4</sub>
<b>DL</b>	✓	✓	✓	✓	✓	X	X
<b>mol (%)</b>	67,00	26,27	3,00	2,00	1,73	X	X
<b>wt (g)</b>	72,36	14,11	5,50	5,11	2,92	X	X
<b>YTZP 1</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X
<b>mol (%)</b>	66,00	25,88	3,00	2,00	2,12	1,00	X
<b>wt (g)</b>	67,46	13,16	5,21	4,83	3,40	5,94	X
<b>YTZP 2</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X
<b>mol (%)</b>	65,00	25,49	3,00	2,00	2,51	2,00	X
<b>wt (g)</b>	63,07	12,30	4,94	4,59	3,82	11,28	X
<b>YTZP 3</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	X
<b>mol (%)</b>	64,00	25,09	3,00	2,00	2,91	3,00	X
<b>wt (g)</b>	59,11	11,53	4,70	4,36	4,21	16,09	X
<b>SZ</b>	✓	✓	✓	✓	✓	X	✓
<b>mol (%)</b>	66,00	25,88	3,00	2,00	2,12	X	1,00
<b>wt (g)</b>	69,43	13,54	5,36	4,97	3,50	X	3,20
<b>Razão molar SiO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>O</b>	2,55						

Legenda: A escolha dos óxidos foi baseada nos estudos de Bai et al. (2016/2017). A adição de SiZrO<sub>4</sub> foi uma das propostas da pesquisa.

Quadro 5 – Descrição dos 7 grupos utilizados na pesquisa. Cinco grupos são de vitrocerâmicas densas e 2 grupos de vitrocerâmicas gradadas, com total de 105 amostras (n=15)

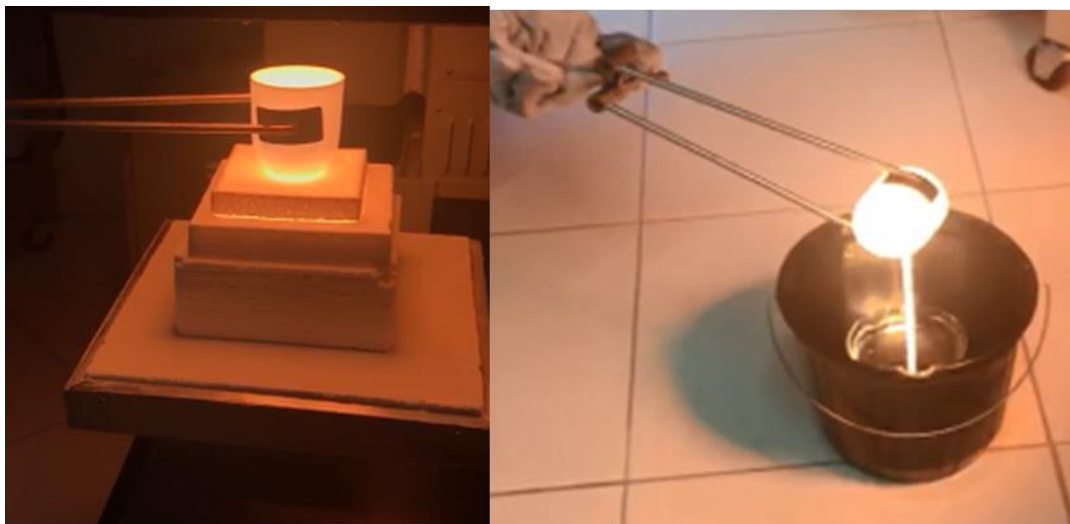
Sigla	Grupo
DL-E	cerâmica vítrea densa a base de dissilicato de lítio com densidade simulando o esmalte.
DL-D	cerâmica vítrea densa a base de dissilicato de lítio com densidade simulando a dentina.
YTZP-E	cerâmica vítrea densa reforçada por YTZP com densidade simulando o esmalte.
YTZP-D	cerâmica vítrea densa reforçada por YTZP simulando a dentina.
SZ	cerâmica vítrea densa reforçada por silicato de zircônio.
DLGrad	cerâmica vítrea gradada a base de dissilicato de lítio.
YTZP-Grad	cerâmica vítrea gradada reforçada por YTZP.

Figura 4 – Processo realizado para preparação dos vidros, que são matérias-primas para as vitrocerâmicas experimentais



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5 – Processo de fusão da mistura de óxidos segundo a estequiometria pré-definida e resfriamento abrupto do conteúdo, para obtenção de fritas de vidro



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 4.2.3 Caracterização do vidro

#### 4.2.3.1 Difração de raios-x (DRX)

O pó resultando da moagem e peneirado foi submetido à difração de raios-X (DRX – Empryean Paalytical, radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta = 20-80^\circ$ , 30 mA 40 kV) para verificar a homogeneização do pó.

#### 4.2.3.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise térmica foi realizada através de DSC com atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1000°C. A partir das temperaturas pré-definidas por análise térmica (DSD), 15 espécimes de cada grupo foram cristalizadas em forno para processos térmicos (Jung LF00914 – Blumenau, Brasil).

#### 4.2.3.3 Distribuição Granulométrica

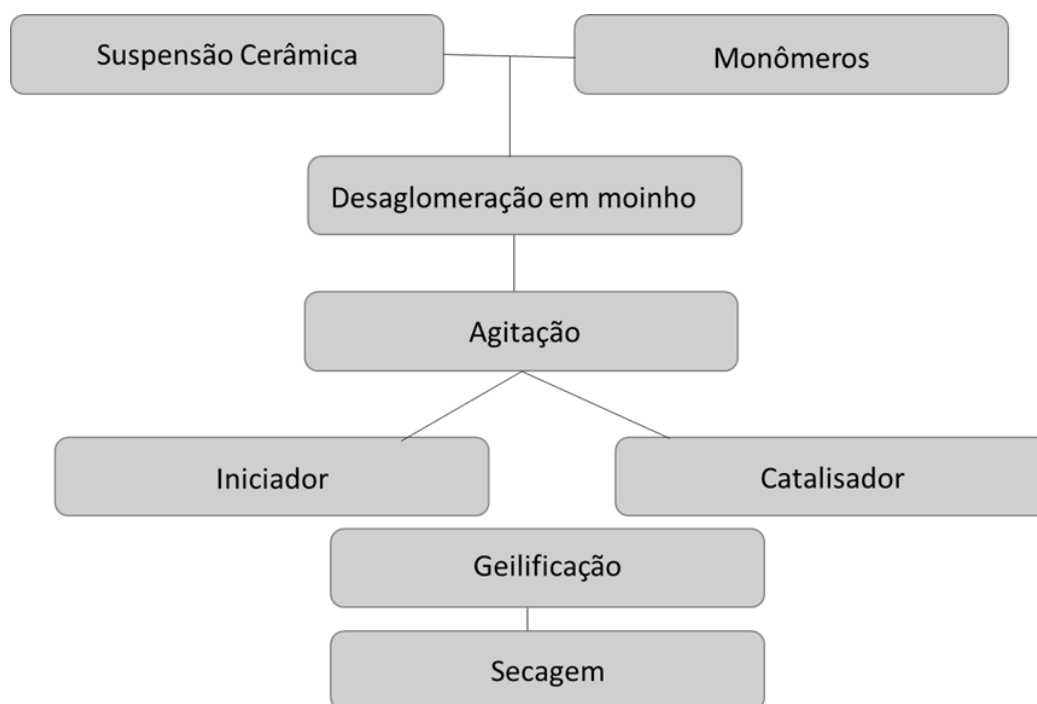
O tamanho médio das partículas e sua distribuição granulométrica foram determinados por meio de difração a laser. Uma suspensão aquosa com teor de sólidos em torno de 10% foi preparada e submetida ao granulômetro (Cilas, modelo 1190L).

### 4.3 Obtenção da vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio por *gel casting*

Suspensões com teores de sólidos de 30%- vol para as vitrocerâmicas experimentais com maior porosidade e a 23%-vol para as vitrocerâmicas experimentais com menor porosidade foram preparadas através de dispersão dos pós do vidro em solução aquosa contendo 15%-vol de monômeros orgânicos na proporção 3:3:1 de C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO e C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectivamente. Os seguintes reagentes são: N,N,N',N'-hidroximetilacrilamida (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> - HMAM):

responsável pela formação do gel; Metacrilamida ( $C_4H_7NO$  - MAM): desencadeia a formação de cadeias lineares; N-Metileno bis-acrilamida ( $C_7H_{10}N_2O_2$  - MBAM): agente reticulante na forma de cristais sólidos. Em seguida foram dispersas em poliacrilato de amônio (Darvan® C-N, R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, EUA), desaglomerada em moinho de bolas por 20 minutos. Para que haja geilificação do sistema foi adicionado iniciador (persulfato de amônio (APS –  $(NH_4)_2S_2O_8$  - Sigma-Aldrich) e catalisador N-Tetrametiletileno diamina, 99% ( $C_6H_{16}N_2$  - TEMED) sob agitação em agitador magnético. A suspensão foi vertida em moldes de cano PVC de 17mm de diâmetro e 5mm de altura. Os espécimes foram desmoldados após 48 horas e submetidos a secagem em estufa a  $40^\circ C$ , por 5 horas. Em seguida, os espécimes (n=10) foram submetidos ao tratamento térmico otimizado.

Figura 6 – Etapas da preparação das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio através do processo de *gel casting*



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### **4.4 Obtenção da vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio por prensagem**

Para o processamento através da prensagem foi borrifado 2.5% da massa total do vidro em pó de água destilada com função de ligante. Em seguida, a mistura passou por peneira de 200 mesh e 0.4 g do pó foi pesado em balança de precisão (AL 500 C – Marconi, Campinas, Brasil) para compor cada espécime. Através de uma matriz metálica circular com diâmetro de 15mm, 0.4 g do pó foi prensado individualmente em prensa hidráulica (MPH-10 – Marcon, Marília, Brasil) com 100 kgf/cm<sup>2</sup>, durante 1 minuto. Em seguida foram embaladas a vácuo e submetidas à prensa isostática (D-7064 Remshalden – Grunbah- Paul Weber) com 300N, por 1 minuto, com descompressão de 1 minuto e tempo de recuo de 50 segundos. Em seguida, os espécimes (n=10) foram submetidos ao tratamento térmico otimizado.

#### **4.5 Preparação da vitrocerâmica em gradiente funcional de porosidade**

As suspensões foram realizadas de acordo com o item 4.3, porém através de 2 *gel casting* com densidades diferentes (Figura 7). Primeiramente o mais denso foi vertido em molde de PVC. Após 10 minutos, o segundo *gel casting* menos denso foi vertido em cima do primeiro. A densidade foi alterada através da adição de 25% de água e 25% de Darvan. A desmoldagem foi realizada após 48h. As vitrocerâmicas experimentais ficaram 5 horas em estufa a 40°C para evaporação lenta dos monômeros orgânicos e então foram sinterizadas com o protocolo de queima pré-definido. Em seguida, as vitrocerâmicas experimentais (n=15) foram submetidas ao tratamento térmico otimizado.

Figura 7 – Desenho esquemático da formulação das cerâmicas experimentais gradadas, através da técnica de *gel casting*

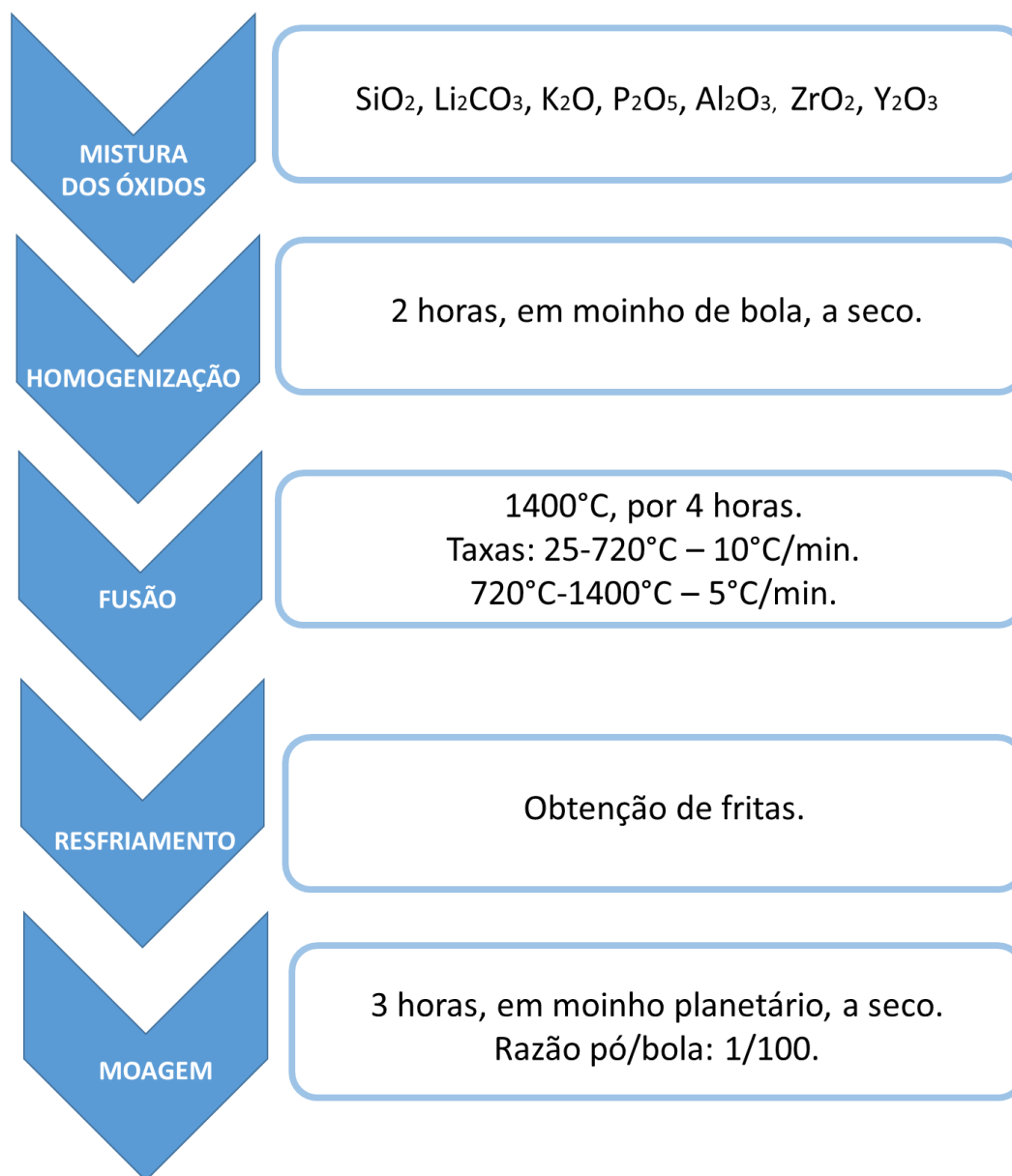


Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.6 Obtenção da vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio reforçada com YTZP

O mesmo procedimento foi realizado para a mistura dos pós, porém com adição de  $ZrO_2-Y_2O_3$  (Quadro 4). Amostras cilíndricas de vitrocerâmicas experimentais ( $n=15$ ) com 12mm de diâmetro (ISSO/CD 6872) foram preparadas através da técnica de *gel casting* e submetidas ao tratamento térmico com temperatura de sinterização pré-definida, a fim de favorecer a formação da fase de silicato de lítio.

Figura 8 - Preparação da vitrocerâmica reforçada por YTZP



Legenda: O processo foi o mesmo utilizado para o grupo a base de dissilicato de lítio, porém houve adição de YTZP juntamente com os demais óxidos na primeira etapa do ciclo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### **4.7 Preparação da vitrocerâmica reforçada por YTZP com gradiente funcional de porosidade**

As suspensões foram realizadas de acordo com o item 4.3, porém através de 2 *gel casting* com densidades diferentes. Primeiramente o mais denso foi vertido em molde de PVC. Após 10 minutos, o segundo *gel casting* menos denso foi vertido em cima do primeiro (Figura 7). A densidade foi alterada através da adição de 25% de água e 25% de Darvan. A desmoldagem foi realizada após 48h. As vitrocerâmicas experimentais ficaram 5 horas em estufa a 40°C para evaporação lenta dos monômeros orgânicos e então foram sinterizadas com o protocolo de queima definido através das análises de DSC e DRX. Em seguida, as vitrocerâmicas experimentais (n=15) foram submetidas ao tratamento térmico otimizado.

Através da inserção de corante em uma das camadas, foi possível padronizar 0,75 mm por camada. Essa espessura foi obtida através de acabamento em politriz, após as amostras serem sinterizadas e seccionadas em cortadeira de alta precisão.

#### **4.8 Obtenção da vitrocerâmica reforçada por silicato de zircônio**

O grupo SZ (n=10) foi processado através da técnica da prensagem descrita anteriormente. A estequiometria utilizada está representada na quadro 4, onde foi adicionado 1 mol% de silicato de zircônio, que é um óxido popularmente chamado de “farinha de zircônia” utilizado em cimentos para piso. O objetivo foi comparar o efeito do reforço com YTZP, uma zircônia estabilizada, com o silicato de zircônio que é um óxido puro e de menor custo. Não há consenso na literatura

sobre a função da adição de zircônia em sistemas cerâmicos a base de dissilicato de lítio.

#### **4.9 Sinterização das vitrocerâmicas experimentais**

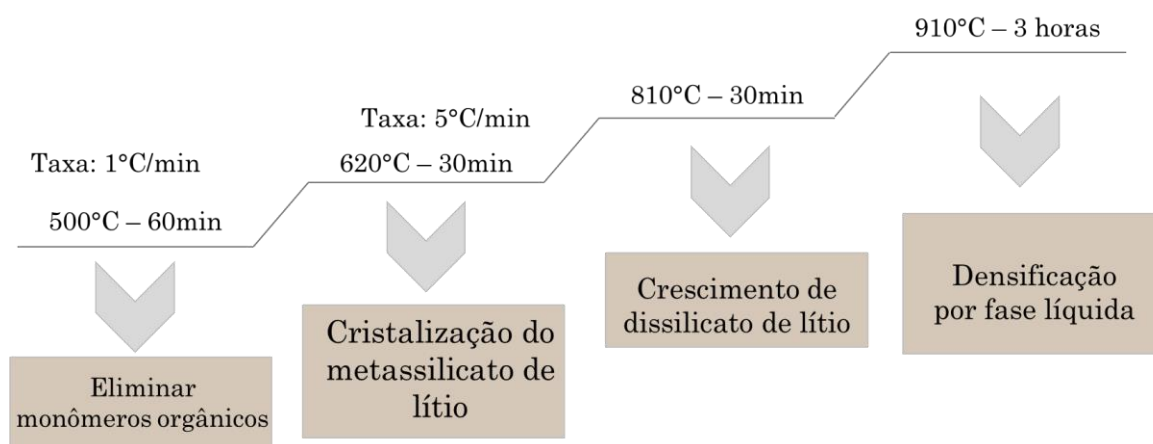
Baseado nos resultados do DSC do vidro, uma porção do pó de vidro moído e peneirado do grupo DL (n=9) foi submetida ao tratamento térmico separadamente com as seguintes temperaturas: 600°C, 700°C, 800°C, 850°C, 900°C, 910°C, 920°C, 930°C, 940°C e 950°C. Para os grupos YTZP e SZ, as vitrocerâmicas experimentais (n=7) foram submetidas às temperaturas: 600°C, 700°C, 800°C, 850°C, 900°C, 910°C, 920°C. Essas vitrocerâmicas experimentais permaneceram por 30 minutos em cada uma dessas temperaturas e o resfriamento ocorreu de forma natural. O forno para processo térmico utilizado foi o Jung LF00914 (Blumenau, Brasil). Cada amostra de vitrocerâmica experimental obtida pela sinterização nas temperaturas acima mencionadas foi moída em almofariz e pistilo e foram submetidas ao DRX, com os mesmos parâmetros utilizados anteriormente. A identificação das fases cristalinas foi realizada através do banco de dados JCPDS *Internacional Centre of Diffraction Data*.

Posteriormente, os discos cerâmicos permaneceram na temperatura ótima de sinterização por 30 minutos e por 3 horas, a fim de observar a densificação do material.

A partir da temperatura ambiente, o primeiro patamar foi atingido com temperatura de 500°C através da taxa de aquecimento de 1°C/min, permanecendo por 1 hora. Esse patamar inicial teve como objetivo eliminar o material orgânico. O segundo patamar foi de 620°C para os grupos DL e 680°C para os grupos YTZP e SZ, ambos com taxa de aquecimento de 5°C/min e permanecendo por 30

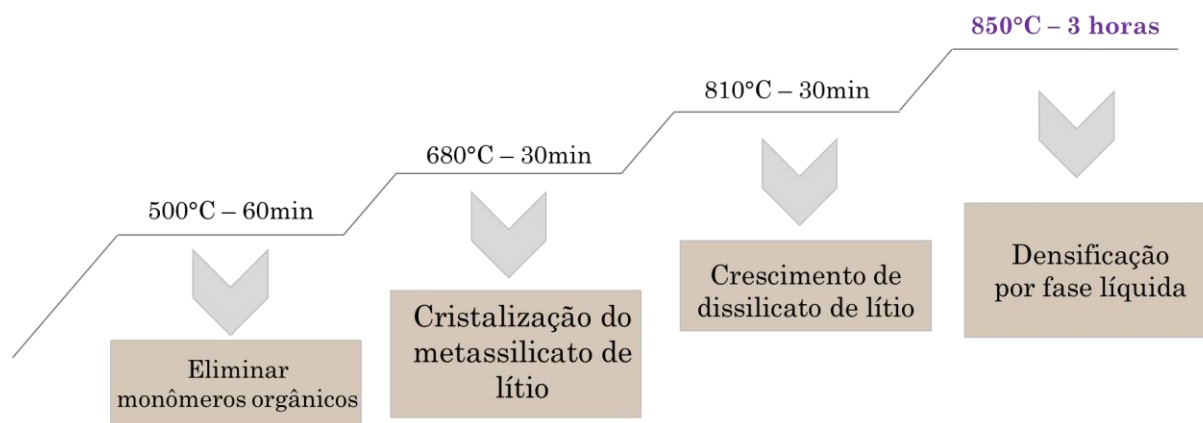
minutos. Estes patamares tiveram a função de cristalizar o metassilicato de lítio. Os demais patamares permaneceram com a mesma taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O terceiro patamar foi de  $810^{\circ}\text{C}$ , por 30 minutos para os 2 grupos, induzindo o crescimento dos grãos de dissilicato de lítio nos grupos DL. O processo subsequente foi alcançar a temperatura de  $910^{\circ}\text{C}$  para o grupo DL e  $850^{\circ}\text{C}$  para o grupo YTZP e SZ, permanecendo por 3 horas para densificação da vitrocerâmica. O resfriamento subsequente ocorreu de forma inerte até a temperatura ambiente e todo o processo de tratamento térmico apresentou duração de 24 horas.

