



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

NAYARA FERNANDA BARCHETTA

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E
MICROESTRUTURAL DA Y-TZP SINTERIZADA POR
MICRO-ONDAS E DEGRADADA EM MEIO BUCAL**

2019

NAYARA FERNANDA BARCHETTA

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DA Y-TZP
SINTERIZADA POR MICRO-ONDAS E DEGRADADA EM MEIO
BUCAL**

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 DOUTOR, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA.

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

Orientador: Prof. Dr. Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra

Coorientadora: Dra. Anelyse Arata

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).

Barchetta, Nayara Fernanda

Caracterização mecânica e microestrutural da Y-TZP sinterizada por micro-ondas e degradada em meio bucal / Nayara Fernanda Barchetta. - São José dos Campos : [s.n.], 2019.
109 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: Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra
Coorientador: Anelyse Arata

1. Cerâmica zircônia. 2. Resistência à flexão. 3. Degradação em meio bucal. 4. Degradação hidrotérmica. 5. Biofilme. I. Saavedra, Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni, orient. II. Arata, Anelyse, 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

Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra (Orientador)

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP)

Campus de São Paulo

João Paulo Barros Machado

Instituto Nacional de Pesquisas (INPE)

Campus de São José dos Campos

Renata Marques de Melo Marinho

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Estevão Tomomitsu Kimpara

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

São José dos Campos, 28 de maio de 2019.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Paula Cristina de Oliveira Souza Barchetta e Oswaldo Barchetta Neto. Só tenho a agradecer por tudo, ao amor incondicional. Vocês são minha maior motivação, e sempre buscarei deixá-los orgulhosos.

Aos meus irmãos, Rômulo de Souza Barchetta, Giúlia Giovanna Barchetta e Vincenzo Barchetta, vocês são meus pupilos. Fomos ensinados a sempre um cuidar do outro, e tudo o que faço sei que serve de exemplo para vocês, e prometo tentar sempre dar um bom exemplo.

Ao meu marido Fábio Villalta Fucuda, meu maior incentivador em todos os sentidos. Não tenho palavras para expressar a gratidão que tenho por você estar na minha vida. Te admiro muito! Espero ficarmos bem velhinhos e rabugentos juntos, e rir de tudo isso nas nossas bodas de ouro.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

*Ao meu orientador, **Guilherme Saavedra**, por estes cinco anos e meio, de agradável convívio, desde o primeiro e-mail no mestrado, até o último antes de finalizar a escrita desta tese, sempre foi muito gentil e educado. É um profissional que inspira todos os seus orientados a sempre buscarem o melhor de si. Muitas oportunidades que tive durante a pós-graduação devo a você. Agradeço também aos ensinamentos nas clínicas, tanto na pós-graduação quanto na graduação, que levarei para a vida toda. Obrigada por sempre trazer as novidades tecnológicas ao nosso programa de pós-graduação. Obrigada pela orientação!*

*À minha coorientadora **Anelyse Arata**, que me ajudou muito desde o mestrado, no delineamento das pesquisas e nos testes realizados. Mesmo não estando no Brasil, você se fez muito presente. Grande parte deste trabalho realizado devo à sua contribuição. Obrigada!*

Aos voluntários da pesquisa, pela paciência e perseverança, vocês foram fundamentais para que tudo isso fosse possível. Obrigada!

*Aos meus **Professores** que tive durante a graduação, mestrado, doutorado e também na vida profissional, que sempre, de alguma maneira, plantaram uma semente do desejo de aprender todos os dias. Que me fizeram admirar esta profissão linda, que tem como base a transmissão do conhecimento ao próximo. E em especial, meus agradecimentos aos **professores da pós-graduação** que veem na pesquisa uma forma de melhorar, ainda que aos poucos, a ciência e sua contribuição na sociedade.*

Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

*“Aqueles que passam por nós não vão sós.
Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.”*

Antoine de Saint-Exupery

Agradeço ao Instituto de Ciência e Tecnologia - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, na pessoa do diretor Prof. Estevão Tomomitsu Kimpara, por proporcionar todo o suporte necessário para a realização desta pesquisa. Universidade referência em excelência na Odontologia, a qual tenho muito orgulho em fazer parte.

Ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia Restauradora, coordenado pelo Prof. Adj. Alexandre Luiz Souto Borges.