Figura 9 - Fluxograma da programação utilizada para sinterização das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, grupos DL-E, DL-D e DL-Grad



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10 - Fluxograma da programação utilizada para sinterização das vitrocerâmicas à base de silicato de lítio, grupos YTZP-E, YTZP-D e YTZP-Grad



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.10 Caracterização das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, reforçada por YTZP e reforçada por SZ, densas e gradadas

##### 4.10.1 Difração de raios-X (DRX)

As vitrocerâmicas experimentais processadas por *gel casting* foram submetidas à difração de raios-X nas mesmas condições anteriormente utilizada para observar as fases cristalinas formadas, na temperatura e no tempo determinados suficientes para que ocorresse o processo de sinterização das vitrocerâmicas.

#### **4.10.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por emissão de campo (FEG)**

Para avaliação da micro estrutura da vitrocerâmica, um espécime por grupo foi tratado com ácido fluorídrico por 20 segundos, lavados e secos em estufa a 40°C por 24 horas. Em seguida, sobre os espécimes foram pulverizados partículas de ouro (Bal-TEc SCD 050 – Bal-Tec, Balzers, Liechtenstein, Alemanha), formando uma camada com cerca de 25nm do metal. Então foram observados por microscopia eletrônica de varredura (Inspect S50, FEI Company, Brno - Moravia, República Tcheca) com aumento de 2000 vezes. Para o FEG (Magellan 400L, FEI Company, Brno, Czech Republic) foi utilizado detector de elétrons secundários e elétron de varredura retroespalhada que permitiu ampliações de 10000 vezes e 40000 vezes.

#### **4.10.3 Densidade e porosidade aparente**

Para obtenção da densidade e porosidade aparente 4 espécimes foram pesadas em balança de precisão em 3 tempos: 1) Massa seca (ms): logo após a finalização do processamento térmico. 2) Massa imersa (mi): após permanecerem 24 horas em água destilada. 3) Massa úmida (mu): após permanecerem 24 horas em água destilada com remoção do excesso de água com papel absorvente. Os cálculos foram realizados pelo método de Arquimedes através das equações abaixo.

$$D (\%) = \frac{ms}{\mu - mi}$$

$$P(\%) = \frac{100 \times (\mu - ms)}{\mu - mi}$$

ms: massa seca,  $\mu$ : massa úmida, mi: massa imersa.

#### **4.11 Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, reforçada por YTZP e reforçada por SZ, densas e gradadas**

##### **4.11.1 Determinação da resistência à flexão biaxial**

Os espécimes foram submetidos ao ensaio de flexão biaxial através da máquina de ensaio universal Emic DL-100 (São José dos Pinhais, PR, Brasil). Para isso foram posicionadas em base circular metálica (diâmetro de 41,5 mm; altura de 2 mm) com 3 esferas equidistantes de 3,2 mm de diâmetro, com face de tração voltada para baixo (ISO 6872). O cálculo da resistência à flexão foi realizado pelo modelo matemático de Hsueh et al. através das equações abaixo.

$$\sigma_1 = \frac{-E_1(z - z^*)P}{8\pi(1 - \nu_1)D^*} \left\{ 1 + 2 \ln\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \left[ 1 - \frac{c^2}{2a^2} \right] \frac{a^2}{R^2} \right\}$$

Sendo  $\sigma_1$  válida para  $(0 \leq z \leq t_1$  e  $r \leq c)$ .

$$\sigma_2 = \frac{-E_2(z-z^*)P}{8\pi(1-\nu_2)D^*} \left\{ 1 + 2 \ln\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left[ 1 - \frac{c^2}{2a^2} \right] \frac{a^2}{R^2} \right\}$$

Sendo  $\sigma_2$  válida para ( $t_1 \leq z \leq t_1+t_2$  e  $r \leq c$ ).

P: representa a força máxima de fratura

a: raio do círculo formado entre as esferas de suporte

c: raio do pistão

R: raio da amostra

r: distância do eixo x do centro do disco

z: posicionamento da interface no eixo y.

#### 4.11.2 Análise fractográfica

Para determinação das características das fraturas foi utilizado estereomicroscópio (*Discovery V20*, CarlZeiss, Jena, Thuringia, Alemanha). As amostras das vitrocerâmicas experimentais mais representativas foram submetidas ao MEV (Quinn, Quinn, 2010).

#### 4.11.3 Determinação do módulo de elasticidade

Foram confeccionadas 3 barras por grupo com dimensões 5x10x40 mm e submetidas à técnica de excitação por impulso (*Sonelastic – ATCP*), a qual é baseada nas frequências de vibrações naturais para cada concentração estequiométrica. Diante de um leve impacto mecânico, a vitrocerâmica

experimental emite um som de acordo com suas dimensões, massa e propriedades elásticas. A resposta acústica permite determinar o módulo elástico através dos picos de som.

#### **4.12 Análise estatística**

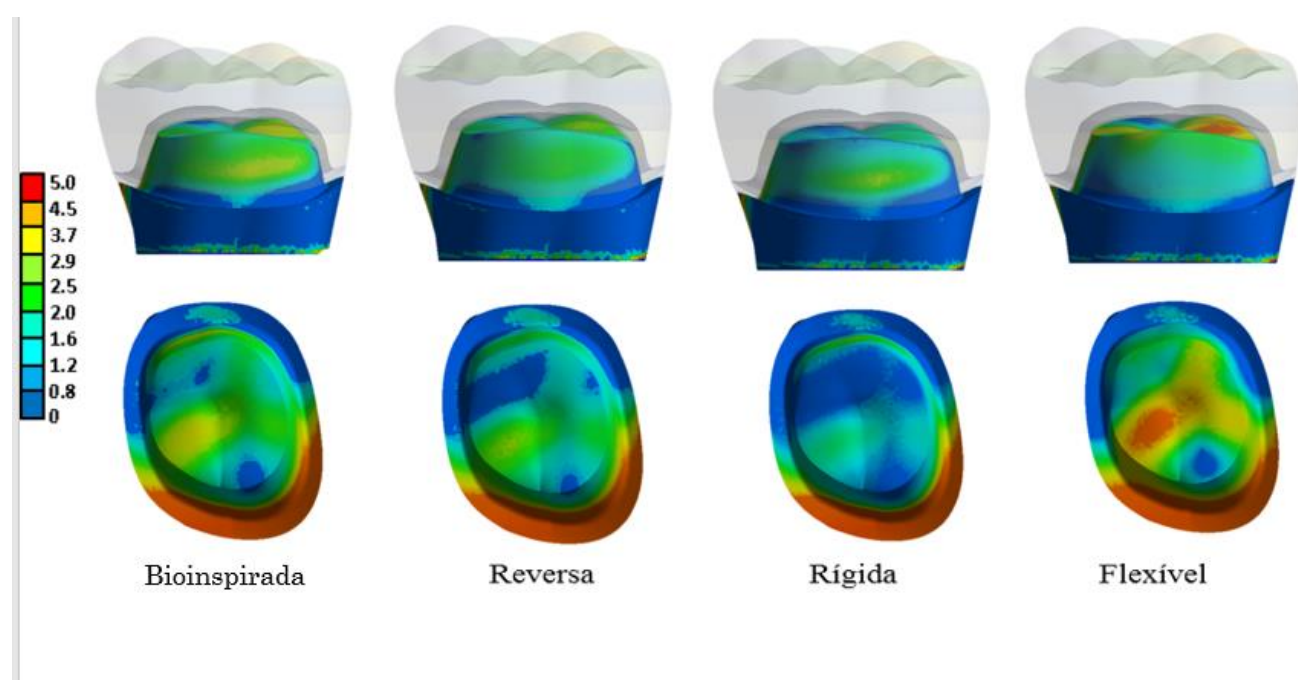
Os dados referentes aos testes mecânicos e de densidade foram submetidos à Anova 1 fator ( $p < 0,05$ ) e Tukey, quando houve diferença estatística.

## 5 RESULTADO

### 5.1 Análise em elementos finitos (AEF)

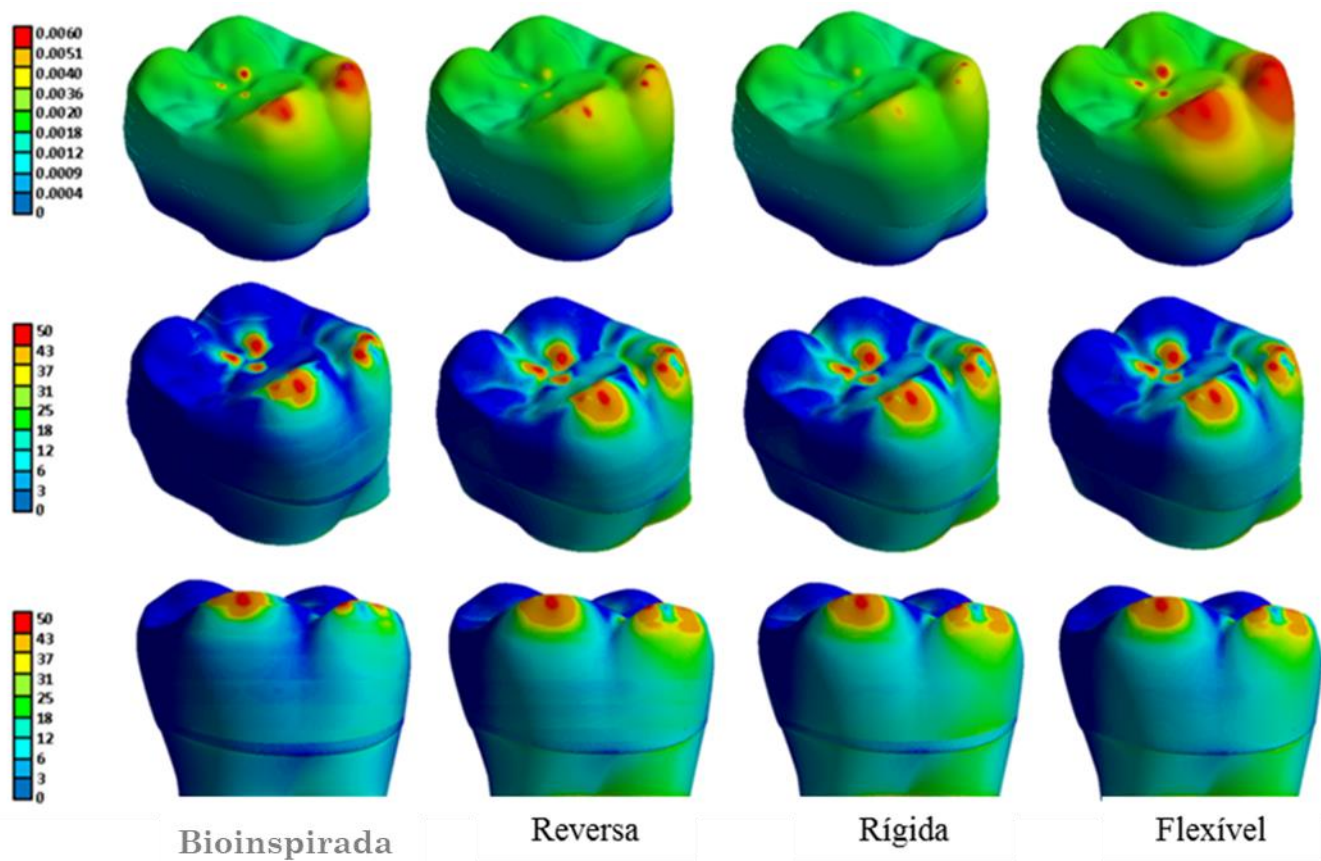
Os gráficos colorimétricos representam a tensão máxima principal no remanescente dentário (Figura 11) e na coroa (Figura 13). Na figure 12 observa-se a distribuição de tensões por deslocamento e Von-Misses na face oclusal das coroas.

Figura 11 – Vista vestibular e oclusal da concentração de tensão no remanescente dental



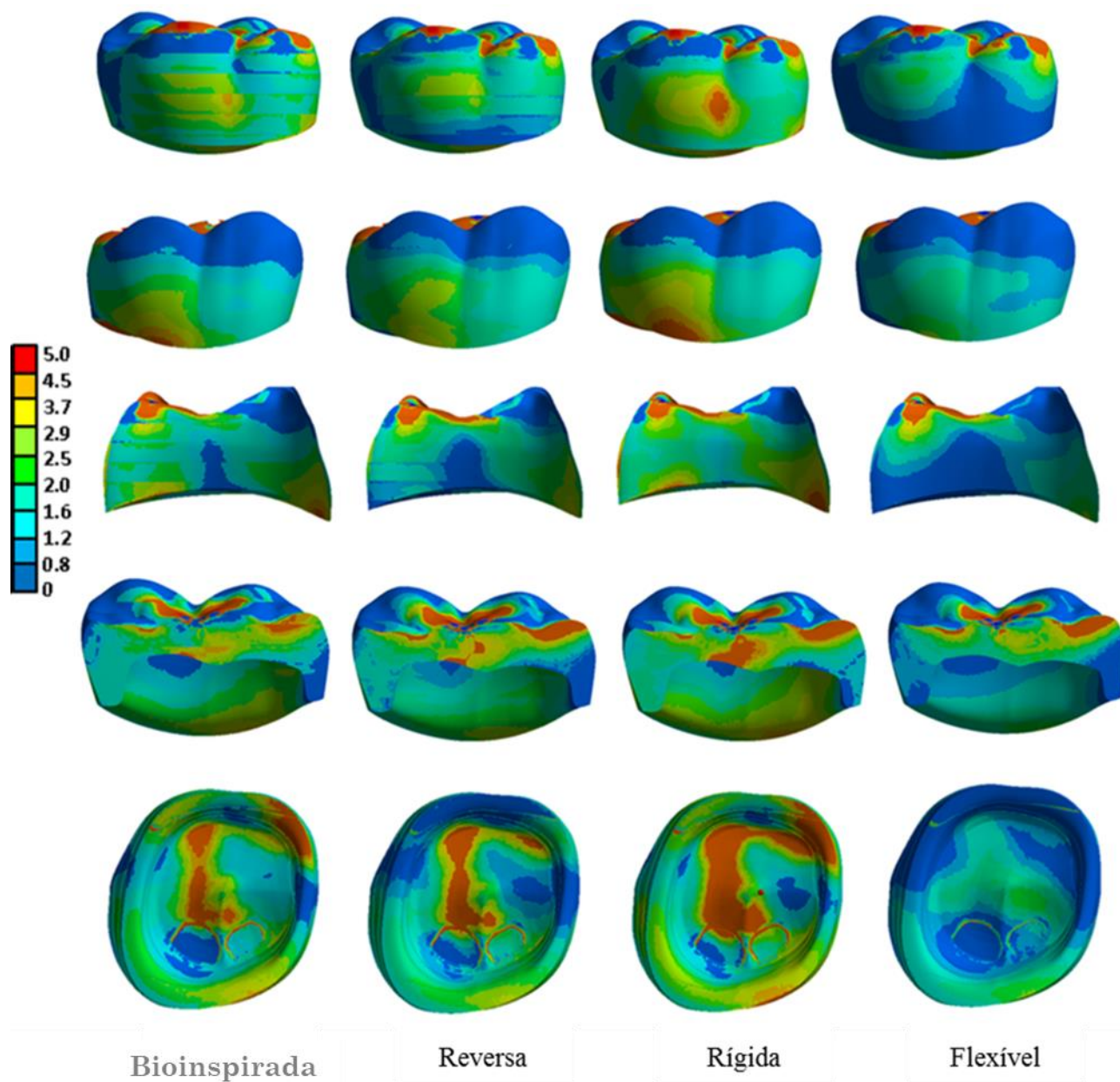
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 - Distribuição de tensão nas coroas através de deslocamento e Von-Mises



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13 – Tensão máxima principal em vista vestibular, palatina e proximal das coroas



Legenda: Cortes sagitais e vista interna das coroas.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise da tensão máxima principal mostra que as coroas com disposição gradativa das camadas apresentaram resultados intermediários entre a coroa rígida e a flexível, porém a coroa bioinspirada apresentou melhor padrão de distribuição de tensão de tração em sua estrutura, com menor concentração de tensão no remanescente dental do que a coroa flexível. A coroa flexível apresenta maior pico de tensão durante o deslocamento, seguido pelo grupo da coroa bioinspirada, reversa e rígida. Já para a análise de Von-Mises a distribuição de tensão foi similar em todos os grupos.

## **5.2 Preparação das vitrocerâmicas experimentais**

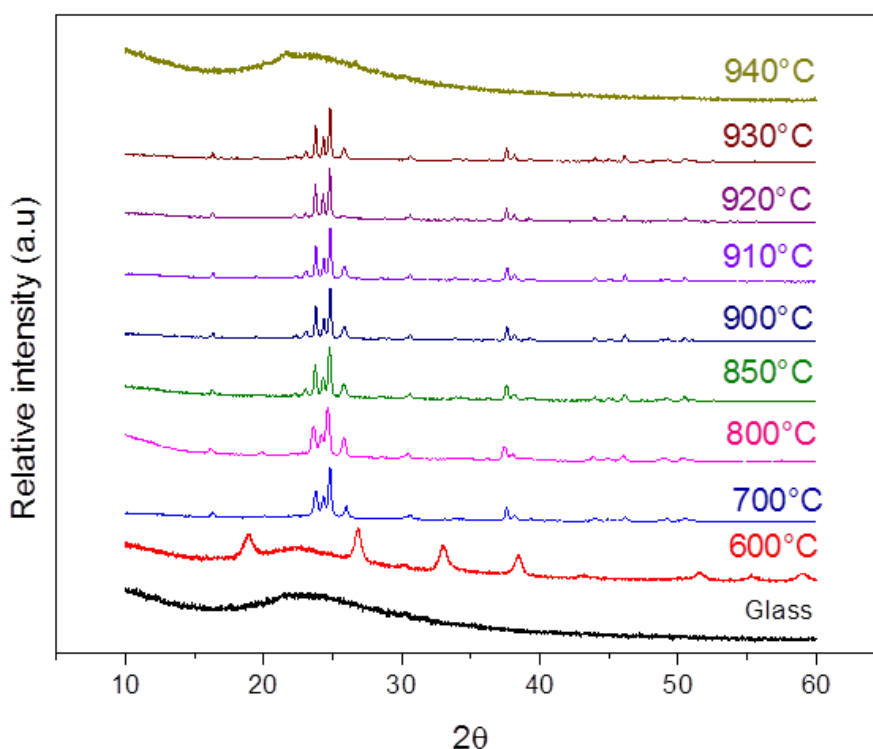
### **5.2.1 Caracterização do vidro e das vitrocerâmicas experimentais**

#### **5.2.1.1 Difração de raios-x**

A análise de difração de raios-X foi utilizada em 3 momentos na pesquisa para os 3 tipos de vitrocerâmicas experimentais desenvolvidas: 1) análise das fritas obtidas pelo método fusão/resfriamento. Nesse momento obteve-se um vidro amorfo, sem picos cristalinos, representado na Figuras 14, 15 e 16 na linha *glass*; 2) análise do pó obtido pela moagem das fritas e submetidos em temperaturas sequenciadas. Nessa etapa observaram-se picos cristalinos que caracterizam a formação de diferentes fases conforme a temperatura submetida (Figura 14, 15,16); 3) análise dos discos cerâmicos após sinterização otimizada. Esse foi o padrão obtido para as vitrocerâmicas experimentais, comprovando a formação de metassilicato de lítio, dissilicato de lítio e quartzo em todos os grupos (Figura 17,18,19).

Esse ensaio basicamente permitiu observar a evolução do material. A partir da formação de um vidro amorfo, foi possível transformá-lo em vitrocerâmica por meio do tratamento térmico, com temperatura e tempo otimizados. Os grupos YTZP e SZ não apresentam picos referentes à zircônia, porque ela foi dissolvida durante o processo de fusão a 1400°C. A literatura relata que na YTZP há transformação de fase tetragonal para cúbica acima de 2340°C (Belo et al., 2013), porém essa referência é quando o óxido está puro, ao ser adicionado em um sistema múltiplo, a temperatura de mudança de fase tende a diminuir. Se a zircônia fosse adicionada em outro momento, após a moagem do vidro, por exemplo, seria possível observar os seus picos no difratograma das vitrocerâmicas experimentais.

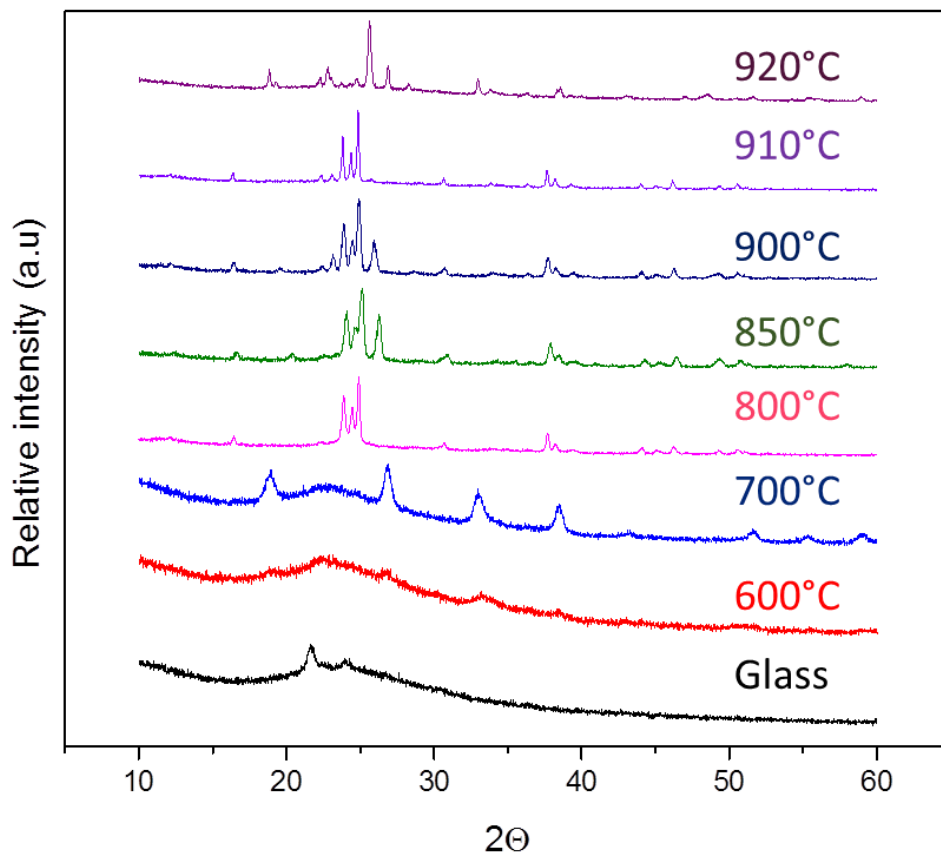
Figura 14 – Difratogramas do tratamento térmico realizado no grupo controle (DL), com tempo de 30 minutos em cada temperatura



Legenda: Os picos representam a cristalinidade obtida através do aumento da temperatura. Abaixo de 600°C não há presença de picos, o que significa que o material é amorfo (vidro). Na temperatura de 940° o material entrou no processo de fusão.

Fonte: Elaborado pelo autor.

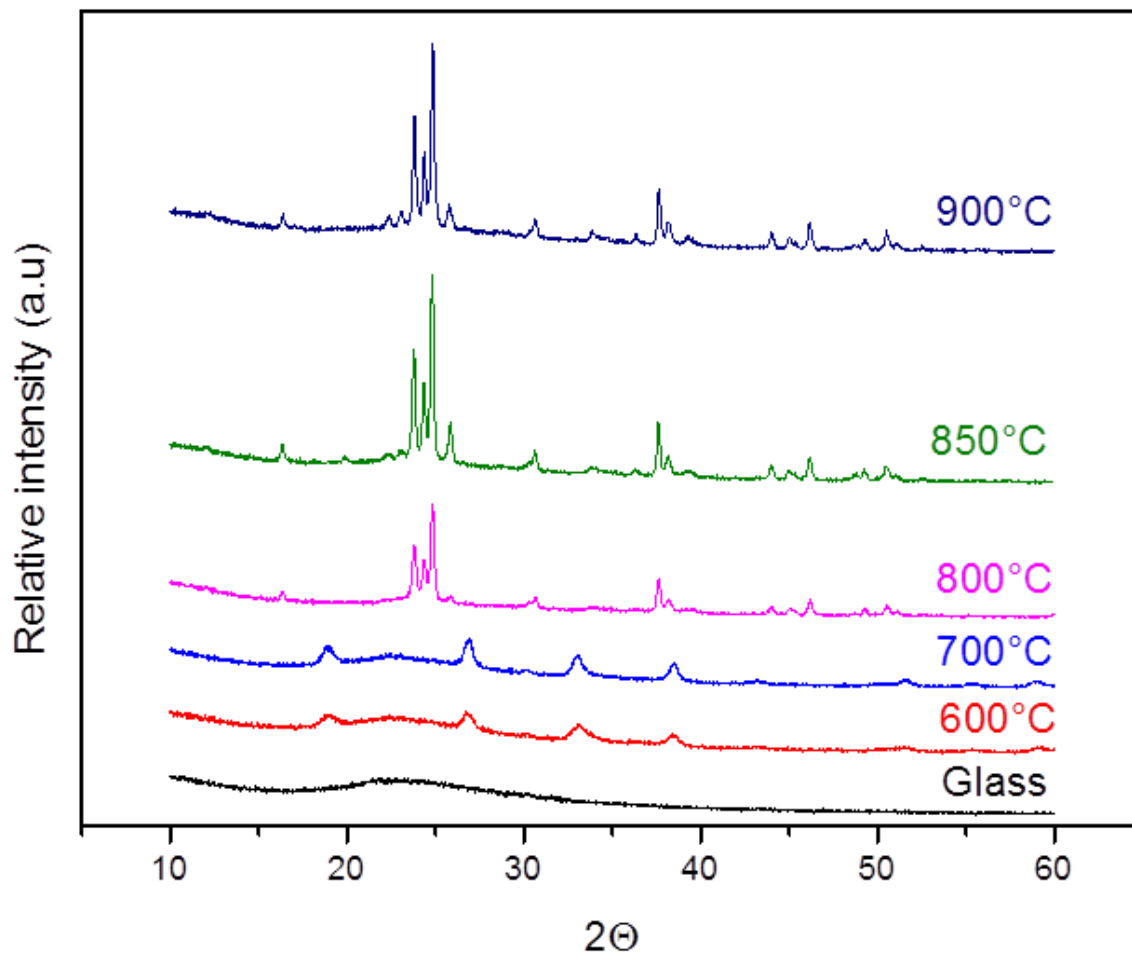
Figura 15 – Difrátogramas do tratamento térmico realizado no grupo YTZP, com tempo de 30 minutos em cada temperatura



Legenda: Os picos representam a cristalinidade obtida através do aumento da temperatura. Abaixo de 700°C não há presença de picos, o que significa que o material é amorfo (vidro). Na temperatura de 920° o padrão de picos foi e há formação de fase indesejadas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

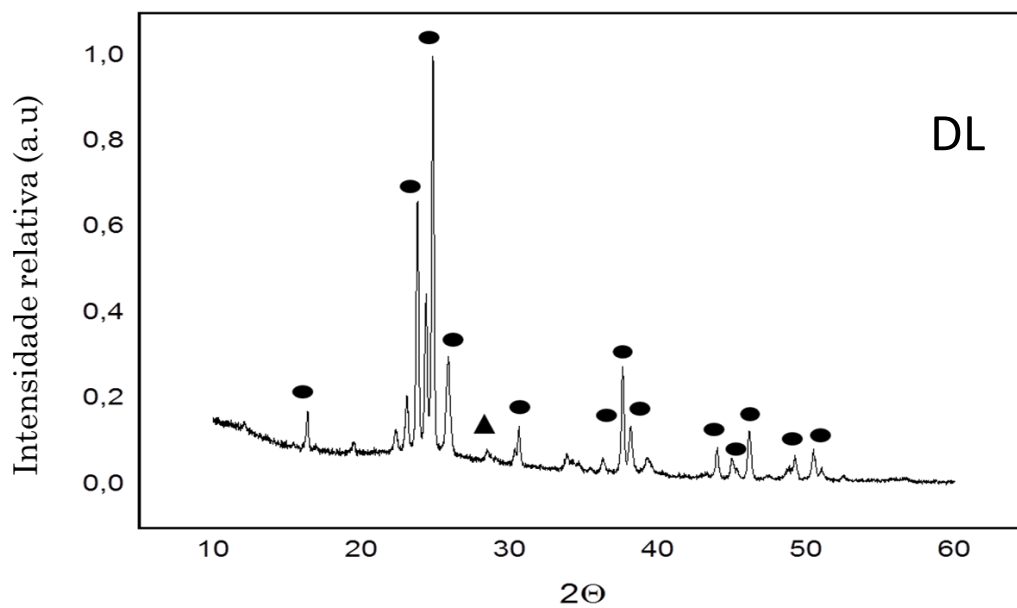
Figura 16 – Difrátogramas do tratamento térmico realizado no grupo SZ, com tempo de 30 minutos em cada temperatura



Legenda: Os picos representam a cristalinidade obtida através do aumento da temperatura. Abaixo de 600°C não há presença de picos, o que significa que o material é amorfo (vidro). Na temperatura de 900° o padrão de picos foi alterado e há formação de fase indesejadas.

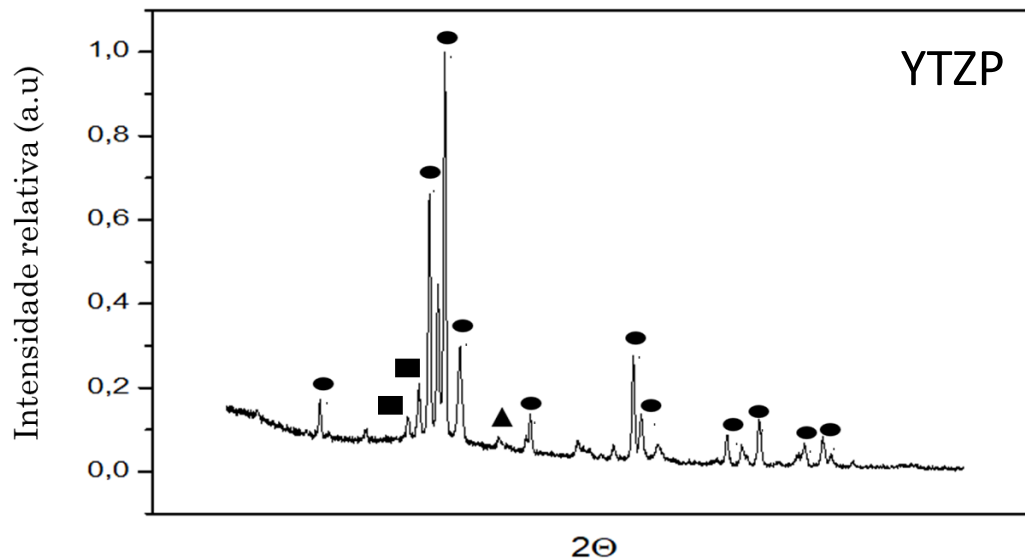
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Difratoograma da vitrocerâmica experimental a base de dissilicato de lítio, sinterizada a 910°C. (●)dissilicato de lítio (▲)quartzo e (■) fosfato de lítio



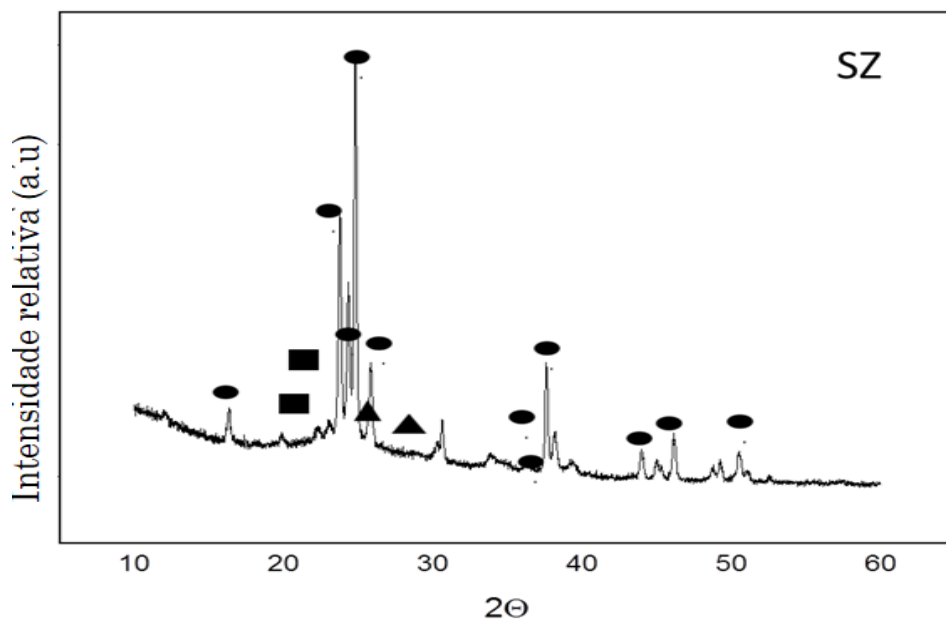
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 - Difratoograma da vitrocerâmica experimental reforçada com YTZP e sinterizada a 850°C. (●) dissilicato de lítio, (▲) quartzo e (■) fosfato de lítio



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Difratoograma da vitrocerâmica experimental reforçada por silicato de zircônio, sinterizada a 850°C. (●) dissilicato de lítio, (▲) quartzo e (■) fosfato de lítio

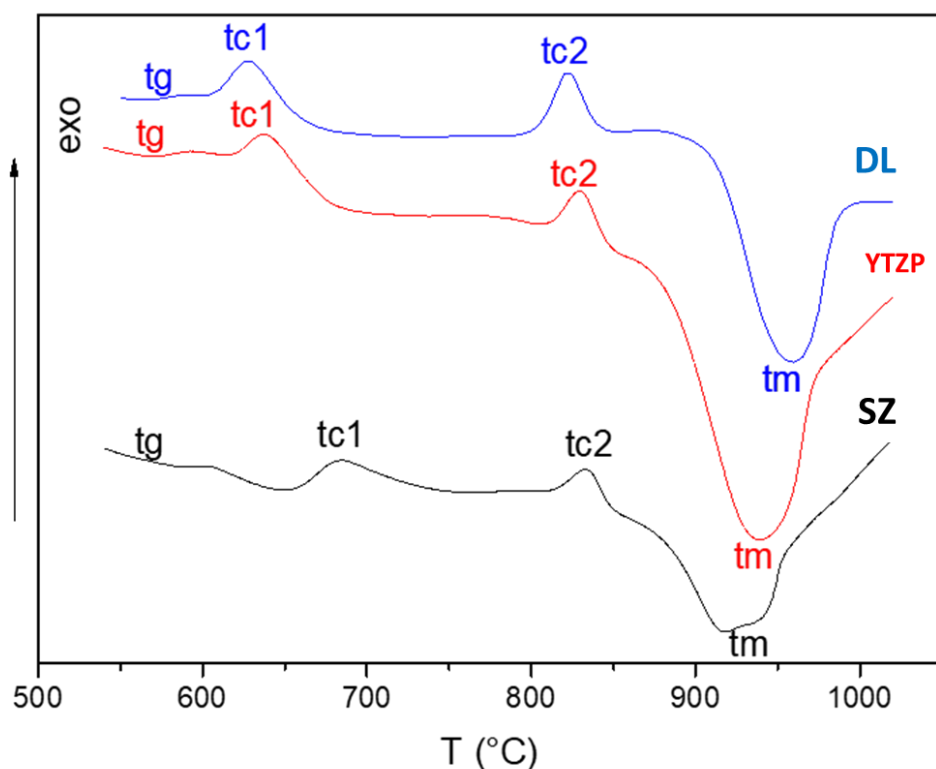


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.1.2 Análise térmica

O ensaio de DSC (Figura 20 e quadro 6) permitiu determinar os patamares para a sinterização das vitrocerâmicas experimentais (Figura 9 e 10), conhecer o comportamento do pico de cristalização em função das taxas de aquecimento (Figura 21), rendimento (Figura 22), energia de ativação (Figura 23), fração cristalizada (Figura 24) e tipo de mecanismo que ocorre no sistema cerâmico (Figura 25).

Figura 20 - Análise de calorimetria diferencial de varredura dos grupos DL, YTZP e SZ



Legenda: Os picos caracterizam as temperaturas de transformação química da vitrocerâmica, onde Tg é a transição vítrea, Tc<sub>1</sub> ocorre formação de metassilicato de lítio, Tc<sub>2</sub> ocorre formação de dissilicato de lítio e Tm é a temperatura de fusão.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 6 – Valores dos fenômenos de Tg, Tc1, Tc2 e Tm dos grupos DL, YTZP e SZ

Vitrocerâmicas Experimentais	Tg °C	Tc1 °C	Tc2 °C	Tm °C
DL	550	635	830	960
YTZP	550	640	845	945
SZ	550	685	846	935

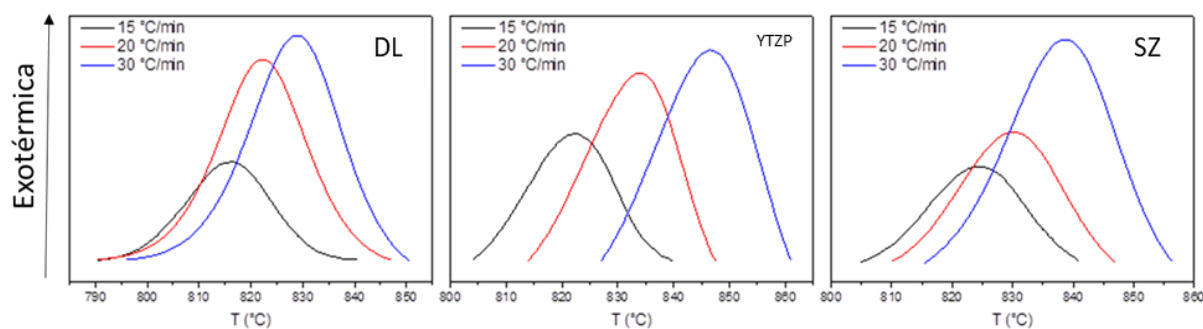
Todos os grupos estudados, a densificação ocorreu por fase líquida, ou seja, no início (*on set*) do processo de amolecimento do fenômeno de fusão. Isso favorece a sinterização, o aumento do número de cristais e o aumento da resistência mecânica. A Tc1 dos grupos DL (635°C) e YTZP (640°C) são próximas, já em Tc2 (DL: 830°C; YTZP: 845°C) e Tm (DL:960°C; YTZP: 945°C) há diferença de aproximadamente 15°. A adição de YTZP diminui os valores de Tc2 e Tm. Já a adição de SZ, aumentou a Tc1 (685°C) e diminuiu a Tm (935°C). O grupo SZ apresentou maior dificuldade para densificar, porque a distância de tC2 para início da Tm é menor. A Tm acontece muito próxima da TC2. Esse fenômeno deixa a densificação deficitária.

A Figura 21 mostra o deslocamento dos picos de cristalização em função da taxa de aquecimento utilizada no ensaio de DSC. O grupo DL teve pico de cristalização com taxa de 15°C min em 815°C, com início (*on set*) em 790°C e final (*off set*) em 840°C. Para a taxa de 20°C/min o pico de cristalização foi deslocado para 823°C com início em 790°C e término em 848°C. Já para a taxa de 30°C/min, o pico de cristalização foi novamente deslocado para a temperatura de 830°C, com início em 795°C e término em 850°C.

Para o grupo YTZP, o pico de cristalização com taxa de aquecimento de 15°C/min foi de 822°C (*on set*: 790°C/ *off set*: 840°C). Para a taxa de 20°C/min foi de 835°C (*on set*: 813°C/ *off set*: 848°C. Para a taxa de 30°C/min foi de 848°C (*on set*: 827°C/ *off set*: 860°C). Para o grupo SZ com taxa de aquecimento de

15°C/min, o pico de cristalização foi de 825°C (*on set*: 805°C/ *off set*: 840°C). Para a taxa de 20°C/min o pico foi de 830°C (*on set*: 810°C/ *off set*: 847°C). Para a taxa de 30°C/min, o pico de cristalização foi de 840°C (*on set*: 815°C / *off set*: 855°C).

Figura 21 - Pico de cristalização das vitrocerâmicas, grupos DL, YTZP, SZ em função das taxas de aquecimento: 15, 20 e 30°C/min obtidos pelo ensaio de análise de calorimetria diferencial



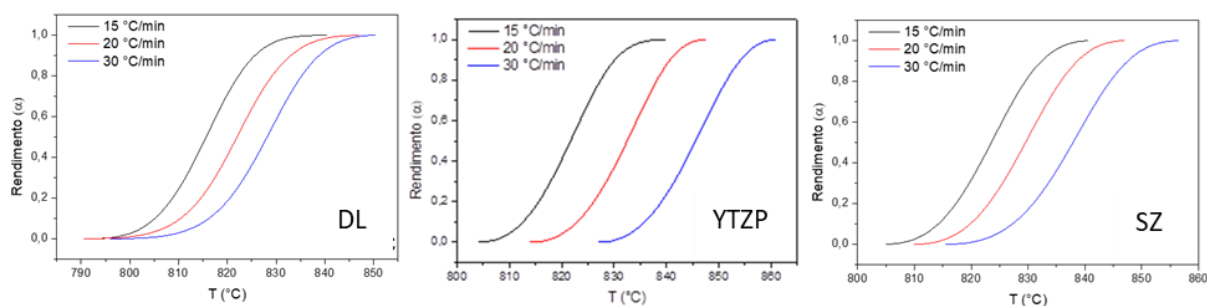
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o grupo DL teve pico de cristalização com menor deslocamento em função da taxa de aquecimento, em comparação com o grupo YTZP. Já a vitrocerâmica experimental SZ teve comportamento intermediário. Como base na integração desses picos exotérmicos, foi aplicada a equação abaixo para calcular o rendimento de cristalização em função da temperatura (Figura 22) e os valores de início, pico e final da reação de cristalização estão representados no quadro 7.

$$X_t = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_{\text{total}}} = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH}{dT}\right) dT}$$

$T_0$ : *on set*;  $T$ : pico de cristalização;  $T_\infty$ : *off set*;  $dH$ : calor liberado;  $dT$ : intervalo de tempo.