A Especialidade em Prótese Dentária, que é coordenada pelo Prof. Marco Antonio Bottino.

A Seção Técnica de Pós-Graduação, agradeço à colaboração e à eficiência de sempre, Bruno Shiguemitsu Marques Tanaka, Sandra Mara Cordeiro e Carolina Lourenço Rei.

A todos Professores do Programa de Pós-Graduação em Odontologia Restauradora. Em especial à Profa. Renata Marques de Melo Marinho, obrigada pelos ensinamentos sobre pesquisa nos créditos, e que refletiram também na minha dissertação e tese. E ao Prof. Lafayette Nogueira Junior, que de um jeito descontraído e leve, é focado em passar o que sabe aos alunos, obrigada pelos ensinamentos nas clínicas de sexta em implantodontia.

Aos professores da disciplina de COAT (Centro de Oclusão e Articulação Temporomandibular) Prof. Wagner de Oliveira e Prof. Sigmar de Mello Rode, pude aprender muito, e tenho muito ainda a aprender, sobre esse complexo mundo da oclusão e ATM. Obrigada pelos ensinamentos e pela convivência agradável no período de estágio docência.

Ao Prof. Tarcísio José de Arruda Paes Junior, pelo suporte em um caso clínico, no qual pude conhecê-lo mais e demonstrou ser, além de um excelente profissional, uma excelente pessoa.

Ao Prof. Ivan Balducci, agradeço a todo o suporte com as análises estatísticas deste e de outros trabalhos. Professor que considero muito, pois pode ter certeza que o senhor não só “deu o peixe, como ensinou a pescar”, e acredito que essa é a essência da arte de ensinar. Obrigada, por me ensinar a pescar professor. Mesmo com a certeza de que ainda tenho muito a aprender. Sempre lembrarei com muito carinho dos cafezinhos e conversas sobre a vida, que muito me ensinaram.

Aos meus coorientados, alunos de iniciação científica e de trabalho de conclusão de curso, Larissa Guazzelli Nanni, Sara Moraes dos Santos, Raphael Luiz dos Santos Rodrigues e Thais Nascimento Del Tedesco. Cada um com sua maneira de ser, fez de mim uma professora melhor, uma pessoa melhor. Obrigada pelo convívio, nas conversas e trabalhos em laboratório. Tudo fez mais sentido quando pude ajudar na formação profissional de vocês. Obrigada por me permitirem fazer parte desse processo.

Ao laboratório de microbiologia do ICT-UNESP, na pessoa da Profa. Juliana Junqueira, e ao pós-doutorando Rodnei Rossoni, por todo o suporte na análise e discussão da parte microbiológica deste trabalho, obrigada pela disposição em nos ajudar.

Aos técnicos do Laboratório de Prótese Dentária, Lilian Vilela pelo suporte com os materiais, e em especial ao Marco Alfredo e Fernando Carlos Fontes, que sempre nos recebem com um sorriso no rosto, e me deram suporte durante as clínicas, por vezes corridas. Vocês deixam o segundo andar da Odonto mais alegre. Obrigada!

Ao técnico Fernando Carlos Fontes, que além de me dar suporte nas clínicas, também abraçou a missão de confeccionar os dispositivos de todos os voluntários da pesquisa. E os fez com muito carinho, tenho certeza. Muito obrigada.

À colaboradora do departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, Juliane Damasceno, obrigada pela atenção e dedicação, sempre muito prestativa.

Aos colaboradores do Laboratório de Materiais Odontológicos e Prótese Dentária, Dra Thais Cachuté Paradella pelo suporte no MEV, EMIC e nas traduções também. E ao Márcio Eduardo Marques por ser tão prestativo e engrandecer nosso laboratório, sempre querendo torná-lo um ambiente ainda melhor.

Aos colaboradores da limpeza e da segurança, que são essenciais para o funcionamento da instituição como um todo.

Ao pessoal da cantina, em especial à dona Vilma e à Solange, que sempre nos recebem tão bem.

Aos colaboradores da biblioteca, que sempre estão dispostos a nos dar o suporte necessário, em especial à Renata Ap. Couto Martins e ao Rafael Lopes da Cunha.