Figura 22 – Rendimento das vitrocerâmicas, grupos DL, YTZP e SZ em relação às taxas de aquecimento de 15°C/min, 20°C/min e 30°C/min



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 7 - Valores de início, pico e final da reação de cristalização das vitrocerâmicas, grupos DL, YTZP e SZ

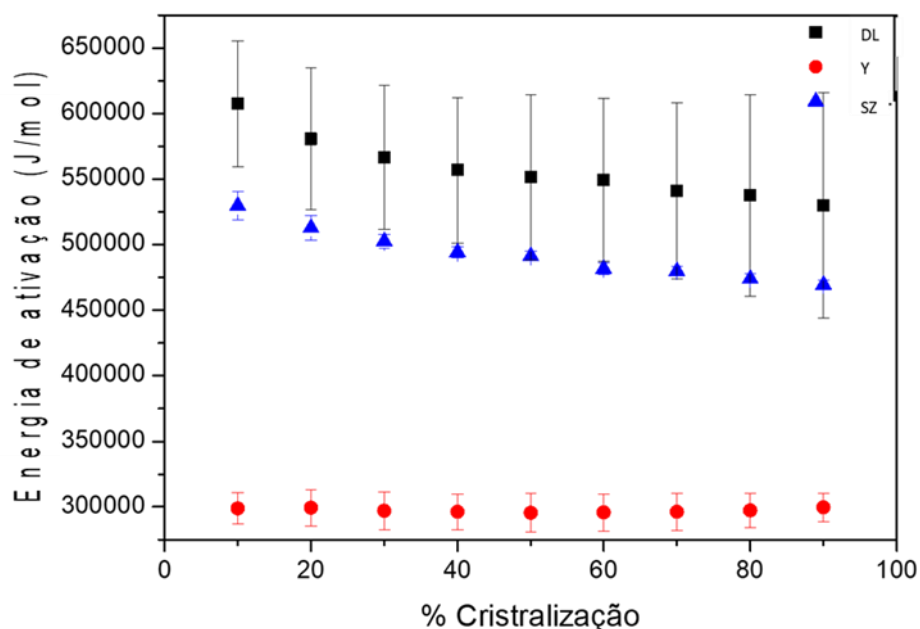
Vitrocêramicas Experimentais	Taxa de Aquecimento °C/min	Início (On set) °C	Ponto Máximo (Maximum point) °C	Final (Off set) °C
DL	15	790	816	840
DL	20	790	821	848
DL	30	795	829	851
YTZP	15	804	822	840
YTZP	20	814	835	847
YTZP	30	826	847	861
SZ	15	805	825	841
SZ	20	810	830	846
SZ	30	815	839	857

Com base nos picos de rendimentos foi aplicado o método de Friedman (logaritmo da equação abaixo) para determinar a energia de ativação em função da cristalização (Figura 23).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} f(\alpha)$$

$d\alpha$ : fração de conversão;  $dT$ : tempo;  $A$ : área do pico de cristalização;  $\beta$ : taxa de aquecimento;  $e$ : constante de Neper;  $E_a$ : energia necessária para o movimento das cadeias poliméricas;  $R$ : constante do gás;  $T$ : temperatura absoluta;  $f(\alpha)$ : modelo da reação.

Figura 23 - Energia de ativação necessária para que ocorra o fenômeno da cristalização em função da fração cristalizada



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o grupo YTZP apresentou o menor valor de energia de ativação sendo praticamente constante durante todo o processo de cristalização. A vitrocerâmica experimental DL apresentou a maior energia de ativação, sendo que para menores frações esta energia era maior (600 J/mol) e foi reduzindo gradativamente até 550 J/mol. A vitrocerâmica experimental SZ apresentou o mesmo comportamento da vitrocerâmica experimental DL, porém com energia de ativação mais baixa em torno de 525 J/mol e finalizando com 470 J/mol. Esses resultados indicam que a adição de YTZP teve menor barreira energética para se cristalizar, sendo essa barreira constante durante todo o processo quando comparado com a vitrocerâmica experimental sem adição de zircônia. Isso mostra que a YTZP atua como catalisador para a reação de cristalização do dissilicato de lítio.

O grupo SZ apresentou um comportamento intermediário porque a zircônia estava ligada com a sílica, uma vez que foi utilizado um precursor de silicato de zircônia. Para formar um núcleo de zircônia é necessário que primeiramente haja a quebra da ligação de  $\text{SiZrO}_4$ , para então formar  $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$ , que pode catalisar esta reação e por conseqüência reduzir a energia de ativação.

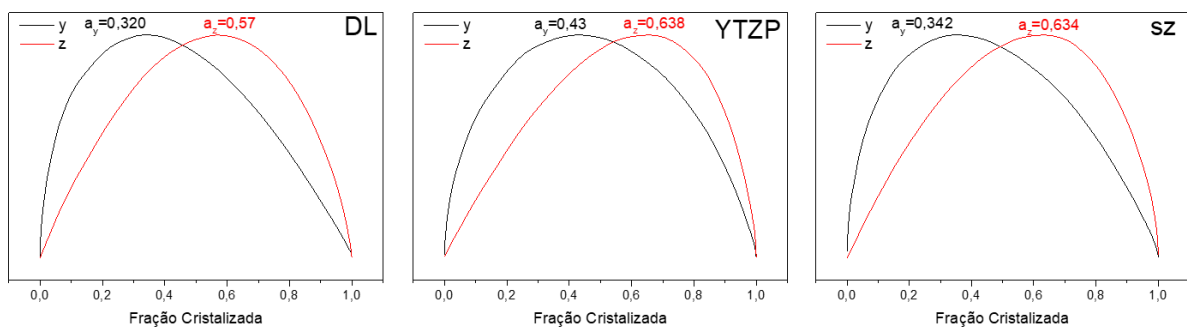
Utilizando os valores da energia de ativação ( $E_a$ ) e área do pico de cristalização ( $A$ ) nas equações abaixo, foi possível determinar  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$  apresentados na figura 24, que representa o tipo de mecanismo. O ajuste dessas equações representadas nos gráficos da figura 25 determinam as constantes cinéticas dos materiais cerâmicos (Figura 25 e quadro 8). O diagrama de modelos cinéticos (Menezes et al., 2019) representado na figura 26 e quadro 9 foi utilizado para interpretar os resultados obtidos de  $a_z$  e  $a_y$ , onde observa-se que os grupos DL apresentam modelo de reação mais complexo denominado autocatalítico. Nesse mecanismo várias reações químicas ocorrem e os produtos formados funcionam como catalisador da reação. Já os grupos YTZP e SZ apresentam mecanismo do tipo nucleação e crescimento, ou seja, um único agente nucleante

é capaz de iniciar o processo de crescimento dos grãos. A adição de qualquer tipo de zircônia muda o mecanismo de reação das vitrocerâmicas.

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\theta_t} = Af(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \beta e^{E_a/RT}$$

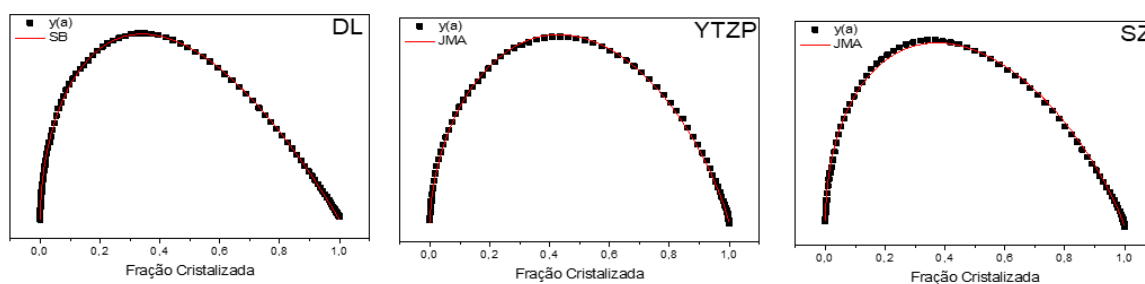
$$z(\alpha) = y(\alpha) \int \frac{e^{-E_a/RT}}{\beta} dT$$

Figura 24 – Mecanismos de reação das vitrocerâmicas, grupos DL, YTZP e SZ em função das equações que determinam y e z



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25 – Determinação das constantes cinéticas das vitrocerâmicas, grupos DL, YTZP e SZ. Onde SB representa reação autocatalítica e JMA representa reação de nucleação e crescimento



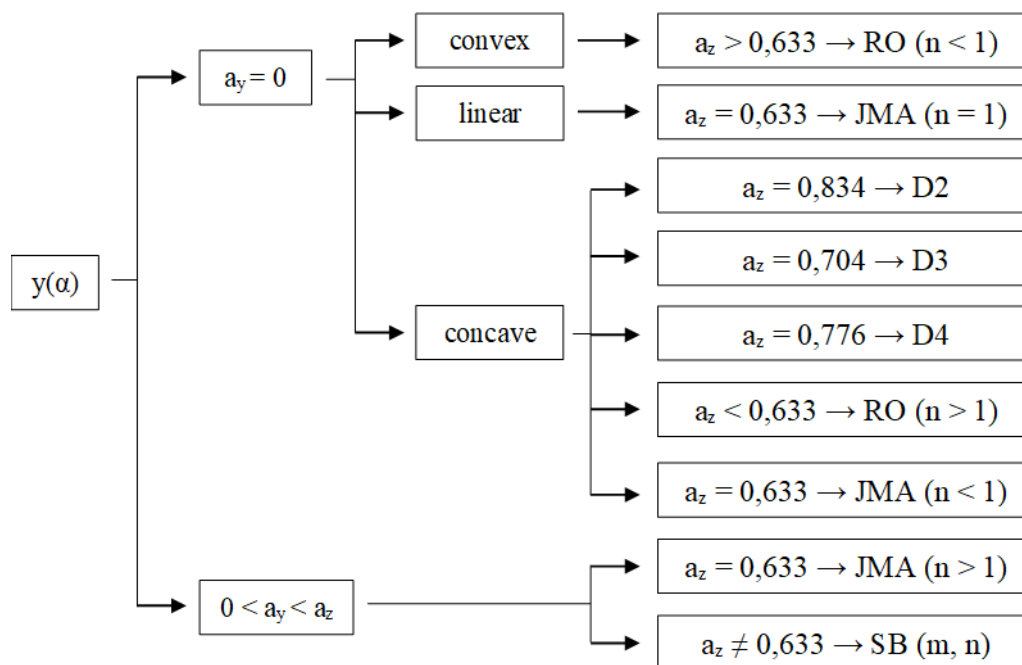
Fonte: Elaborado pelo autor.

Quadro 8 – Mecanismos de reação encontrados a partir do coeficiente das equações dos processos auto-catalíticos e nucleação/crescimento

Vitrocerâmica Experimental	Mecanismo	Coefficiente da equação	Energia de Ativação Média J/mol
DL	Autocatalítico	$m=0,51$ $n= 1$	$558 \pm 24$
YTZP	Nucleação e crescimento	$n = 2,3$	$297 \pm 15$
SZ	Nucleação e crescimento	$n = 1,9$	$493 \pm 19$

Legenda: Onde  $m$  é coeficiente da equação dos processos auto-catalíticos e  $n$  é o coeficiente da equação do mecanismo. O valor de  $n = 1$  representa grãos agulhados,  $1 < n < 2$  representa grãos em formato de placas e  $n \geq 3$  representa grãos arredondados

Figura 26 – Diagrama esquemático dos modelos cinéticos usando as funções de  $y(\alpha)$  e  $z(\alpha)$



Fonte: Menezes et al. (2019).

Quadro 9 – Equações para  $f(\alpha)$  em função do mecanismo cinético da reação

Mecanismo	Símbolo	$f(\alpha)$
Šesták e Berggren (autocatalítico, mecanismo geral)	SB (m, n)	$\alpha^m (1-\alpha)^n$
Johnson-Mehl-Avrami (nucleação e crescimento)	JMA ( $n^*=0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4$ )	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$
Ordem da Reação	RO (n)	$(1-\alpha)^n$
Controlado pela fronteira da fase	$R_n$ (n=2: contração de área, n=3: contração de volume)	$n(1-\alpha)^{1-1/n}$
Ordem Zero (Equação Polany-Winger)	R1	1
Difusão em uma dimensão	D1	$1/2\alpha$
Difusão em duas dimensões (Eq. Valensi)	D2	$-(1/\ln(1-\alpha))$
Difusão em três dimensões (Eq. Jander)	D3	$3(1-\alpha)^{2/3} / (2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$
Difusão em três dimensões (Eq. Ginstling-Brounshtein)	D4	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1])$
Prout-Tomkins	PT	$\alpha(1-\alpha)$
Lei da Potência	Pz	$z\alpha^{[1-(1/z)]}$

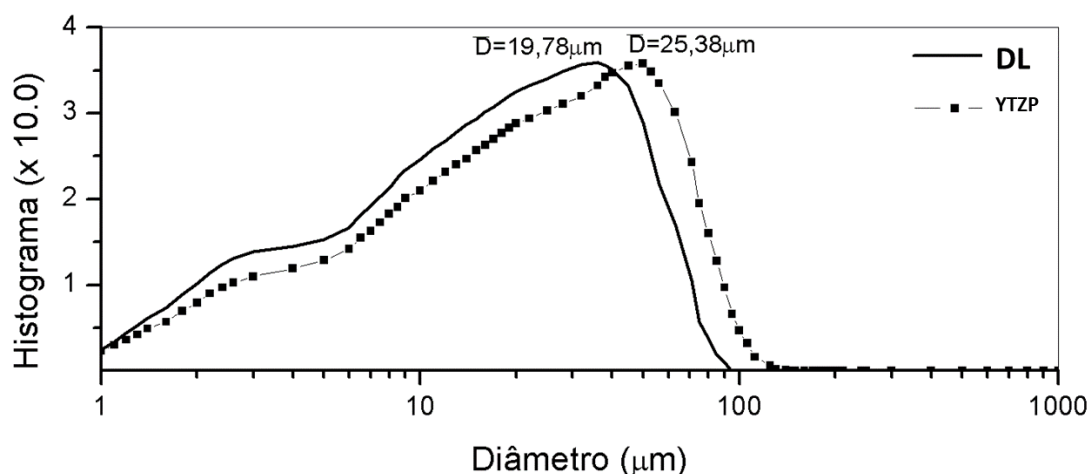
Legenda: O valor de n é um número inteiro quando a velocidade de crescimento do núcleo é proporcional à área da interface. O valor de n não é um número inteiro quando a velocidade de crescimento é controlada pela difusão do núcleo.

Fonte: Menezes et al. (2019)

### 5.2.1.3 Distribuição Granulométrica

A Figura 27 mostra a curva de distribuição do tamanho das partículas e o pico médio encontrados para as vitrocerâmicas dos grupos DL ( $D=19,78\mu\text{m}$ ) e YTZP ( $D=25,38\mu\text{m}$ ). Observa-se que a adição de YTZP não alterou o tamanho das partículas.

Figura 27 - Distribuição granulométrica das vitrocerâmicas dos grupos DL e YTZP



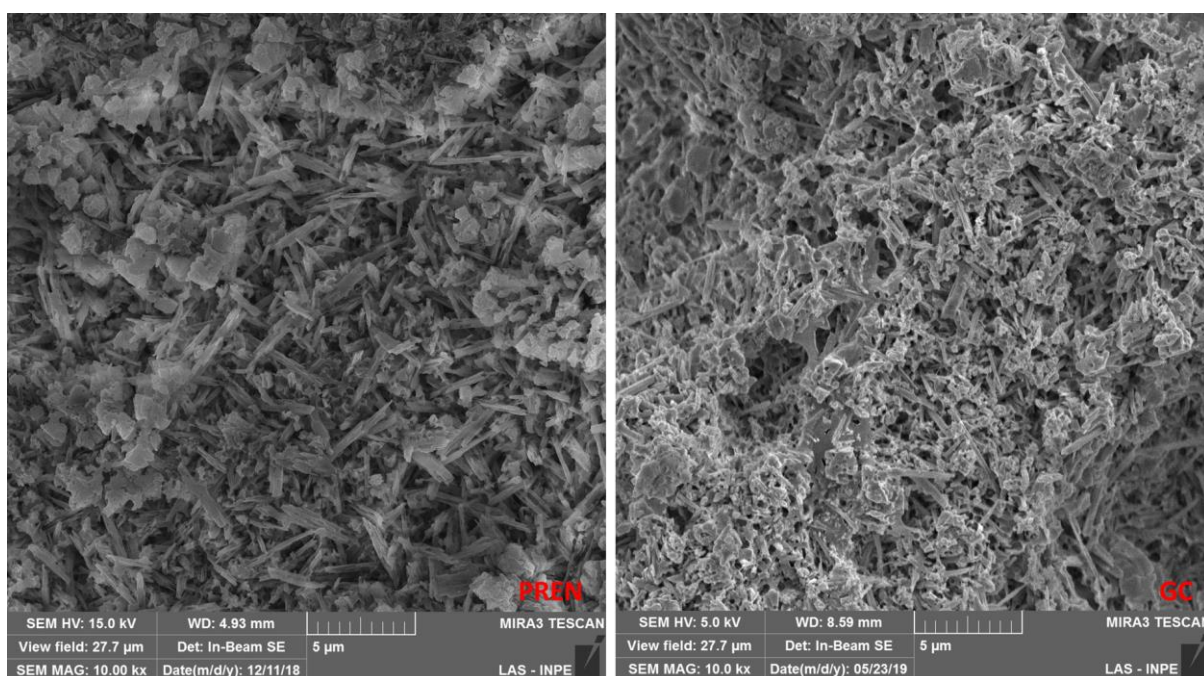
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3 Caracterização das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio produzidas por *gel casting* e prensagem

A Figura 28 representa as imagens obtidas por FEG em aumento de 10.000 vezes das vitrocerâmicas experimentais sinterização por 3 horas. É possível observar o formato heterogêneo da vitrocerâmica obtida pelas duas técnicas.

Observa-se prioritariamente a presença de cristais agulhados em ambas as técnicas, porém o grupo processado por *gel casting* apresentou também cristais em formato de placas e poros interconectados.

Figura 28 - Ao lado esquerdo (PREN) está a microestrutura da vitrocerâmica experimental obtida por prensagem e do lado direito (GC) está a vitrocerâmica experimental obtida por *gel casting*

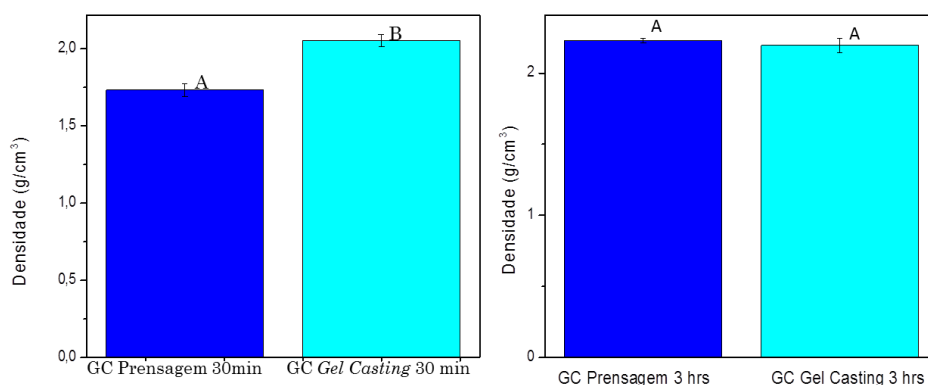


Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 29 e 30 representam os resultados obtidos no ensaio de densidade e porosidade, respectivamente. O ensaio foi realizado com as vitrocerâmicas experimentais do grupo DL, processadas por prensagem e *gel casting*, sinterizadas em temperatura ótima por 30 minutos e por 3 horas. Foi utilizado teste estatístico de anova 1 fator e tukey. Houve diferença estatisticamente significante em relação à: 1) a densidade por 30 minutos do grupo

por *gel casting* foi superior que a do grupo por prensagem; 2) a porosidade do grupo *gel casting* por 3 horas foi superior ao grupo por prensagem; 3) as densidades de ambos os grupos foram superiores quando as vitrocerâmicas experimentais foram sinterizadas por 3 horas em relação a 30 minutos; 4) as porosidades de ambos os grupos foram inferiores quando as vitrocerâmica experimentais foram sinterizadas por 3 horas em relação a 30 minutos.

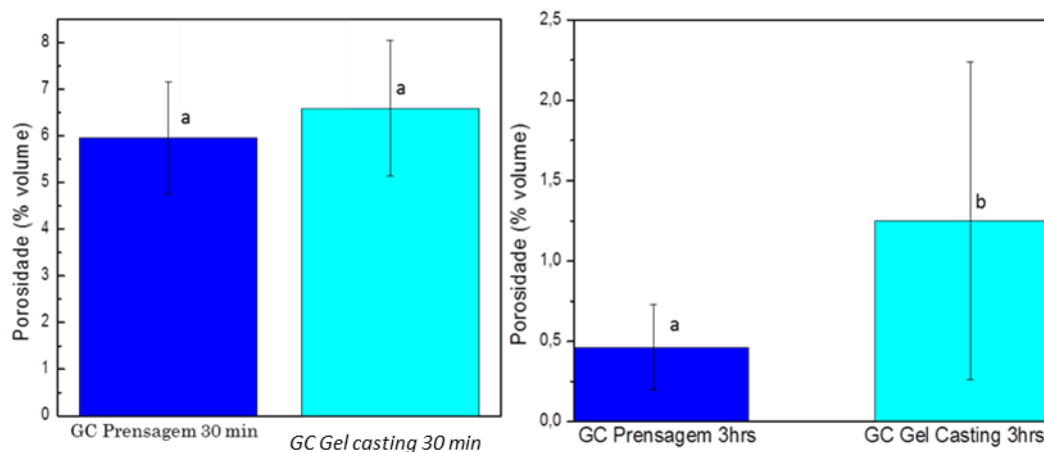
Figura 29 – Valores médios de densidade obtidos pela equação 1



Legenda: Do lado esquerdo, o gráfico representa as vitrocerâmicas experimentais de DL (grupo controle – GC), processadas pela técnica da prensagem com sinterização por 30 minutos; Do lado direito, o gráfico representa a vitrocerâmica experimental DL (grupo controle GC) processadas por *gel casting* com sinterização por 3 horas. Dentro de cada gráfico, letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa. Letras iguais demonstram similaridade estatística.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 - Porosidade obtidos pela equação 1



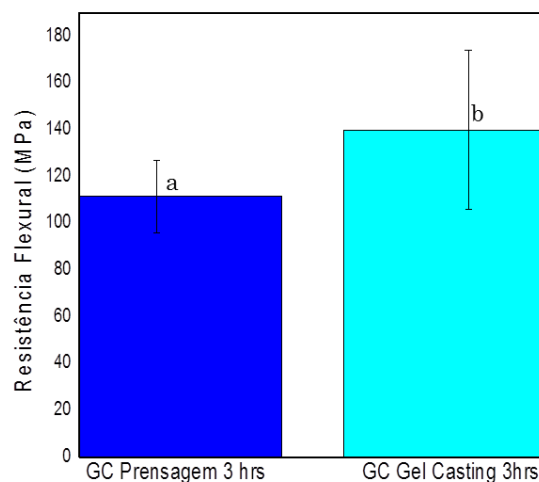
Legenda: Do lado esquerdo, o gráfico representa as vitrocerâmicas experimentais de DL (grupo controle – GC), processadas pela técnica da prensagem com sinterização por 30 minutos; Do lado direito, o gráfico representa as vitrocerâmicas experimentais DL (grupo controle GC) processadas por *gel casting* com sinterização por 3 horas. Dentro de cada gráfico, letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa. Letras iguais demonstram similaridade estatística.

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.4 Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio produzidas por *gel casting* e prensagem

As vitrocerâmicas experimentais do grupo DL foram processadas pela técnica de *gel casting* e prensagem. Foram sinterizadas em temperatura ótima por 3 horas e submetidas a ensaio de resistência flexural (Figura 30). Os resultados foram submetidos a testes de Anova 1 fator e Tukey. Houve diferença estatisticamente significante entre os grupos. A técnica de *gel casting* apresentou maior resistência flexural, em relação à técnica de prensagem.

Figura 31 – Representação dos valores médios de de resistência à flexão paras as vitrocerâmicas experimentais



Legenda: Letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

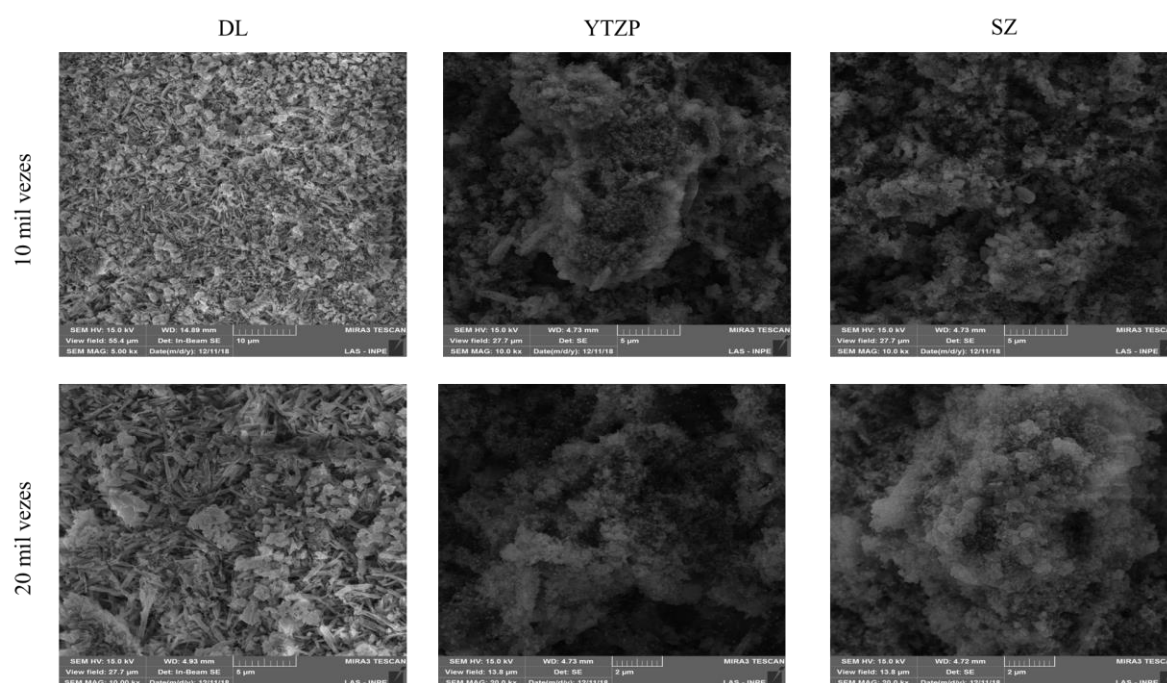
## 5.5 Caracterização das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, reforçada por YTZP e por SZ

### 5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das 3 vitrocerâmicas experimentais estão representadas na Figura 33. Observa-se predominância de cristais agulhados no grupo DL e cristais em formato de placas YTZP e SZ (Figuras 32 e 33), corroborando com os cálculos de mecanismo de reação calculados representados no quadro 8.

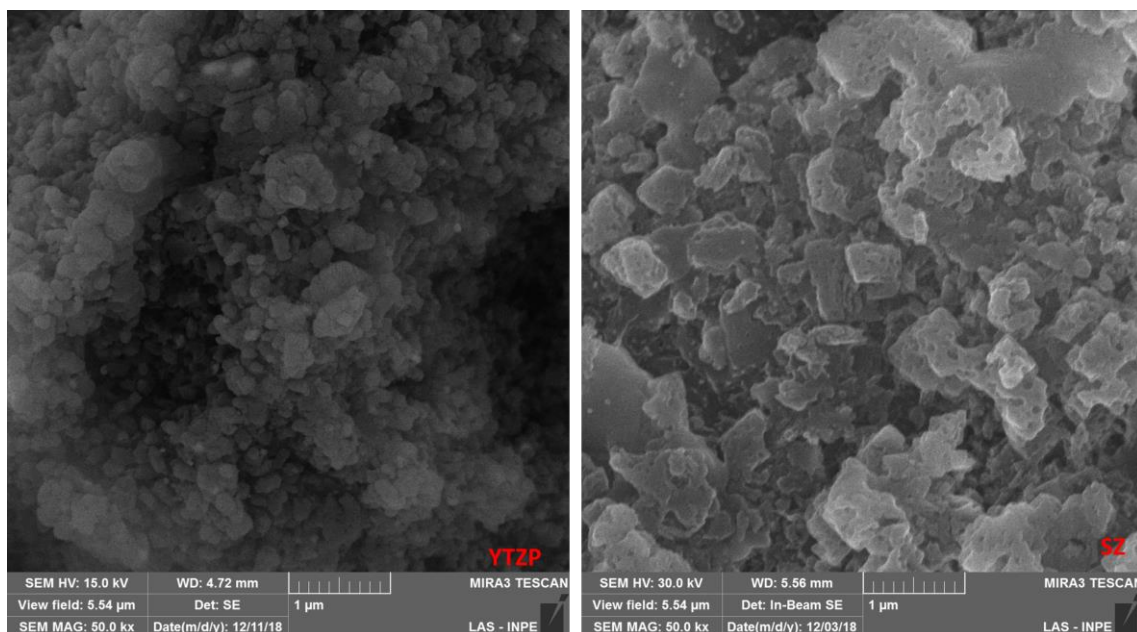
Já na figura 34 observa-se que apesar das diferenças na caracterizarem a gradação, observa-se que os cristais estão irregulares e não formaram agulha (característica do dissilicato de lítio quando sinterizado).

Figura 32 – Micrografias das vitrocerâmicas experimentais, grupos DL, YTZP e SZ sinterizados em temperatura ótima por 3 horas, em aumentos de 10 mil e 20 mil vezes



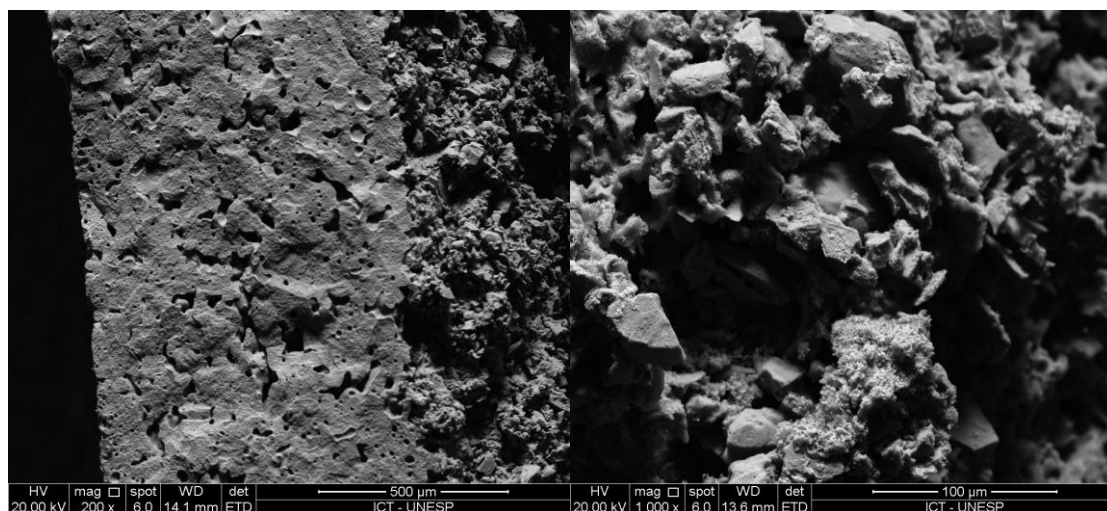
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 – Micrografias das vitrocerâmicas experimentais, grupos YTZP e SZ sinterizados em temperatura ótima por 3 horas, em aumentos de 50 mil vezes



Legenda: Os grãos em formato de esferas encontrados no grupo YTZP são partículas de vidro.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 – Micrografias das vitrocerâmicas experimentais gradadas do grupo DL em aumento de 200 e 1000 vezes, respectivamente, em temperatura ótima por 30 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.5.2 Densidade e porosidade

Os valores de densidade e porosidade das vitrocerâmicas experimentais densas e gradadas estão representados na tabela 1. A densidade foi similar em todos os grupos, já os grupos com reforço de YTZP apresentaram porosidade 10% maior do que os grupos a base de dissilicato de lítio. As médias de porosidade dos grupos de vitrocerâmicas gradadas resultaram em valores intermediários aos grupos densos.

Tabela 1 – Média e desvio padrão dos valores de densidade e porosidade para as vitrocerâmicas experimentais

<b>Grupos</b>	<b>Densidade Aparente</b> (Média/Desvio padrão) g/cm <sup>3</sup>	<b>Porosidade</b> (Média/Desvio padrão) %
DL-E	2,10 ± 0,053 <sup>a</sup>	0,98 ± 0,53 <sup>A</sup>
DL-D	2,12 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,77 ± 0,56 <sup>A</sup>
DL Grad	2,11 ± 0,043 <sup>a</sup>	0,87 ± 0,54 <sup>A</sup>
YTZP-E	2,06 ± 0,06 <sup>a</sup>	13,24 ± 1,62 <sup>B</sup>
YTZP-D	2,14 ± 0,076 <sup>a</sup>	7,62 ± 3,06 <sup>C</sup>
YTZP Grad	2,03 ± 0,08 <sup>a</sup>	11,68 ± 1,72 <sup>B</sup>

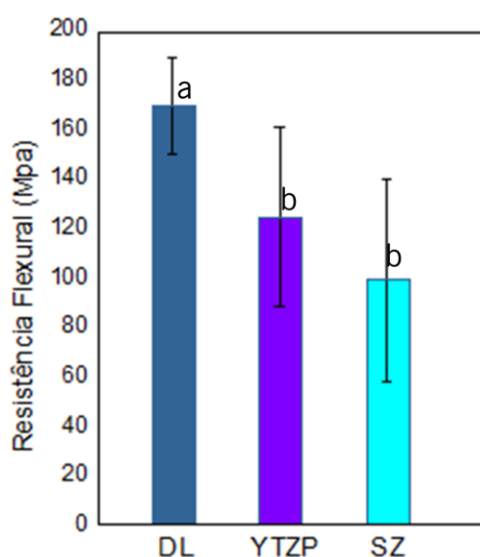
Legenda: Letras diferentes representam diferença estatisticamente significativa.

### 5.5.3 Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, reforçada por YTZP e SZ, densas e gradadas

### 5.5.3.1 Resistência à flexão biaxial

A Figura 36 mostra que a resistência à flexão do grupo DL ( $170 \pm 19$ ) foi superior aos grupos com adição de YTZP ( $125 \pm 36$ ) ou SL ( $100 \pm 41$ ).

Figura 36 – Valores de resistência à flexão biaxial das vitrocerâmicas experimentais, grupos DL, YTZP e SZ processados pela técnica da prensagem isostática, sinterizadas em temperatura ótima por 3 horas



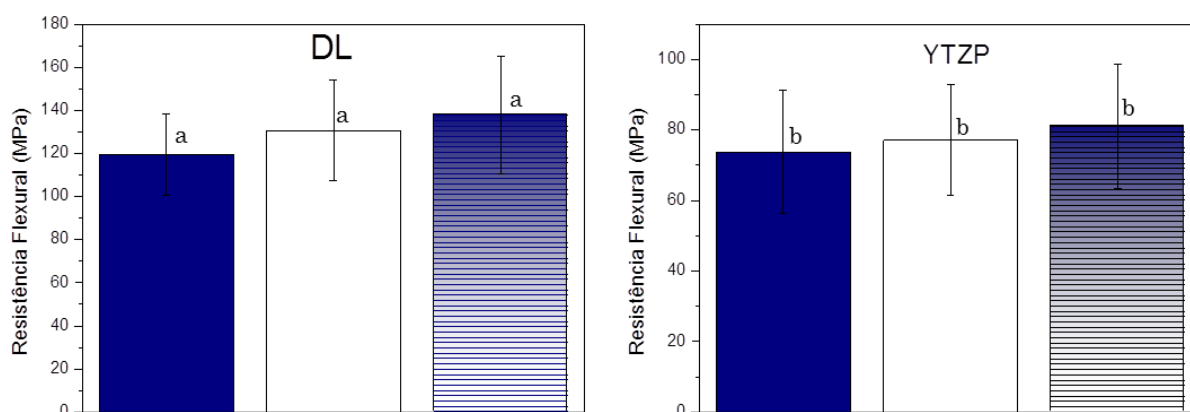
Legenda: Letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa. Letras iguais demonstram similaridade estatística.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 37 mostra que não houve diferença estatisticamente significativa nos grupos a base de dissilicato de lítio (DL-D:  $119,61 \pm 18,08$ ; DL-E:  $130,74 \pm 23,33$ ; DL-Grad:  $137,84 \pm 27,21$ ;  $p=0,10$ ) e nos grupos de YTZP (YTZP-D:  $73,73 \pm 17,47$ ; YTZP-E:  $77,07 \pm 15,68$ ; YTZP Grad  $81,13 \pm 17,43$ ;  $p=0,50$ ).

Já na comparação entre os grupos a base de dissilicato de lítio e YTZP houve diferença estatisticamente significativa entre eles. Os grupos DL apresentaram maior resistência à flexão do que os grupos YTZP.

Figura 37 – Gráficos mostrando os valores de resistência flexural para das vitrocerâmicas experimentais. Ao lado esquerdo referente aos grupos DL



Legenda: Lado direito referente aos grupos YTZP. A coluna azul representa as vitrocerâmicas experimentais simulando dentina (porosidade maior), a coluna branca representa as vitrocerâmicas experimentais simulando esmalte (porosidade menor) e a coluna rachurada representa as vitrocerâmicas experimentais gradadas. Letras iguais indicam similaridade estatística.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.5.3.2 Análise fractográfica

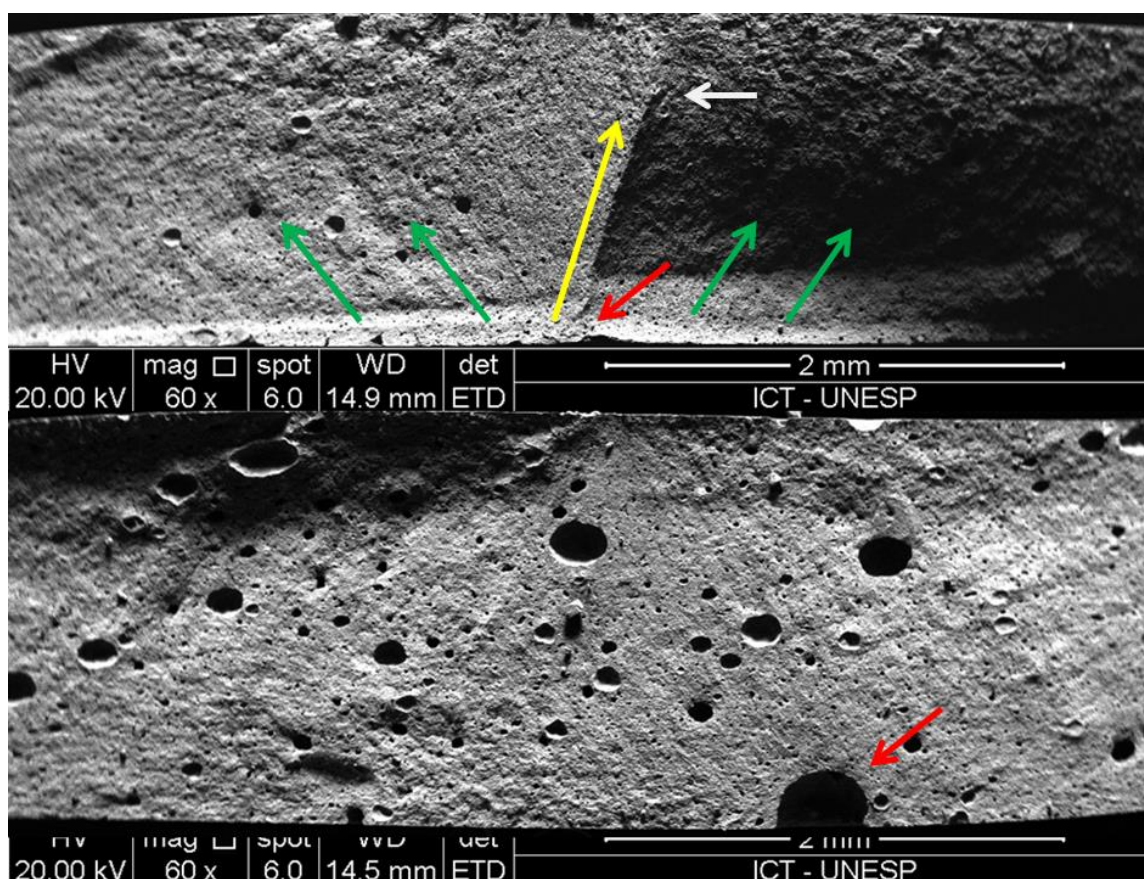
As Figuras 38 e 39 apresentam micrografias da vista interna das vitrocerâmicas gradadas após fratura em ensaio de resistência à flexão. Observa-se que há um padrão de defeito crítico na superfície dos 2 grupos.

O grupo DL-Grad (Figura 38) apresenta gradiente funcional de porosidade, sendo a parte superior (compressão) menos porosa do que a parte interna (tração). O defeito originador ocorreu em uma região com presença de pequenos poros,

mas o início foi pontualmente em um poro maior encontrado nessa região. Há marcas fractográficas do tipo *hackels*. O tamanho dos poros apresenta-se distribuído de forma aleatória por toda vitrocerâmica experimental.

A Figura 39 mostra que não houve formação de gradiente funcional de porosidade no grupo YTPZ-Grad. A imagem mostra trincas e poros aleatórios na parte interna, além da presença de grãos de quartzo. O defeito originador ocorreu exatamente no local em que um desses grãos estava alocado, observando o espaço vazio que foi deixado pelo seu desprendimento dessa parte da vitrocerâmica experimental.