Ao Comitê de Ética em Pesquisa Envolvendo Seres Humanos (CEPh), na pessoa da Profa. Denise Nicodemo. Aprendi muita coisa, não só em pesquisa Odontológica, como em diversas outras áreas do conhecimento, no período que estive como membro discente do comitê. O trabalho que vocês exercem é muito bonito e fundamental para o desenvolvimento da ciência.

A todos meus amigos da pós-graduação, pelo convívio e ensinamento diário, e por vezes dividirem um pouco a carga do dia a dia. Em especial à minha turma de doutorado: Pollyanna Nogueira Ferreira da Silva, Jaiane Bandoli Monteiro, Jean Soares Miranda, Tabata Prado Sato, Marcelo Gallo Olliane. Muito obrigada pela parceria.

Ao nosso grupo Saavedra's Science, formado pelos orientados de pós-graduação do Prof. Guilherme: Júlio Luz, Hilton Riquieri, Guilherme Andrade, Ana Beatriz Gomes, Elisa Grassi e em especial ao Pedro Diamantino, que me ajudou na captação e moldagem dos voluntários, junto com a Mariana Gadelho Gimenez. Vocês fizeram toda a diferença, muito obrigada!

A empresa VIPI, pelo fornecimento da cerâmica utilizada neste e em outros estudos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela Bolsa concedida durante dois anos do meu curso de Doutorado.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo Auxílio Pesquisa (Processo FAPESP nº 2017/07636-9), que possibilitou o financiamento deste e de outros trabalhos.

Aos Professores do IPEN-CCTM, Profa. Dolores Ribeiro Ricci Lazar e Prof. Valter Ussui, pelos ensinamentos e auxílios nos trabalhos, de mestrado, iniciações científicas e doutorado.

Ao Prof. João Paulo Barros Machado (INPE), por todo o suporte no DRX e MEV, pelos ensinamentos e pelo agradável convívio, sempre muito prestativo, ajudou a engrandecer nosso trabalho.

Aos meus colegas de trabalho da Escola de Especialistas de Aeronáutica (EEAr), agradeço a oportunidade de poder trabalhar com vocês e fazer parte da Força Aérea Brasileira, está sendo uma experiência ímpar na minha vida. Agradeço também a valorização do estudo pela seção Odontológica.

Agradeço a todos que de alguma forma ajudaram na composição deste trabalho.

*”Palavra puxa palavra, uma ideia traz outra, e assim se faz um livro,
um governo, ou uma revolução...”*

Machado de Assis

SUMÁRIO

RESUMO	14
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 Odontologia livre de metal	23
2.2 Mecanismos de tenacificação da Y-TZP	26
2.3 Mecanismos de degradação da Y-TZP	28
2.3.1 Y-TZP <i>in situ</i>	34
2.3.2 Ensaio de resistência mecânica após a degradação da Y-TZP	38
2.4 Importância do processo de sinterização	40
2.5 Processo de sinterização por energia de micro-ondas	44
3 PROPOSIÇÃO	51
4 MATERIAL E MÉTODOS	52
4.1 Degradação em reator hidrotérmico	56
4.2 Análise de contração volumétrica	57
4.3 Análise por difração de raios X (DRX)	58
4.4 Análise da rugosidade superficial	59
4.5 Análise do ângulo de contato	60
4.6 Seleção dos participantes	62
4.7 Confeção do dispositivo bucal e fixação dos espécimes	63
4.8 Quantificação total de micro-organismos aderidos: análise pela contagem das unidades formadoras de colônias (UFC/mL)	65
4.9 Análise de biofilme por microscopia eletrônica de varredura (MEV) ...	65
4.10 Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)	66

4.11 Ensaio de resistência à flexão biaxial	67
4.12 Análise estatística	69
5 RESULTADO	70
5.1 Participantes do estudo.....	70
5.2 Análise de contração volumétrica.....	70
5.3 Análise por difração de raios X (DRX)	71
5.4 Análise da rugosidade superficial.....	73
5.5 Análise do ângulo de contato.....	75
5.6 Quantificação total de micro-organismos aderidos: análise pela contagem das unidades formadoras de colônias (UFC/mL)	76
5.7 Análise de biofilme por microscopia eletrônica de varredura (MEV)...	77
5.8 Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)	78
5.9 Ensaio de resistência à flexão biaxial	81
6 DISCUSSÃO	83
7 CONCLUSÃO	92
REFERÊNCIAS	93
APÊNDICES	105
ANEXO.....	107

Barchetta NF. Caracterização mecânica e microestrutural da Y-TZP sinterizada por micro-ondas e degradada em meio bucal [tese]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2019.