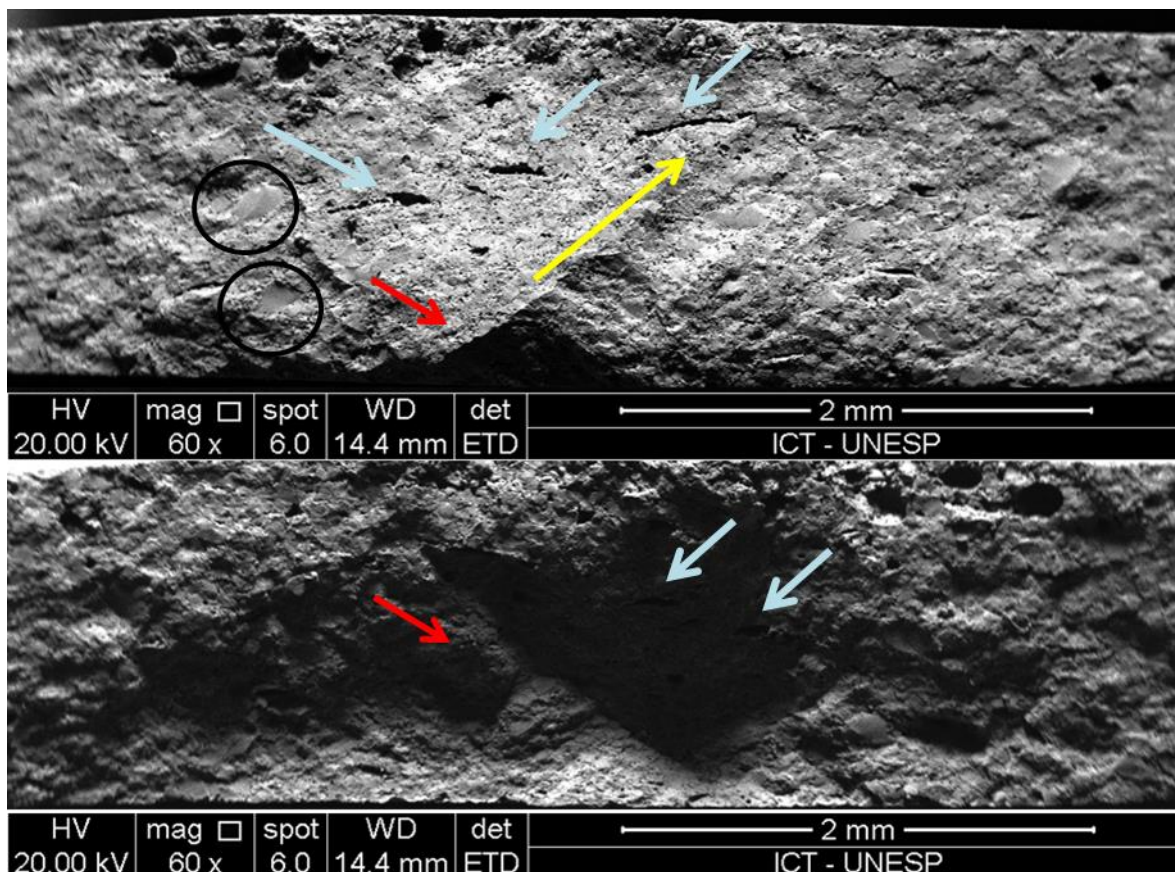
Figura 38 - Micrografias para análise fractográfica da vitrocerâmica gradada a base de dissilicato de lítio



Legenda: As setas vermelhas representam o defeito originador da fratura. As setas amarelas mostram a propagação da fratura. A seta branca aponta a curva de compressão. As setas verdes representam os *hackels*.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 - Micrografias para análise fractográfica da vitrocerâmica gradada reforçada por YTZP



Legenda: As setas vermelhas apontam o defeito originador. A seta amarela mostra a direção da propagação da fratura. As setas azuis mostram trincas. Os círculos identificam a presença de grãos de quartzo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.5.3.3 Determinação do módulo de elasticidade

O quadro 10 apresenta os resultados obtidos para o módulo de elasticidade das vitrocerâmicas experimentais, grupos DL-D, DL-E, YTZP-D, YTZP-E. A Figura 40 mostra a média e o desvio padrão em cada grupo. Após análise

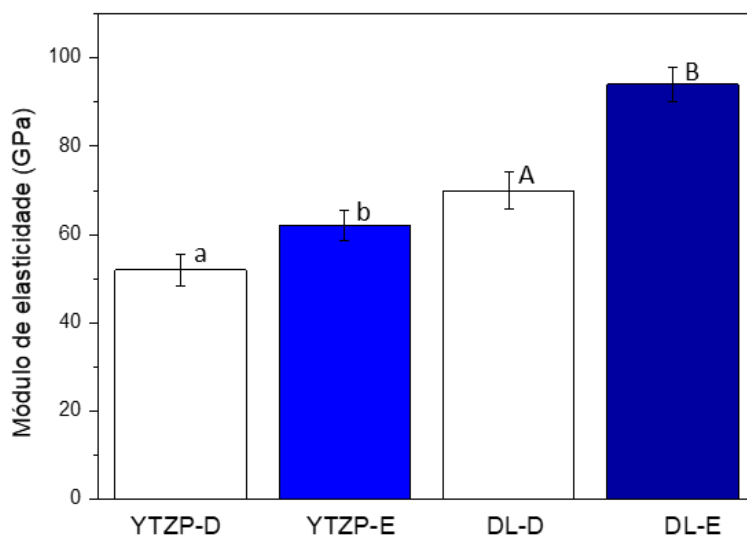
estatística com teste de Anova 1 fator e Tukey, observa-se que há diferença estatisticamente significativa para os grupos YTZP-D ( $52,3 \pm 3,7$ ) e YTZP-E ( $62,02 \pm 3,4$ ) com  $p < 0,05$  e entre os grupos DL-D ( $70,2 \pm 4,3$ ) e DL-E ( $94,1 \pm 3,9$ ) com  $p < 0,01$ . Pode-se concluir que há formação de gradiente de rigidez.

Quadro 10 – O módulo de elasticidade está representado pela letra E

<b>Grupos</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>V</b>
DL – D (amostra 1)	$66,71 \pm 7,03$	$1,63 \pm 0,15$
DL – D (amostra 2)	$75,06 \pm 6,18$	$0,55 \pm 0,10$
DL – D (amostra 3)	$68,83 \pm 3,71$	$0,69 \pm 0,07$
DL – E (amostra 1)	$98,43 \pm 4,24$	$1,96 \pm 0,58$
DL – E (amostra 2)	$92,89 \pm 8,52$	$1,58 \pm 0,11$
DL – E (amostra 3)	$90,96 \pm 4,26$	$2,78 \pm 0,06$
YTZP – D (amostra 1)	$55,48 \pm 1,97$	$0,74 \pm 0,04$
YTZP – D (amostra 2)	$48,19 \pm 1,68$	$0,78 \pm 0,04$
YTZP – D (amostra 3)	$53,24 \pm 1,51$	$0,73 \pm 0,04$
YTZP – E (amostra 1)	$65,74 \pm 6,65$	$0,59 \pm 0,12$
YTZP – E (amostra 2)	$59,10 \pm 4,66$	$0,60 \pm 0,10$
YTZP – E (amostra 3)	$61,23 \pm 5,41$	$0,60 \pm 0,12$

Legenda: A letra v representa o coeficiente de Poisson.

Figura 40 – Valores médios e desvio padrão do módulo de elasticidade para as vitrocerâmicas experimentais, grupos YTZP-D, YTZP-E, DL-D, DL-E



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6 DISCUSSÃO

A presente pesquisa simulou *in silico* o comportamento mecânico de coroas gradadas, em vista do conceito de bioinspiração, e viabilizou a produção de vitrocerâmicas com gradiente funcional de porosidade.

Os gráficos coloriméricos obtidos através de análise em elementos finitos possibilitaram identificar concentrações de tensão similares em todos os grupos, porém o grupo bioinspirado apresentou valores de tensão intermediários em relação às coroas rígida e flexível. Outro aspecto é que o grupo bioinspirado apresenta menor concentração de tensão no remanescente dentário, corroborando com Du et al. (2013) que propôs coroas com multicamadas bioinspiradas como uma alternativa para evitar a propagação de trincas e complementando a pesquisa de Huang et al. (2007) e Cui, Sun (2014) que obtiveram resultados de melhor distribuição de tensões em estruturas gradadas em relação a densas, porém sugeriu novas pesquisas para estruturas complexas como coroas.

Observando o fato de que quanto maior a rigidez de um material, menor é a dissipação de tensões para as camadas subsequentes, a proposta das coroas bioinspirada é minimizar esse efeito através da gradação de rigidez no sentido oclusal para cervical das coroas. Esse efeito ocorreu de forma mais favorável nas coroas bioinspiradas, quando comparadas com as coroas rígida ou reversa. Basicamente a tensão vai diminuindo até chegar na região de tração com um valor insuficiente para iniciar a fratura e esse valor reduzido é que será dissipado para o remanescente dentário. Em contrapartida, em uma situação totalmente oposta (coroa flexível) a concentração de tensões na oclusal é menor e a dissipação para as camadas subsequente é maior, conseqüentemente há maior tensão no remanescente dentário. As coroas reversa e rígida apresentam comportamento bastante similar, demonstrando que a opção de maior rigidez apenas na região de

tração não oferece benefícios para o remanescente dentário. Esses resultados foram estimuladores para prosseguir com o projeto e viabilizar a produção de vitrocerâmicas experimentais gradadas.

Sobre a preparação das vitrocerâmicas experimentais, as vitrocerâmicas vítreas de alta resistência a base de silicato de lítio com reforço de zircônia são consideradas pelos fabricantes como uma nova geração de vitrocerâmicas capazes de associar estética com alta resistência flexural, um dos pontos-chaves na produção de materiais odontológicos. Esse fenômeno é viável devido ao tamanho reduzido dos cristais. Levando em consideração esse parecer, optou-se em trabalhar com 3 composições: dissilicato de lítio, silicato de lítio reforçado por YTZP e silicato de lítio reforçado por silicato de zircônio, na tentativa de avaliar se uma zircônia estabilizada por ítrio na fase tetragonal apresentaria melhores resultados do que uma zircônia simples e barata como o  $ZrSiO_4$ .

Em termos de composição, a escolha dos óxidos foi baseada na literatura (Holand et al., 2006; Huang et al., 2017; Bai et al., 2017) e nos materiais comerciais disponíveis atualmente no mercado. Só foi possível formar vidro através do método de fusão e resfriamento com as estequiometrias controle (sem adição de zircônia), 1% mol de  $ZrO_2-Y_2O_3$  (5,94g) e 1% mol de  $ZrSiO_4$  (3,20g). As concentrações de 2 e 3% mol de  $ZrO_2-Y_2O_3$  apresentaram problemas durante a etapa de obtenção do vidro. O primeiro modificou completamente o padrão de cristalinidade observado no DRX, formando fases indesejadas para o sistema cerâmico. O segundo fundiu na temperatura de 1400°C utilizada no forno fusório e não foi possível verter em água (resfriamento) para obtenção das fritas de vidro. Essa questão pode explicar o motivo das cerâmicas comerciais não apresentarem maior quantidade de zircônia em sua composição.

Segundo os fabricantes, a cerâmica Vita Suprinity® (VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) e cerâmica Celtra® Press (Dentsply Sirona, São Paulo, Brasil) apresentam aproximadamente 10% em peso de óxido de zircônio

(ZrO<sub>2</sub>). Enquanto os demais grupos da vitrocerâmica experimental com 2% mol de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentavam 11,28 g e de 3% mol apresentava 16,09 g. Em relação à composição, a informação do fabricante de que há adição de óxido de zircônio é imprecisa, pois a base precursora da zircônia pode ser de diferentes fontes. A fonte interfere no processo de homogeneização para obtenção de vidro.

Em relação ao primeiro questionamento sobre a real influência da adição de zircônia em um sistema a base de dissilicato de lítio, observou-se que a incorporação de 1% mol de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ZrSiO<sub>4</sub> foi capaz de diminuir a temperatura de sinterização, induzir maior precipitação de quartzo, modificar o formato dos cristais predominantemente agulhados para em formato de placas, aumentando, portanto, a fase vítrea. Essa alteração da microestrutura está diretamente relacionada com a diminuição da resistência à flexão do sistema cerâmico proposto, além de inviabilizar a produção de gradiente funcional de porosidade nos protocolos de sinterização definidos. Esse achado corrobora com o estudo de Apel et al. (2007) que em um sistema cerâmico com a mesma composição da presente pesquisa observou que a introdução de ZrO<sub>2</sub> impediu o crescimento dos grãos de dissilicato de lítio, aumento a viscosidade do vidro e alterou a temperatura de sinterização.

As vitrocerâmicas experimentais reforçadas por silicato de zircônio apresentaram resultados de resistência à flexão significativamente inferior às vitrocerâmicas experimentais reforçadas por YTZP. Pode-se concluir que o tipo de zircônia inserido no sistema influencia no desempenho mecânico do material, porém mesmo com o uso de um tipo de zircônia considerado com maior estabilidade em relação ao óxido de zircônio, não foi possível aumentar a resistência à flexão. Acredita-se que a inserção da zircônia no momento da produção do vidro pode causar parcial desestabilização e modificar o seu desempenho no sistema múltiplo. É possível que outros resultados possam ser encontrados se a YTZP for inserida na homogeneização do pó vítreo. O fato é que

a adição de zircônia permite sinterizações em temperaturas menores, o que para os fabricantes envolve menor desgaste de forno e consumo de energia.

Em relação ao segundo questionamento sobre a influência do método de processamento nas características e propriedades mecânicas das vitrocerâmicas, observou-se que a prensagem ou o *gel casting* não influenciaram significativamente na microestrutura das vitrocerâmicas DL, mas o tempo de sinterização foi um fator primordial nas suas densificações. O método de escolha para o processamento das vitrocerâmicas gradadas foi o *gel casting*, pois apresentou resistência à flexão superior ao grupo processado através de prensagem, apesar da maior porosidade encontrada após a sinterização por 3 horas. Os poros distribuídos aleatoriamente pelas vitrocerâmicas de DL podem ser um recurso interessante para a infiltração de biomateriais, com o intuito de aumentar resistência, causar efeitos biológicos benéficos para o remanescente dentário ou favorecer a adesão.

Os gráficos obtidos por DSC e DRX permitiram padronizar o protocolo de sinterização das vitrocerâmicas. A temperatura de 850°C utilizada para sinterização dos grupos com adição de zircônia corrobora com os achados de Holand et al. (2006) que conclui que os fenômenos de formação dos cristais ocorrem até a temperatura de 850°C. Os ensaios de MEV e resistência à flexão permitiram definir que o tempo de 30 minutos é insuficiente para a formação majoritária de grãos de dissilitado de lítio, portanto o tempo para atingir a densificação foi de 3 horas. O mesmo protocolo de sinterização foi utilizado para todos os grupos, porém a densificação dos grupos reforçados por YTZP ou SZ foi deficitária. As micrografias obtidas por MEV mostram a presença de grãos de quartzo que não se homogenizaram durante o processo térmico, o que contribuiu para a propagação da fratura quando as vitrocerâmicas experimentais foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão.

Esses achados corroboram com os resultados de densidade e porosidade das vitrocerâmicas experimentais de DL produzidas por prensagem isostática e *gel casting*, pois mostraram que quanto maior a densidade, menor a porosidade. Esse fenômeno indica que os poros inerentes ao próprio material estão predominantemente fechados e portanto a água utilizada no ensaio não consegue penetrar nesses tipos de poros, apenas nos poros abertos. Esse comportamento foi predominante nas vitrocerâmicas experimentais sinterizadas por 3 horas, porém nas vitrocerâmicas experimentais sinterizadas por 30 minutos foi observado que quanto maior a densidade, maior a porosidade, indicando que há presença de poros abertos que permite a entrada de água durante o ensaio, o que aumentou o valor de densidade. Dessa maneira, observa-se que o aumento do tempo de sinterização, além de favorecer a densificação, também é capaz de mudar o padrão de parte dos poros, de aberto para fechados, principalmente nas vitrocerâmicas experimentais prensadas. Já nas vitrocerâmicas experimentais por *gel casting* sinterizadas em 30 minutos ou 3 horas, a densidade foi a mesma, pois há predominância de poros interconectados.

Durante a produção das vitrocerâmicas experimentais, o tamanho das partículas foi criteriosamente avaliado através da peneragem e granulometria, pois amostras de vidro com grãos maiores inviabilizaram a sinterização das vitrocerâmicas, corroborando com os achados de Li et al. (2016). Muitas vitrocerâmicas experimentais foram descartadas, pois ao finalizar o ciclo de sinterização apresentavam-se trincas catastróficas. Vale ressaltar que a posição das amostras dentro do forno também altera a qualidade final da vitrocerâmica, assim como oscilações de energia durante a sinterização.

Sobre as vitrocerâmicas experimentais gradadas, o objetivo foi criar uma única vitrocerâmica com duas rigidezes diferentes, as quais pudessem ser semelhantes ao esmalte e a dentina, em busca de reproduzir o conceito de bioinspiração. As micrografias mostram gradiente funcional de porosidade apenas

nos grupos DL. As médias obtidas pelos cálculos de densidade e porosidade desses grupos mostram uma tendência do grupo DL-Grad apresentar porosidade intermediária ao grupo DL-E e DL-D. Essa diferença não foi suficiente para aumentar a resistência à flexão, o que foi previsto com a observação da distribuição das tensões no ensaio *in silico*, mesmo com a geometria complexa de coroas. Sobre o terceiro questionamento em relação ao desempenho de vitrocerâmicas gradadas em relação às densas, a distribuição das tensões foram mais favoráveis para o remanescente dentário na coroa bioinspirada em relação à coroa monolítica, sugere-se novos estudos para averiguar o comportamento das vitrocerâmicas experimentais a base de dissilicato de lítio em fadiga, com foco no local e tipo de fraturas que serão encontrados no final dos ciclos.

Os grupos YTZP também apresentaram o mesmo padrão de resultados de densidade e porosidade que os grupos DL, ou seja, YTZP-Grad apresenta média de porosidade intermediária ao grupo YTZP-E e YTZP-D, no entanto não foi possível observar formação de gradiente funcional. Esse fato pode ter acontecido devido a menor densificação obtida em relação aos grupos DL, observada nos valores de porosidade 10% superior ao grupo DL. A densidade tanto dos grupos DL, quanto dos grupos YTZP estão em torno de  $2\text{g/cm}^3$ . Esse fenômeno ocorre devido à densidade absoluta do vidro reforçado por zircônia ser mais alta, uma vez que a densidade teórica da zircônia é  $6\text{g/cm}^3$ , assim não é possível observar diferenças em termos de densidade, apenas em relação à porosidade.

De um modo geral, o processo de densificação reduz o número de poros nas vitrocerâmicas experimentais quando o protocolo de sinterização está totalmente otimizado, o que dificulta a visualização do gradiente funcional de porosidade através das imagens de MEV ou FEG. No entanto, o módulo de elasticidade dos grupos simulando dentina e esmalte permite concluir que a diferença da quantidade de sólidos das suspensões para realizar *gel casting* foi capaz de criar um gradiente de rigidez nas vitrocerâmicas. Assim a sobreposição

de duas vitrocerâmicas de mesma composição, porém com porosidades distintas é capaz de produzir um gradiente de rigidez.

Apesar da literatura disponibilizar diversas pesquisas sobre materiais bioinspirados, ainda não há cerâmicas odontológicas gradadas disponíveis no mercado, pois muitos fatores interferem na produção de um material cerâmico. A qualidade dos óxidos em relação à pureza pode interferir nas ligações químicas entre eles, assim como a estequiometria é um quesito importante para que haja formação dos sistemas cerâmicos, imiscibilidade, nucleação e redução da viscosidade. Em termos de Odontologia, o aspecto estético também é uma questão fundamental, que precisa ser projetada no momento da escolha da combinação dos óxidos e na estequiometria.

O tamanho dos grãos, a temperatura e o tempo de sinterização, a técnica de processamento, o tipo de forno e a posição das vitrocerâmicas experimentais dentro do forno são fatores que podem causar alterações do material. Alguns aspectos podem ser controlados através de estratégias durante a metodologia, já outros são extremamente difíceis.

Mesmo assim, acredita-se que investir na materialização de coroas bioinspiradas é uma estratégia promissora, principalmente na manutenção do remanescente dentário.

## 7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos nessa pesquisa, pode concluir que:

- a) Em relação aos resultados de análise por elementos finitos, o arranjo de gradação de módulo elástico em coroas monolíticas modifica a distribuição de tensões nas restaurações e o conceito de bioinspiração apresentou resultados promissores em relação a menor concentração de tensão no remanescente dentário;
- b) A adição de  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  ou  $ZrSiO_4$  proporcionam diminuição na resistência flexural das vitrocerâmicas, devido a modificação na micro estrutura e a menor densificação;
- c) O método de processamento de prensagem ou *gel casting* não influenciou na micro estrutura das vitrocerâmicas;
- d) O processamento por *gel casting* pode produzir vitrocerâmica com maior resistência flexural;
- e) A diferença da quantidade de sólidos na suspensão para realizar *gel casting* foi capaz de criar um gradiente de rigidez;
- f) A gradação de vitrocerâmicas monolíticas não aprimora a resistência à flexão das vitrocerâmicas, mas pode ser uma alternativa promissora para o remanescente dentário.

## REFERÊNCIAS\*

Alavi AA, Behrooxi Z, Eghba FN. The shear bond strength of porcelain laminate to prepared and unprepared anterior teeth. *J Dent Shiraz Univ Med Sci.* 2017;18(1): 50-5.

Alkadi L, Ruse ND. Fracture toughness of two lithium disilicate dental glass ceramics. *J Prosthet Dent.* 2016; 116(4):591-6.

Al-Maqtari AA, Razak AAA, Hamdi M. 3D Finite element analysis of functionally graded multilayered dental ceramic cores. *Dent Mater J.* 2014; (33)4:458-65.

Amer R, Kürklü D, Johnston W. Effect of simulated mastication on the surface roughness of three ceramic systems. *J Prosthet Dent.* 2015;114(2):260-5.

Anusavice KJ. Standardizing failure, success, and survival decisions in clinical studies of ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. *Dental Mater J.* 2012; 28(1):102-11.

Apel E, Hoen CV, Rheinberger V, Höland W. Influence of ZrO<sub>2</sub> on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system. *J Eur Ceram Soc.* 2007; 27(2-3):1571-7.

Arola DD, Gao S, Zhang H, Masri R. The tooth: its structure and properties. *Dent Clin North Am.* 2017; 61(4):651-68.

Bai Y, Peng L, Zhu Q, Hao Z. Non-isothermal crystallization kinetics of stoichiometric lithium disilicate-based glasses with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives. *J Non-Cryst Solids* 2016;445-446:116-22.

Bai Y, Peng L, Zhu Q. The preparation of the lithium disilicate glass-ceramic with high translucency. *J of Non-Cryst Solids* 2017;457:129-34.

Beall GH. Design and properties of glass-ceramics. *Annu Rev Mater Sci.* 1992;22:91-119.

Benetti P, Kelly JR, Della Bona A. Evaluation of thermal compatibility between core and veneer dental ceramics using shear bond strength test and contact angle measurement. *Dent Mater J.* 2010;26(8):743-50.

---

\* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [cited 2019 Jan 2019]. U.S. National Library of Medicine; [about 6 p.]. Available from: [http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform\\_requirements.html](http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html)

Benetti P, Pelogia F, Valandro LF, Bottino MA, Della Bona A. The effect of porcelain thickness and surface liner application on the fracture behavior of a ceramic system. *Dent Mater J*. 2011;27(9):948–53.