RESUMO

Neste estudo avaliou-se por caracterização mecânica e microestrutural, a degradação em meio bucal e *in vitro* da cerâmica Y-TZP sinterizada por energia de micro-ondas em comparação ao método convencional. Foram confeccionados noventa e seis discos por CAD-CAM (ISO 6872), sinterizados de modo convencional (C) 1530°C/120 minutos e por energia de micro-ondas (M) 1450°C/15 minutos. E submetidos à degradação hidrotérmica em reator pressurizado (E) (1,5h/150°C/3 bar) e à degradação *in situ* (B) (240 horas em meio bucal), formando-se 8 grupos (n = 12): M, C, ME, CE, MB, CB, MEB e CEB. Foram realizadas análises de contração volumétrica, difração de raios-X (DRX), rugosidade superficial (Ra e Rz), ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV), quantificação do biofilme por UFC/mL e análise de resistência mecânica por flexão biaxial. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente por *t-Student*, Anova dois e três fatores, e teste de Tukey (5%). Por DRX observou-se transformação de fase tetragonal para monoclinica (t-m) nos grupos envelhecidos, exceto para o grupo MB. Não foram observadas diferenças significantes na contração volumétrica (p=0,274), na rugosidade Ra (p=0,137) e Rz (p=0,187), assim como nos valores de ângulo de contato entre os métodos de sinterização (p=0,669). Por MEV observou-se a presença de formação de biofilme inicial e na contagem de Unidades Formadoras de Colônias (UFC/mL) foi maior quando os espécimes foram previamente envelhecidos *in vitro* (p=0,001). No ensaio de resistência à flexão biaxial foi observado o efeito interação (p=0,005) para as três variáveis, sinterização, envelhecimento *in vitro* e envelhecimento *in situ*, com aumento da resistência para os grupos sinterizados pelo método convencional após os envelhecimentos, devido ao aumento de tensão de transformação superficial. E houve equivalência estatística entre todos os grupos micro-ondas comparados aos grupos controle. Concluiu-se que o método de envelhecimento *in situ* por 240 horas foi capaz de transformar a fase t-m da superfície da cerâmica, sendo que a sinterização por energia de micro-ondas influenciou positivamente a resistência à degradação hidrotérmica à baixa temperatura (LTD), além da redução no tempo de sinterização em mais de 80%.

Palavras-chave: Cerâmica zircônia. Degradação em meio bucal. Degradação hidrotérmica. Resistência à flexão. Rugosidade superficial. Biofilme.

Barchetta NF. Mechanical and microstructural characterization of Y-TZP sintered by microwave and degraded in the buccal medium [doctorate thesis]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2019.

ABSTRACT

In this study it was evaluated the effect of in situ low temperature degradation of yttrium oxide stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) ceramics sintered by microwave energy in comparison to the conventional method. Ninety-six discs milled by CAD/CAM (ISO 6872) were divided in: conventionally sintered (C) at 1530 ° C / 120 minutes and microwave energy (M) 1450°C / 15 minutes. Specimens were submitted to hydrothermal degradation in a pressurized reactor (E) (1.5h / 150°C / 3 bar) and in situ degradation (B) (240 hours in the buccal medium), forming eight groups (n=12): M, C, ME, CE, MB, CB, MEB and CEB. Specimens were evaluated through analysis of volumetric contraction, X-ray diffraction (XRD), surface roughness (Ra and Rz), contact angle, scanning electron microscopy (SEM), biofilm quantification by CFU / mL and biaxial flexural strength. Results were statistically analyzed through t-Student, two, three-way Anova and Tukey tests (5%). By XRD, tetragonal to monoclinic phase transformation (t-m) was observed in the aged groups, except for the MB group. No significant differences were observed in the volumetric contraction ($p = 0.274$), Ra roughness ($p = 0.137$) and Rz ($p = 0.187$), as well as contact angle values between sintering methods ($p = 0.669$). SEM images showed that the initial biofilm formation was observed after 8 hours in situ, an increase of CFU / mL occurred when the specimens were previously aged in vitro ($p = 0.001$). Regarding biaxial flexural strength, the interaction effect ($p = 0.005$) for the three variables, sintering method, hydrothermal aging and in situ aging was observed, with increased resistance for the sintered groups by the conventional method after aging, and statistical equivalence for the microwave groups, aged or not, compared to the control groups. The in situ aging method for 240 hours was induced the t-m phase transformation the surface of the ceramic, and sintering by microwave energy had a positive effect on the resistance to low temperature hydrothermal degradation (LTD), besides reduction in sintering time by more than 80%.