Benetti P, Kelly JR, Della Bona A. Analysis of thermal distributions in veneered zirconia and metal restorations during firing. *Den Mater J*. 2013; 29(11):1166–72.

Benetti P, Kelly JR, Sanchez M, Della Bona A. Influence of thermal gradients on stress state of veneered restorations. *Dent Mater J*. 2014; 30:554-63.

Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent*. 2003; 89(3):268-74.

Burgess JO. Fracture load of ceramic restorations after fatigue loading. *J Prosthet Dent*. 2015;114(2):266-71.

Cadioli LP, Baitelo LG. Materiais cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. *Rev Ciênc e Tecnol*. 2009;4(4):147-61.

Callister Jr WD, Rethwisch DG. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC; 2016.

Coldea A, Swain MV, Thiel N. Hertzian contact response and damage tolerance of dental ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2014; 34:124-33.

Corazza PH, Feitosa AS, Borges AL, Della Bona A. Influence of convergence angle of tooth preparation on the fracture resistance of Y-TZP-based all-ceramic restorations. *Dent Mater J*. 2013;29(3):339–47.

Costa AK, Borges AL, Fleming GJ, Addison O. The strength of sintered and adhesively bonded zirconia/veneer-ceramic bilayers. *J denti* 2014;42(10):1269-76.

Craig RG, Powers JM. *Materiais dentários restauradores*. São Paulo: Santos; 2004.

Cui C, Sun J. Optimizing the design of bio-inspired functionally graded material (FGM) layer in all-ceramic dental restorations. *Dent Mater J*. 2014;33(2):173-8.

D'Arcangelo C, Vanini L, Rondoni GD, De Angelis F. Wear properties of dental ceramics and porcelains compared with human enamel. *J Prosthet Dent.* 2016; 115(3): 350-5.

Della Bona A, Anusavice KJ. Microstructure, composition, and etching topography of dental ceramics. *Int J Prosthodont.* 2002;15(2):159-67.

Della Bona A, Borba M, Benetti P, Cececchetti D. Effect of surface treatments on the bond strength of a zirconia-reinforced ceramic to composite resin. *Braz Oral Res* 2007; 21(1):10-5.

Della Bona A, Kelly JR. The clinical success of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc.* 2008;139(suppl):8S-13S.

Demir N, Ozturk NA, Malkoc MA. Evaluation of the marginal fit of full ceramic crowns by the microcomputed tomography (micro-CT) technique. *Eur J Dent* 2014; 8-4:437-44.

Denry I, Holloway JA. Ceramics for dental applications: a review. *Dent Mater J.* 2010;3:351-68.

Denry I, Kelly JR. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *J Dent Rest.* 2014;93(12):1235-42.

Deubener J, Bruckner R, Sternitzke M. Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di and metasilicate glasses. *J Non-Cryst Solids* 1993;163:1-12.  
Dittmer M, Ritzberger C, Schweiger M, Rheinberger V, Worle M, Holand W. Phase and microstructure formation and their influence on the strength of two types of glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids* 2014; 382: 55-60.

Dong JK, Luthy H, Wohlwend A, Schärer P. Heat-Pressed Ceramics: technology and strength. *Int J Prosthodont.* 1992;5(1):9-16.

Du J, Niu X, Rahbar N, Soboyejo W. Bio-inspired dental multilayers: effects of layer architecture on the contact-induced deformation. *Acta Biomater* 2013; 9(2):5273-9.

Eldafrawy M, Nguyen JF, Mainjot AK, Sadoun MJ. A functionally graded PICN material for biomimetic CAD-CAM Blocks. *J Dent Res.* 2018;97(12):1324-30.

Fabris D, Souza JCM, Silva FS, Fredl M, Guimarães, JM, Zhang Y, et al. Thermal residual stresses in bilayered, trilayered and graded dental ceramics. *Ceram Int*. 2017; 43(4):3670-8.

Falkowski P, Bednarek P, Danelska A. Application of monosaccharides derivatives in colloidal processing of aluminum oxide. *J Eur Ceram Soc*. 2010;30(14):2805–11.

Ge C, Green CC, Sederstrom D, McLaren EA, White SN. Effect of porcelain and enamel thickness on porcelain veneer failure loads in vivo. *J Prosthet Dent*. 2014;111(4):380-7.

Giordano R, Pelletier L, Pober R. Flexural strength of an infused ceramic, glass ceramic, and feldspathic porcelain. *J Prosthetic Dent*. 1995;73(5):411–18.

Giordano R, McLaren EA. Ceramicis overview: classification by microstructure and processing methods. *Compend Contin Educ Dent Suppl*. 2010; 31(9):682:97.

Gomes E, Assunção WG, Rocha EP, Santos PH. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. *Cerâmica* 2008;54(331):319–25.

Gracis S, Thompson VP, Ferencz JL, Silva NR, Bonfante EA. A new classification system for all-ceramic and ceramic-like restorative materials. *Int J Prosthodont*. 2015;28(3):227–35.

Guazzato M, Walton TR, Franklin W, Davis G, Bohl C, Klineberg I. Influence of thickness and cooling rate on development of spontaneous cracks in porcelain/zirconia structures. *Aust Dent J*. 2010;55(3):306–10.

Headley TJ, Loehman RE. Crystallization of a glass-ceramic by epitaxial growth. *J Am Ceram Soc*. 1984;67(620):81-4.

Höland W, Rheinberger V, Apel E, Hoen CH, Höland M, Dommann A, et al. Clinical applications of glass-ceramics in dentistry. *J Mater Sci Mater Med*. 2006;17(11):1037–42.

Höland W, Apel E, Hoen CH, Rheinberger V. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids* 2006; 352(38-39):4041–50.

Homaei E, Farhangdoost K, Tsoib JKH, Matinlinna JP, Pow EHN. Static and fatigue mechanical behavior of three dental CAD/CAM ceramics. *J Mech Behav of Biomed Mater* 2016; 59:304-13.

Huang M, Wang R, Thompson V, Rekow D, Soboyejo WO. Bioinspired design of dental multilayers. *J Mater Sci Mater Med.* 2007;18(1):57-64.

Huang S, Zujovic Z, Huang Z, Gao W, Cao P. Crystallization of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic: na XRD and solid-state NMR investigation. *J Non-Cryst Solids* 2013;457:65-72.

Huang S, Ying Lia, Shanghai W, Zhaohui H, Gaoa W, Caoa P. A novel high-strength lithium disilicate glass-ceramic featuring ahighly intertwined microstructure. *J Eur Cermic Soc.* 2017; 37(3):1083-94.

Jian T, Tang MV, Swain X, Wang KZ. Effect of core ceramic grinding on fracture behavior of bilayered zirconia veneering ceramic systems under two loading schemes. *Dental Mater J.* 2016; 32(12):1453-63.

Jitcharoen J, Padture NP. Hertzian–Crack suppression in ceramics with elastic-modulus-graded surfaces. *J Am Ceram Soc* 1998; 81(9):2301–8.

Jongsma LA, de Jager N, Kleverlaan CJ, Pallay P, Feilzer AJ. Shear bond strength of three dual-cured resin cements to dentin analyzed by finite element analysis. *Dent Mater J.* 2012;28:1080-8.

Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Aust Dent J.* 2011;56(suppl 1):84-96.

Lawson NC, Bansal R, Burgess JO. Wear, strength, modulus and hardness of CAD/CAM restorative materials. *Dent Mater J.* 2016; 32(11):e275-83.

Lee Y-K. Translucency of human teeth and dental restorative materials and its clinical relevance. *Journal of Biomedical Optics* 2015; 20(4): 045002-1-8. doi.org/10.1117/1.JBO.20.4.045002

Li R, Chow T, Matinlinna J. Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: state of the art. *J Prosthodontic Res* 2014; 58(4):208–16.

Magne P. Pascal Magne: ‘It should not be about aesthetics but tooth-conserving dentistry.’ Interview by Ruth Doherty. *Br Dent* 2012;213:189-91.

- Mahamood RM, Akinlabi ET, Shukla M, Pityana S. Functionally graded material: an overview. *Proc World Cong Eng.*2012; 3:2078–0958.
- Mahmoud MM, Thumm M. Crystallization of lithium disilicate glass using high frequency microwave processing. *J Euro Ceramic Soc.* 2015;35(10):2915-22.
- Manhart J, Chen HY, Hamm G, Hickel R. Review of the clinical survival of direct and indirect restorations in posterior teeth of the permanent dentition. *Oper Dent* 2004;29(5):481-508.
- Marshall GW Jr, Balooch M, Gallagher RR, Gansky SA, Marshall SJ. Mechanical properties of the dentinoenamel junction: AFM studies of nanohardness, elastic modulus, and fracture. *J Biomed Mater Res.*2001; 54(1):87–95.
- Marshall SJ, Balooch M, Habelitz S, Balooch G, Gallagher R, Marshall GW. The dentin enamel junction a natural, multilevel interface. *J Euro Ceramic Soc.* 2003;23(15):2897–2904.
- Masuda T, Kakimoto K, Takahashi K, Komasa Y. Fabrication of all-ceramic crowns by a new method. *Dent Mater J.* 2016;35(2):290-7.
- Menezes BRC, Campos TMB, Montanheiro LA, Ribas RG, Coppio LSC. Non-isothermal crystallization kinetic of polyethylene/carbon nanotubes nanocomposites using isoconversional method. *J Compos Sci.* 2019;3(21):1-18.
- Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prosthodontic Res.* 2013; 57(4):236–61.
- Mohebi MM, Evans JRG. A drop-on-demand ink-jet printer for combinatorial libraries and functionally graded ceramics. *J Comb Chem* 2002;4(4):267-74.
- Monmaturapoj N, Lawita P, Thepsuwan W. Characterisation and properties of lithium disilicate glass ceramics in the  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  system for dental applications. *Adv in Mate Sci Eng* 2013: Article ID 763838. doi.org/10.1155/2013/763838
- Niu X, Rahbar N, Farias S, Soboyejo W. Bio-inspired design of dental multilayers: experiments and model. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2009;2(6):596-602.

Omatete P, Janney M, Strehlow R. Gelcasting – a new ceramic forming process. *Ceram Bull* 1991;70:1641-9.

Prabhakaran K, Sooraj R, Melkeri A. A new direct coagulation casting process for alumina slurries prepared using poly(acrylate) dispersant. *Ceram Int* 2009;35(3):979–85.

Pieger S, Salman A, Bidra A. Clinical outcomes of lithium disilicate single crowns and partial fixed dental prostheses: a systematic review. *JPD* 2014;112(1):22-30.

Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dent Mater J.* 2010;26(2):135-47.

Ramos NDC, Campos TMB, La Paz IS, Machado JPB, Bottino MA, Cesar PF, et al. Microstructure characterization and SCG of newly engineered dental ceramics. *Dent Mater J.* 2016;32(7):870-8.

Ramos NDC, Kaizer MR, Campos TMB, Kim J, Zhang Y, Melo RM. Silica-based infiltrations for enhanced zirconia-resin interface toughness. *J Dent Res.* 2019;98(4):423-29.

Roscoe MG, Noritomi PY, Novais VR, Soares CJ. Influence of alveolar bone loss, post type, and ferrule presence on the biomechanical behavior of endodontically treated maxillary canines: strain measurement and stress distribution. *J Prosthet Dent.* 2013;110(12):116–26.

Samodurova A, Kocjan A, Swain MV, Kosmac T. The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics. *Acta Biomater* 2015;11(1):477-87.

Schlichting LH, Schlichting KK, Stanley K, Magne M, Magne P. An approach to biomimetics: the natural CAD/CAM restoration: a clinical report. *J Prosthet Dent* 2014;111(2):107–15.

Schweiger M, Höland W, Frank M, Drescher H, Rheinberger VM. IPS Empress 2, a new pressable high strength glass-ceramic for esthetic all ceramic restoration. *Quint Dent Technol.* 1999;22:143–52.

Schwindling FS, Rues S, Schmitter M. Fracture resistance of glazed, full-contour ZLC incisor crowns. *J Prosthodont Res.* 2017; 61(3):344-9.

- Seydler B, Schmitter M. Clinical performance of two different CAD/CAM-fabricated ceramic crowns: 2-Year results. *J ProsthetD* 2015; 114(2): 212-6.
- Stookey SD. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Ind. Eng. Chem.* 1959;51(7):805-8.
- Soboyejo W, Niu X, Du J. Creep-assisted slow crack growth in bio-inspired dental multilayers. *J Mechan beh biom materials* 2015; 46:41-8.
- Srion A, Thepsuwan W, Monmaturapoj N. Preparation and fabrication of lithium disilicate glass ceramic as dental crowns via hot pressing method. *Int J chem mol nucl mater met eng* 2014;8(12):1439-42.
- Suresh S, Giannakopoulos AE, Alcala J. Spherical indentation of compositionally graded materials: theory and experiments. *Acta Mater.* 1997; 45(4):1307–21.
- Sonza QN, Della Bona A, Borba M. Effect of the infrastructure material on the failure behavior of prosthetic crowns. *Dent Mater J.* 2014; 30(5):578-85.
- Strobl S, Rasche S, Krautgasser C, Sharova E, Lube T. Fracture toughness testing of small ceramic discs and plates. *J Europ Ceramic Soc.* 2014;34(6):1637-42.
- Swain MV, Coldea A, Bilkhair A, Guess PC. Interpenetrating network ceramic-resin composite dental restorative materials. *Dent Mater J.* 2016; 32(1):34–42.
- Tashiro T, Wada M. Glass-ceramics crystallized with zirconia. *Advances in Glass Technology.* New York: Plenum Press; 1963. p.18–9.
- Teichmann M, Gockler F, Weber V, Yildirim M, Wolfart S, Edelhoff D. Ten-year survival and complication rates of lithium-disilicate (Empress 2) tooth-supported crowns, implant-supported crowns, and fixed dental prostheses. *J Dent.* 2017; 56:65-77.
- Tholey MJ, Swain MV, Thiel N. Thermal gradients and residual stresses in veneered Y-TZP frameworks. *Dent Mater J.* 2011;27(11):1102–10.
- Tribst JPM, Rodrigues VA, Borges ALS, Lima DR, Nishioka RS. Validation of simplified implant retained cantilever fixed prosthesis. *Implant Dent.* 2018;27:1-8.

Vandeperre LJ, Wild AM, Luyten J. Gelating gelcasting of ceramic components. *J mater proc technol.* 2003;135:312-6.

Versluis A, Tantbirojn D, Pintado MR, DeLong R, Douglas WH. Residual shrinkage stress distributions in molars after composite restoration. *Dental Mater J.* 2004; 20(6):554–64.

Wang F, Gao J, Wang H, Chen J. Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass-ceramics with different P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content. *Mater design* 2010;31:3270-4.

Wang F, Chai Z, Deng Z, Gao J, Wang H, Chen J. Effect of heat-pressing temperature and holding time on the microstructure and flexural strength of lithium disilicate glass-ceramics. *Plos* 2015;10(5):1-10.

Yang J, Yu J, Huang Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. *J Euro Ceram Soc* 2011;31:2569–91.

Zanotto ED. Preface/committees/acknowledgements. *J Non-Cryst Solids* 1997;219(42):1-233.

Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. *Dent Mater J.* 2011; 27(1):83–96.

Zhang Y, Kim J-W. Graded structures for damage resistant and aesthetic all-ceramic restorations. *Dent Mater J.* 2009; 25(6):781–90.

Zhang Y, Mai Z, Barani A, Bush M, Lawn B. Fracture-resistant monolithic dental crowns. *Dent Mater J.* 2016; 32(3):442-9.

## ANEXO - Artigo científico: Submissão para a revista American Journal of Dentistry

### **Mechanical behavior of conceptual monolithic ceramic crowns with elastic modulus gradation.**

Marcela M. Penteadó<sup>1</sup>, João Paulo M. Tribst<sup>1</sup>, Amanda Maria O. Dal Piva<sup>1</sup>, Alexandre Luiz S. Borges<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Dental Materials and Prosthodontics, São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology, São José dos Campos/SP, Brazil.

Correspondence should be addressed to Marcela M. Penteadó: [dramarcelamoreira@hotmail.com](mailto:dramarcelamoreira@hotmail.com)

#### **Abstract**

**Background:** The linear gradation between enamel and dentin has led to the concept of bioinspired materials. **Objective:** To evaluate the biomechanical behavior of monolithic ceramic crowns with functional elastic gradient. **Methodology:** Using a CAD software, a lower molar received a full-crown preparation (1.5 mm occlusal and axial reduction). The monolithic crown was modeled with a resin cement layer of 0.1 mm. Four groups were distributed according to the full crown elastic modulus (E):(a)Bioinspired crown with regressive elastic gradation (from 80 to 30 GPa); (b) Crown with regressive elastic gradation (from 30 to 80 GPa); (c) Rigid crowns and (d) Flexible crown. The model was exported to the analysis software and meshed into 385,240 tetrahedral elements and 696,310 nodes. Materials were considered isotropic, linearly elastic, and homogeneous, with ideal contacts. A 300-N load was applied at the occlusal surface and the base of the model was fixed in all directions. The results were required in Maximum principal stress, Von-Mises Stress and Displacement. **Results:** Crowns with a progressive elastic modulus layers presented intermediate results between the rigid and flexible crowns. Compared to the flexible crown, the bioinspired crown showed acceptable stress distribution across its structure with lower stress concentration in the tooth. **Conclusion:** The elastic modulus gradation in dental crowns modifies the stress distribution in the restoration, with promising results for bioinspired design.

**Keywords:** Elasticity modulus, finite elements analysis, computer assisted numerical analyses, mechanical Stress.

## Introduction

The principles of metal-free restorations arose from the metal-ceramic crowns [1] featuring rigid ceramic infrastructures such as zirconia or alumina [2,3]. To mimic the aesthetics of natural teeth, a layer with another type of ceramic such as feldspar, leucite or lithium disilicate is applied to enhance optical characteristics [4]. However, differences in thermal expansion coefficient, residual stresses and intrinsic defects may cause delamination [5]. Aiming at solving these issues, monolithic ceramic crowns have emerged, dispensing the covering layer. This practice decreases residual stress and prevents delamination. Follow-ups of posterior teeth restored with monolithic crowns presented satisfactory clinical performance, but failures still are reported [6,7,8].

The natural tooth is composed of enamel and dentin and between these different tissues a ideal junction allow a ideal force dissipation [9]. Enamel/dentin combination is responsible for providing enhanced rigidity to the system, avoiding fractures during masticatory loads [10,11], as well as, being responsible for optical characteristics. Based on this concept, there was an increase in research focused on bioinspired biomaterials with a functional elastic gradient in multilayers, to mimic the disposition of natural tissues of tooth [9,12]. This trend inspires the development of new materials, in order to concomitantly reproduce the mechanical behavior and aesthetics of the natural teeth [13,14,15], which are currently major challenges for the industry.

Theoretically, this process might increase the vitreous surface without increase the stress concentration, thereby reducing the formation of cracks upon sliding [16]. One of the techniques employed to perform a functional gradient is the gel-casting. This approach consists in a colloidal process that polymerizes macromolecules of organic gel monomers arranged in suspension with ceramic particles. The gel solidification allows the molding of pore-free substances, and is a promising technique to improve the ceramics microstructure [17,18].

Although the literature converges towards proposing bioinspired materials, there are still no studies that have demonstrated the mechanical effect of restorations with a gradual arrangement of their structure during the incidence of masticatory loads. Therefore, considering the contemporary concepts in bioengineering of ceramic materials, the goal of this study was to predict and evaluate the biomechanical behavior of monolithic ceramic crowns with layers in different elastic modulus. The null hypothesis was that there would be no differences in the stress regardless the crown disposition.

## Methodology

The modeling software (Rhino 5.0 McNeel North America, USA) was used for the 3D modeling of a mandibular molar with a preparation for a full ceramic crown (1.5 mm of occlusal reduction and axial) containing a cement layer with 0.1 mm thickness. The groups distribution occurred according to the crown elastic modulus disposition (E): Rigid crown (E = 80 GPa), Flexible crown (E = 30 GPa), bioinspired crown with regressive elastic modulus gradation (from 80 to 30 GPa) and crown with progressive elastic modulus gradation (from 30 to 80 GPa), totaling 4 groups (Figure 1). The crowns with different layers were modeled with elastic modulus variations, totaling 6 layers with 10 GPa of difference between them. Bioinspired crown (Regressive) was simulated with the elastic modulus of enamel in the occlusal surface and the elastic modulus of the dentin near from the cement layer, with gradual transition in order to avoid abrupt changes in the elastic modulus between these layers.

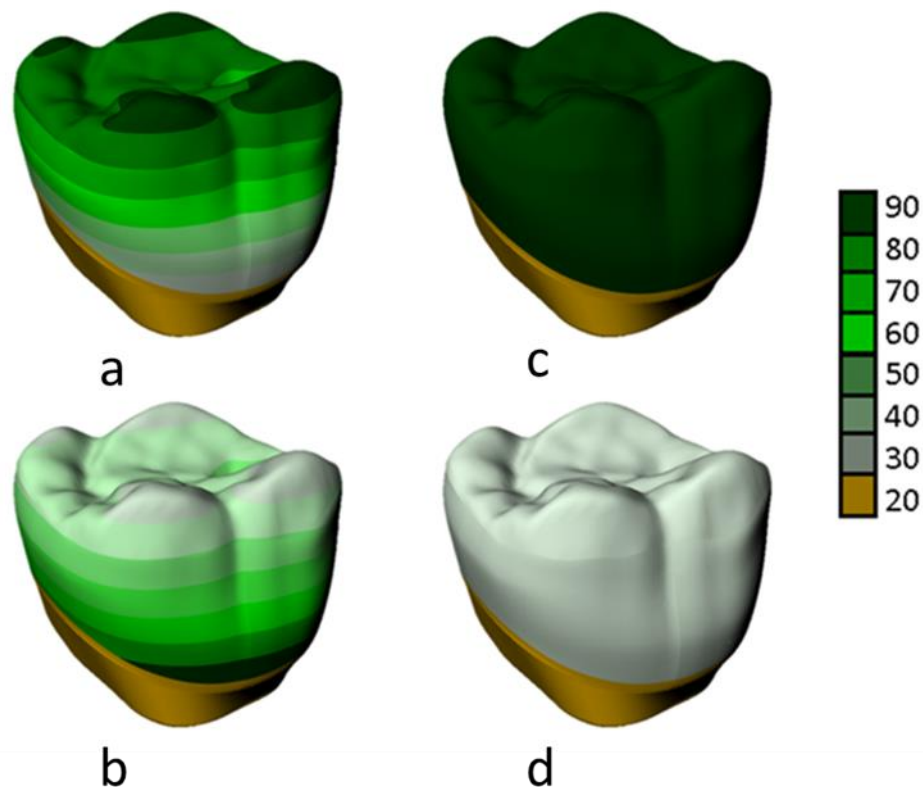


Figure 1: Schematic illustration of modeling: a) Bioinspired crown with regressive elastic gradation (from 80 to 30 GPa); (b) Crown with regressive elastic gradation (from 30 to 80 GPa); (c) Rigid crowns and (d) Flexible crown..

The model presenting enamel, dentin, resin cement and restoration was acquired from the Laboratory of Bioengineering from São Paulo State University (Unesp / São José dos Campos). Then, it was imported to the analysis software (ANSYS 17.2, ANSYS Inc., Houston, TX, USA) in STEP format. Tetrahedral elements formed the mesh with 385,240 elements and 696,310 nodes. The solids were considered isotropic, linearly elastic and homogeneous. All contacts were considered perfectly bonded and the fixation occurred at the model's base at all directions (Figure 2a). The occlusal surface received an axial load of 300N simulating an occlusal contact situation. The mechanical properties (Elastic modulus and Poisson ratio) required for the analysis of the system are summarized in table 1 [19,20]. Results of von-Mises stress, maximum principal stress and displacement were required respectively for the analysis in the crown, crown and tooth.

Table 1: Mechanical properties from the analyzed system.

<b>Component</b>	Elastic modulus <b>(E) – Gpa</b>	Poisson's coefficient <b>(<math>\nu</math>)</b>	<b>References</b>
Enamel	84.1	0.33	Roscoe et al. (2013)
Layer 1	30	0.3	Hypothetical
Layer 2	40	0.3	
Layer 3	50	0.3	
Layer 4	60	0.3	
Layer 5	70	0.3	
Layer 6	80	0.3	
Dentin	18.6	0.32	Roscoe et al. (2013)
Resin Cement	7.5	0.25	Jongsma et al. (2012)

## Results

The colorimetric graphs represent the maximum principal stress (MPa) in the tooth remnant (Figure 2) and in the crown (Figure 3). The numerical values are represent in the Table

2. In Figure 4 the distribution of stresses by displacement and Von-Mises in the occlusal surface of the crowns is observed.

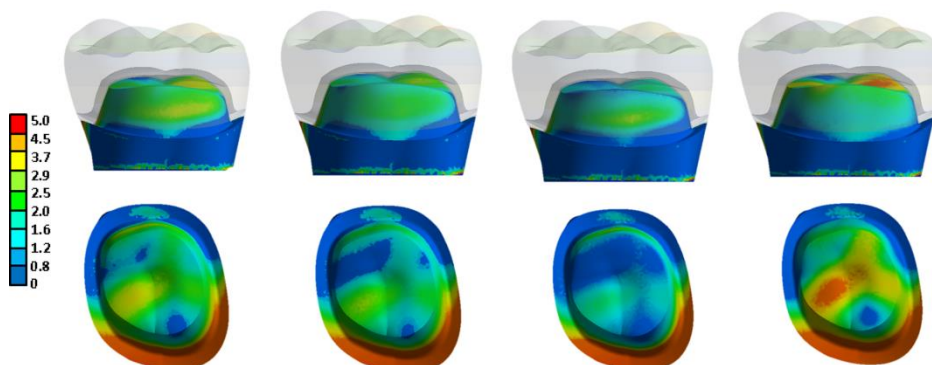


Figure 2: Vestibular and occlusal views of Maximum Principal Stress (MPa) results in the tooth.

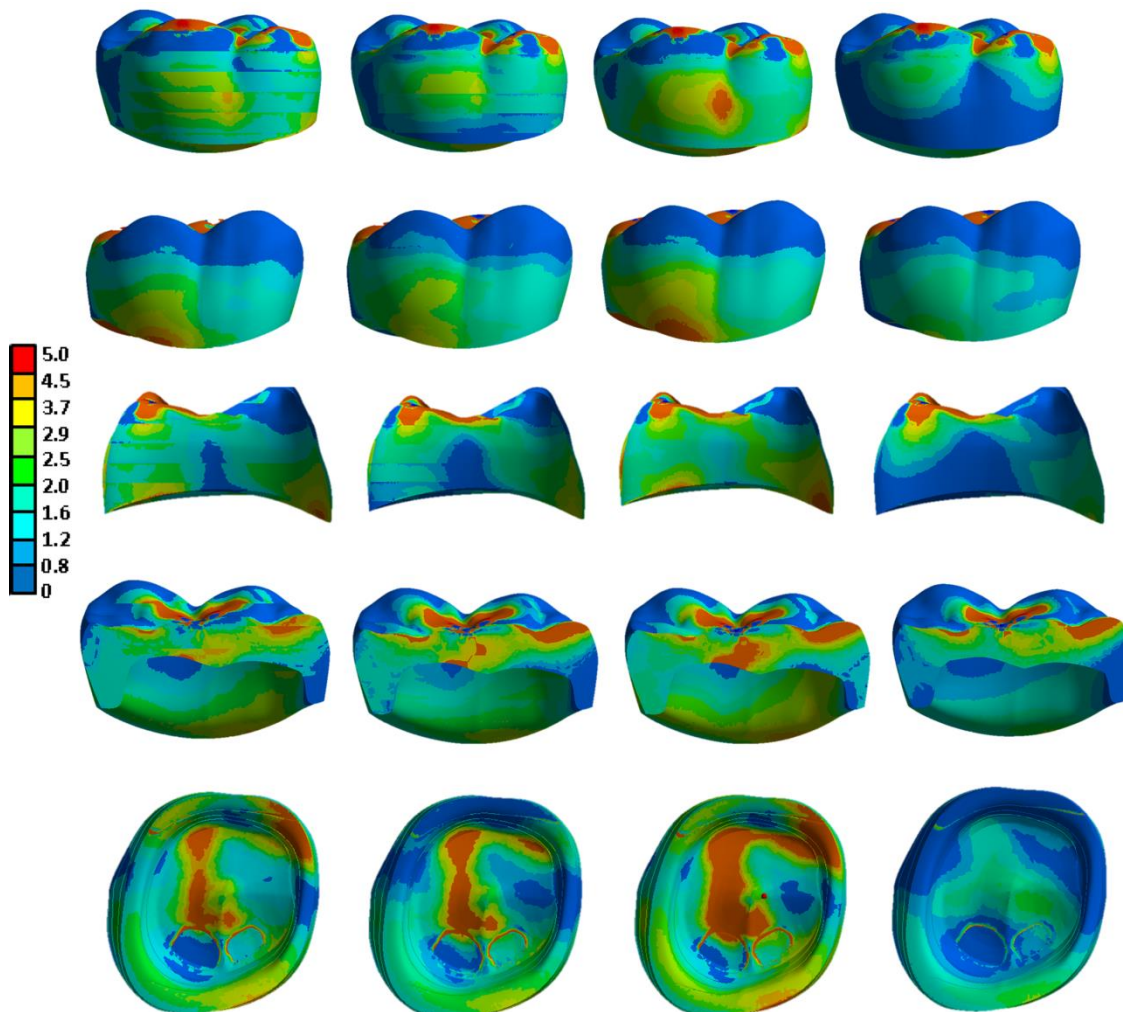


Figure 3: Maximum Principal Stress (MPa) in buccal, palatal and proximal view for the crowns. Sagittal cut and internal crown view.

Table 2: Stress peak, average stress and stress concentration for crown and teeth.

Groups	Results for Crown			Results for teeth		
	Tensile Peak (MPa)	Average Stress (MPa)	Stress Concentration (Peak/Mean)	Tensile Peak (MPa)	Average Stress (MPa)	Stress Concentration (Peak/Mean)
Bioinspired	4.7	3.1	1.51	3.6	2.1	1.71
Reverse	4.8	3.8	1.26	2.9	1.9	1.52
Rigid	5.0	4.2	1.19	1.8	0.9	2.0
Flexible	1.9	1.1	1.72	4.9	3.5	1.42

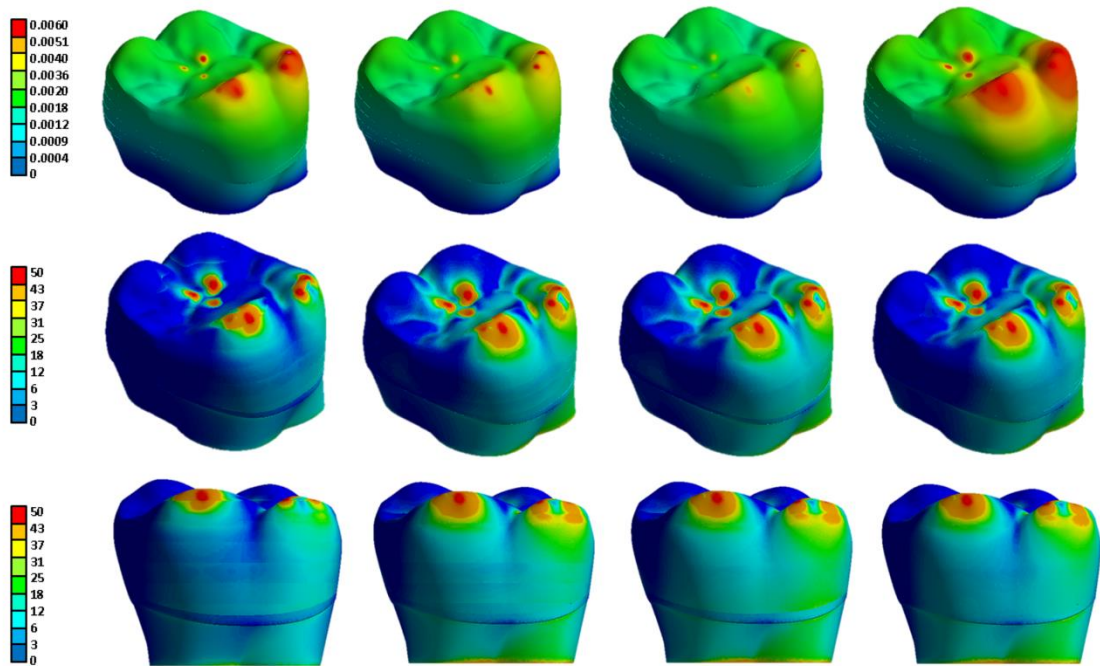


Figure 4: Von-Mises Stress distribution and displacement results in the crowns.

Maximum principal stress analysis shows that the multilayers groups presented intermediate results between the rigid (c) and flexible crowns (d). The bioinspired group (a) showed a better tensile stress distribution pattern in its structure, with lower stress concentration in the tooth compared to the flexible crown (d). The flexible crown (d) presented higher displacement, followed by the bioinspired (a), progressive (b) and rigid crown (c) respectively. According to Von-Mises analysis, the stress distribution was similar across all groups.

## Discussion

The purpose of this research was to evaluate the biomechanical behavior of monolithic crowns with different elastic modulus disposition a numerical simulation. Monolithic crowns present superior flexural and fatigue resistance compared to the traditional bilayer crowns [21,22,23]. In addition, to a favorable biomechanical behavior, the fact that they avoid flaws such as delamination and chipping are attractive factors for the practice of monolithic crowns [15].

Using the finite element analysis method, it was possible to identify similar stress concentration patterns across all groups. Nevertheless, the results suggested that the bioinspired group presented less stress concentration in the tooth, without necessarily using an extremely rigid crown. This is a very significant finding, since one of the current concerns is to preserve the tooth remnant. It is also corroborating with findings from Du et al.[9], who proposed bioinspired multilayer crowns as an alternative to avoid crack propagation.

Considering the restorative material stiffness, the more rigid the material it concentrates more stress with lower stress dissipation for the subsequent structures. Observing this fact, the restorations should resist the masticatory effort in order to avoid fractures, which normally occur during fatigue process, that is according to the mix of moisture and chewing effort.

A very rigid ceramic does not present esthetic characteristics similar to the natural tooth. Thus, to achieve a composition that has both resistance and aesthetics consists on a great challenge in dentistry. In this sense, the concept of bioinspiration challenges contemporary researchers, albeit it is not clear in the literature whether producing bioinspired ceramic restorations will bring superior biomechanical benefits compared with the several of materials currently available on the market.

The literature presents promising results regarding the behavior of the restorations produced with hybrid ceramic [24,25,26]. The tensile region of the crowns (inner surface) shows a lower concentration of stress; in contrast, there is stress dissipation to the tooth remnant. The bioinspired crown proposal minimizes this effect through gradation of rigidity from the occlusal region to the cervical region of the restoration, and demonstrates lower stress concentration compared to the rigid and reverse crowns. When stress is exerted on the occlusal surface and encounters a more rigid ceramic, this layer absorbs part of the stress and dissipates decreasing values for the subsequent layers. Consequently, upon reaching the tensile region, the stress value is lower and therefore, it is not sufficient to fracture the crown, while still dissipating lower stress concentration for the tooth.

When the crown is completely rigid, despite absorbing much of the stress, the value dissipated for the tooth remnant is still higher when compared to the bioinspired crown. In contrast, when the crown is fully flexible, the stress concentration in the occlusal region is lower and the dissipation is greater throughout the restoration. Consequently, there is more stress in the tooth remnant. For reverse crowns, the behavior is very similar to that of rigid crowns, demonstrating that opting for rigidity only in the tensile region does not benefit the tooth remnant.

Table 2 summarizes the stress peak and the average stress value used to calculate the stress concentration factor in a specific area [26]. The rigid crown presents a high tensile stress concentration in its structure, contrasting with the flexible crown, which presents greater stress concentration in the tooth. Both crowns with gradual arrangement of layers present intermediate mechanical behavior among results generated by the rigid and flexible crowns. Therefore, the bioinspired crown showed a similar behavior to the flexible crown, while the reverse crown showed a similar behavior to the rigid crown.

The simulated crowns represent a new concept in the manufacturing of bioceramics. Which may be produced from the homogenization of oxides with a pre-established stoichiometry, through various techniques such as injection, slip casting, pressure casting, gel casting and pressing [27]. The gel casting method is a wet process in which a ceramic suspension is dispersed into organic monomers, resulting in a low viscosity carrier that can be poured into molds with various geometries. After reaction between the monomers, a 3D network of gel polymers is formed and may be submitted to sintering. The pressing method, on the other hand, is able to compact ceramic powder axially in a matrix, also with different geometries. Then, an isostatic press finishes the compaction. With both techniques, it is possible to change the content of the ceramic powder and build layers with different elastic modulus.

Herein, each layer presented different mechanical properties thus, the elastic modulus was changed between the layer in 10 GPa. Although it is a theoretical composition, it is possible to be performed through the previously described techniques. Furthermore, other contributions have already demonstrated that finite element simulation can be used as a previous study to assess the feasibility of constructing a new material [28]. Although promising, these results are simple and should be confirmed by further studies, verifying the viability of making these restorations, as well as, their survival under fatigue.

## **Conclusion**

According to the results the following can be concluded:

The elastic modulus gradation arrangement in full-crowns modifies the stress distribution in the restoration. In addition, the principle of bioinspiration presents promising results regarding lower stress concentration in the tooth remnant.

### References

- [1] F. Zarone, S. Russo, R. Sorrentino, "From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations," *Dent Materials*, vol. 27, pp.83-96, 2011.
- [2] P. Benetti, J.R. Kelly, M. Sanchez, A. Della Bona, "Influence of thermal gradients on stress state of veneered restorations," *Dental Materials*, vol.30, pp.554-63, 2014.
- [3] C. D'Arcangelo, L. Vanini, G.D. Rondoni, F. De Angelis, "Wear properties of dental ceramics and porcelains compared with human enamel," *J Prosthet Dent*, vol.115, no.3, pp.350-5, 2016.
- [4] Y.K. Lee, "Translucency of human teeth and dental restorative materials and its clinical relevance," *Journal of Biomedical Optics*, vol. 20, no.4, pp.1-8, 2015.
- [5] P. Benetti, J.R. Kelly, A. Della Bona, "Evaluation of thermal compatibility between core and veneer dental ceramics using shear bond strength test and contact angle measurement," *Dental Materials*, vol.26, no.8, pp.743-50, 2010.
- [6] M. Kern, M. Sasse, S. Wolfart, "Ten-year outcome of three-unit fixed dental prostheses made from monolithic lithium disilicate ceramic," *J Am Dent Assoc*, vol.143, pp.234-40, 2012.
- [7] T. Otto, W.H. Mörmann, "Clinical performance of chairside CAD/CAM feldspathic ceramic posterior shoulder crowns and endocrowns up to 12 years," *Int J Comput Dent*, vol.18, pp.147-60, 2015.
- [8] A. Rauch, S. Reich, O. Shierz, "Chair-side generated posterior monolithic lithium disilicate crowns: clinical survival after 6 years," *Clin Oral Investig*, vol. 21, no. 6, pp.2083-9, 2017.
- [9] J. Du, X. Niu, N. Rahbar, W. Soboyejo, "Bio-inspired dental multilayers: Effects of layer architecture on the contact-induced deformation," *Acta Biomaterialia*, vol. 9, pp.5273-9, 2013.
- [10] A.A. Al-Maqtari, A.A.A. Razak, M. Hamdi, "3D Finite element analysis of functionally graded multilayered dental ceramic cores," *Dental Materials*, vol. 33, no. 4, pp. 458-65, 2014.
- [11] A. Coldea, M.V. Swain, N. Thiel, "Hertzian contact response and damage tolerance of dental ceramics," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 34, pp.124-33, 2014.

- [13] J.R. Kelly, P. Benetti, “Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice,” *Aust Dent J*, vol. 56, no. 1, pp. 84-96, 2011.
- [14] P. Magne. Pascal Magne: ‘It should not be about aesthetics but tooth conserving dentistry.’ Interview by Ruth Doherty. *Br Dent*, vol. 213, pp. 189-91, 2012.
- [15] L.H. Schlichting, K.K Schlichting, K. Stanley, M. Magne, P. Magne , “An approach to biomimetics: The natural CAD/CAM restoration: a clinical report,” *J Prosthet Dent*, vol. 111, pp. 107-15, 2014.
- [16] Y. Zhang, J.W. Kim, “Graded structures for damage resistant and aesthetic all-ceramic restorations,” *Dental materials*, vol. 25, pp. 781-90, 2009.
- [17] P. Falkowski, P. Bednarek, A. Danelska, “Application of monosaccharides derivatives in colloidal processing of aluminum oxide,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 30, no.14, pp. 2805–11, 2010.
- [18] J. Yang, J. Yu, Y. Huang, “Recent developments in gelcasting of ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 2569-91, 2011.
- [19] L.A. Jongsma, N. De Jager, C.J. Kleverlaan et al, “Shear bond strength of three dual-cured resin cements to dentin analyzed by finite element analysis,” *Dental Materials*, vol. 28, pp. 1080-8, 2012.
- [20] M.G. Roscoe, P.Y. Noritomi, V.R. Novais, C.J. Soares, “Influence of alveolar bone loss, post type, and ferrule presence on the biomechanical behavior of endodontically treated maxillary canines: strain measurement and stress distribution,” *J Prosthet Dent*, vol. 110, pp. 116-26, 2013.
- [21] P.C. Guess, R.A. Zavanelli, N.R. Silva et al, “Monolithic CAD/CAM lithium disilicate versus veneered Y-TZP crowns: comparison of failure modes and reliability after fatigue,” *Int J Prosthodont*, vol. 23, pp. 433-2, 2010.
- [22] J.H. Kim, S.J. Lee, J.S. Park et al, “Fracture load of monolithic CAD/CAM lithium disilicate ceramic crowns and veneered zirconia crowns as a posterior implant restoration,” *Implant Dent*, vol. 22, pp. 66-70, 2013.
- [23] T.A Hamza, R.M. Sherif, “Fracture resistance of monolithic glass-ceramics versus bilayered zirconia-based restorations,” *J Prosthodont*, vol.00, pp. 1-6, 2017.
- [24] N.C. Ramos, T.M. Campos, I.S. Paz, J.P. Machado, M.A. Bottino, P.F Cesar, Melo RM, “Microstructure characterization and SCG of newly engineered dental ceramics,” *Dental Materials*, vol. 32, no. 7, pp. 870-8, 2016.

- [25] H.E. Zhawi, M.R. Kaizer, A. Chughtai, R.R. Moraes, Y. Zhang, “Polymer infiltrated ceramic network structures for resistance to fatigue fracture and wear,” *Dental Materials*, vol. 32, pp. 1352-61, 2016.
- [26] A.M.O Dal Piva, J.P.M. Tribst, A.L.S. Borges, R.O.A. Souza, M.A. Bottino, “CAD-FEA modeling and analysis of different full crown monolithic restorations,” *Dental Materials*, vol. 34, no. 9, pp. 1342-50, 2018.
- [27] O.O. Omatete, M.A. Janney, R.A. Strelow, “Gelcasting—a new ceramic forming process,” *Am Ceram Soc Bull*, vol. 70, no. 10, pp. 1641-9, 1991.
- [28] S. Maietta, R. De Santis, M. Catauro, M. Martorelli, A. Gloria, “Theoretical Design of Multilayer Dental Posts Using CAD-Based Approach and Sol-Gel Chemistry,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, pp. 738, 2018.