Keywords: Zirconia ceramic. Oral degradation. Hydrothermal degradation. Flexural strength. Surface roughness. Biofilms.

1 INTRODUÇÃO

Principais períodos históricos foram nomeados pelos materiais que os dominaram, como a Idade da Pedra e a Idade do Bronze, e conseqüentemente a era moderna é marcada por uma variedade de materiais cerâmicos cada vez mais desenvolvidos, portanto, caso houvesse uma denominação atual poderia ser chamada de “Idade da Cerâmica” (Vagkopoulou et al., 2009), principalmente na área Odontológica. As cerâmicas a base de zircônia permitiram avanços significativos na área biomédica (Glover et al., 2018; Akiba et al., 2017; Nanbu et al., 2007; Manicone et al., 2007; Depprich et al., 2008; Siddiqi et al., 2017; Akgungor et al., 2008; Kittipibul, Godfrey, 1995; Denry, Kelly, 2014; Sailer et al., 2018) devido à biocompatibilidade, estética favorável e alta resistência, e na área odontológica atendem à demanda da Odontologia livre de metal, em conjunto a outros materiais cerâmicos com excelente custo benefício (Vagkopoulou et al., 2009) e ao aprimoramento da tecnologia CAD-CAM (Miyazaki et al., 2013; El-Ghany, Sherief, 2016; Turon-Vinas, Anglada, 2018).

A zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) apresenta uma extensa gama de indicações clínicas (Manicone et al., 2007). A Y-TZP é composta por uma fase tetragonal metaestável (t) que ocorre em temperatura ambiente, estabilizada por meio da adição de óxidos como 2-8 mol% de ítria (Y_2O_3) (Piconi, Maccauro, 1999; Mazaheri et al., 2008; Chevalier et al., 2009). Apresenta alta resistência à flexão e tenacidade à fratura quando comparada aos demais materiais cerâmicos odontológicos (Denry, Kelly, 2014), o que permite sua confiabilidade clínica para extensas reconstruções (Sailer et al., 2018). É um material altamente biocompatível, equivalente ao titânio (Depprich et al., 2008; Siddiqi et al., 2017), esteticamente adequado para a substituição de elementos dentários perdidos (Miyazaki et al., 2013), apresenta boas

características tribológicas (Kim, Kim, 2008), e é quimicamente inerte (Kretzer et al., 2018).

As boas propriedades mecânicas desse material provêm do processo de tenacificação por transformação martensítica, que ocorre sob estresse do material. Durante esse processo, uma transformação de fase tetragonal para fase monoclinca (t-m) acontece, e resulta em expansão volumétrica dos grãos de 3 a 4% ao redor de uma trinca em potencial, o que leva ao desenvolvimento de tensão de compressão que se opõe à propagação da trinca, uma vez que a energia associada à propagação é dissipada (Piconi, Maccauro, 1999; Kelly, Rose, 2002; Chevalier et al., 2009).

Porém, essa mesma transformação t-m pode ocorrer em baixas temperaturas (como em meio corpóreo a 37°C) e em meio aquoso a transformação é acelerada (Chevalier et al., 2007; Lughì, Sergo, 2010; Arata et al., 2014, 2015; Gremillard et al., 2018). Esse fenômeno é chamado degradação hidrotérmica ou degradação à baixa temperatura (*low-temperature degradation* - LTD) (Kobayashi et al., 1981), que depende do equilíbrio entre o acúmulo de tensões compressivas residuais e o microtrincamento, o qual pode resultar em danos ou ganhos a microestrutura da Y-TZP, de acordo com o tempo e a intensidade do estresse gerado, o que poderia ocorrer em meio bucal (Chevalier et al., 2011).

O envelhecimento em meio bucal pode promover a degradação da zircônia com maior facilidade se comparado ao método de envelhecimento *in vitro* (Miragaya et al., 2017; Borges et al., 2019), sendo um motivo de preocupação devido à junção de fenômenos como: constante mudança de temperatura (Palmer, Barco, 1992; Choi et al., 2016), presença de umidade, cargas mastigatórias (Barcellos et al., 2018) e alterações do pH por fontes exógenas ou pela ação do biofilme na liberação de ácidos (Turp et al., 2012; Egilmez et al., 2014; Choi et al., 2016; Senneby et al., 2017).

A degradação poderá ocorrer em situações clínicas nas quais a cerâmica

fica exposta em meio bucal, sendo utilizada como material para infraestrutura (Guazzato et al., 2004; Manicone et al., 2007), coroas monolíticas em próteses dentárias fixas, pilares protéticos sobre implantes dentários (Manicone et al., 2007), implantes dentários de zircônia (Depprich et al., 2008; Siddiqi et al., 2017), ou mesmo em brackets ortodônticos (Kittipibul, Godfrey, 1995). Além disso, não se sabe até que ponto a penetração de fluídos dos túbulos dentinários pode afetar a camada de cimento e entrar em contato com a cerâmica a longo prazo (Jevnikar et al., 2000).

Os principais fatores que interferem na degradação à baixa temperatura são: teor e natureza do estabilizante, tamanho de grão e o estresse mecânico (Lughi, Sergo, 2010). Portanto, o tempo e a temperatura de sinterização devem ser cuidadosamente controlados para a obtenção de todas as propriedades mecânicas, químicas e microestruturais esperadas, uma vez que com o aumento da temperatura de sinterização ocorre o crescimento de grão e, quanto maior o grão, maior será a susceptibilidade à transformação de fase e menor será a resistência a LTD (Lawson, 1995; Hallmann et al., 2012; Kosmač, Kocjan, 2012; Inokoshi et al., 2014; Denry, Kely, 2014, ; Turon-Vinas, Anglada, 2018; Borges et al., 2019).

O método de sinterização pode ocorrer por energia de micro-ondas, em que o material absorve energia eletromagnética volumetricamente, o que gera calor em todo o espécime (Katz, 1992; Agrawal, 1998; Menezes et al., 2007a; Oghbaei, Mirzaee, 2010; Koltsov et al., 2018), diferente do que ocorre com o método de sinterização convencional, no qual o calor é transferido entre os objetos por condução térmica, e aquece primeiramente a superfície do material e em seguida o seu interior (Katz, 1992; Oghbaei, Mirzaee, 2010).

O micro-ondas proporciona um aquecimento uniforme que apresenta muitas vantagens sobre o método convencional, incluindo redução do tempo e temperatura de sinterização, maior taxa de aquecimento, com grãos menores e

mais uniformes, melhores propriedades físicas e mecânicas, além de ser um método mais econômico, com menor consumo de energia (Katz, 1992; Agrawal, 1998; Menezes et al., 2007a; Oghbaei, Mirzaee, 2010).

Barchetta et al. (2016) desenvolveram um protocolo para a sinterização de Y-TZP odontológica (depósito de patente: BR1020160279542) por meio de energia de micro-ondas, que sinteriza a Y-TZP no tempo total de 105 minutos, contrastando com o método convencional que necessita de 586 minutos para a conclusão do processo de sinterização, e com melhorias na microestrutura da cerâmica e no tempo de processamento. Várias outras pesquisas têm sido realizadas com o intuito de aprimorar e analisar o material sinterizado por energia de micro-ondas (Katz, 1992; Menezes et al., 2007a; Mazaheri et al., 2008; Oghbaei, Mirzaee, 2010; Almazdi et al., 2012; Saka, Yuzugullu, 2013; Marinis et al., 2013; Presenda et al., 2015a, 2015b, 2017; Bykov et al., 2016; Kim, Kim 2017; Luz, 2018; Koltsov et al., 2018). Porém, a literatura é limitada com relação à informação sobre a Y-TZP sinterizada por energia de micro-ondas na degradação ao longo do tempo, bem como não se encontram estudos que avaliaram a zircônia sinterizada por energia de micro-ondas após a colocação em meio bucal.

Portanto, o presente estudo verificou se a sinterização de Y-TZP, por energia de micro-ondas, poderia influenciar a suscetibilidade na degradação em baixa temperatura após o envelhecimento hidrotérmico e colocação em meio bucal, mediante às análises microestruturais e de resistência mecânica, em comparação ao método de sinterização convencional.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Quando se busca a palavra ‘zirconia’, em um banco de dados específico da área biomédica (PubMed), encontram-se 7.231 pesquisas entre os anos de 1948 a 2019. Define-se como um composto químico base para diversos estudos em variados setores dentro da área biomédica.

Foi identificado, pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth em 1789, o dióxido de zircônio (ZrO_2) ou também chamado de zircônia, e dentre tantas utilidades, percebeu-se como biomaterial cerâmico em meados de 1969, que por meio da adição de óxidos metálicos (MgO , CaO , CeO_2 e Y_2O_3), torna-se um material com boa estabilidade química e dimensional, resistência mecânica e tenacidade, juntamente a um módulo de Young, aproximadamente, na mesma ordem de grandeza de ligas de aço inoxidável (Piconi, Maccauro, 1999). Pode ser encontrada em grande área da Austrália e no Brasil, como mineral badeleita e na Índia, como zirconita ($ZrSiO_4$) (Lughi, Sergio, 2010).

A zircônia, em sua forma pura, possui uma estrutura cristalina polimórfica e pode ser encontrada em três formas: fase monoclínica (m) em temperatura ambiente, tetragonal (t) acima de $1170^\circ C$, cúbica (c) acima de $2370^\circ C$, sendo suas melhores propriedades encontradas na fase tetragonal. Para assegurar a estabilização nesta fase em temperatura ambiente é necessária a adição óxidos metálicos, e mais comumente se encontra a utilização de 2-5 mol % de ítria (Y_2O_3) e que incorporada à zircônia (ZrO_2) formam a denominada zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) (Piconi, Maccauro, 1999; Chevalier et al., 2009).

A fundamentação da estabilização da ZrO_2 em fase tetragonal por Y_2O_3 , baseia-se na eficiência da ligação entre essas moléculas (cátions e ânions), uma vez que a superlotação de oxigênio ao redor do Zr^{4+} é responsável pela fragilidade

da zircônia tetragonal não dopada, pois a dopagem gera vacâncias de oxigênio adjacentes ao íon Zr, e o Y é altamente eficiente no alívio da superlotação de oxigênio, gerando espaços vazios de oxigênio ao redor do zircônio. O Y^{3+} é o maior estabilizador da zircônia na fase tetragonal, em comparação a outros dopantes como o Ce^{4+} (cério) por exemplo (Li et al., 1994a, 1994b).

Inicialmente o uso de Y-TZP foi adotado na área biomédica ortopédica, na qual se encontra na literatura vasta lista com relação às próteses de quadril de Y-TZP, bem como estudos iniciais sobre o processo de manuseio e degradação desse material, como na revisão literária publicada por Piconi, Maccauro (1999). E dentre outras citações, na literatura encontram-se várias utilizações dessa cerâmica: na composição de próteses de quadril, próteses de joelho (Glover et al., 2018), brocas de desgaste ósseo (Akiba et al., 2017), agulhas para punção (Nanbu et al., 2007), material para infraestrutura ou coroas monolíticas em próteses dentárias fixas, pilares protéticos sobre implantes dentários (Manicone et al., 2007), implantes dentários de zircônia (Depprich et al., 2008; Siddiqi et al., 2017), pinos intrarradiculares (Akgungor et al., 2008), brackets ortodônticos (Kittipibul, Godfrey, 1995), ou até mesmo em estudos iniciais sobre implantes de calota craniana (Davoodzadeh et al., 2018).

Na Odontologia a Y-TZP apresenta um lugar bem estabelecido na clínica atual, devido às suas propriedades físico-biológicas e ao aprimoramento da tecnologia por CAD-CAM (*computer-aided design and computer-aided manufacturing*) (Miyazaki et al., 2013; El-Ghany, Sherief, 2016).

Essa tecnologia permite, por meio de escaneamento intrabucal do molde ou do modelo de gesso, o desenho da peça em programa computacional e fresagem do bloco cerâmico pré-sinterizado, realizando a confecção de peças cerâmicas com agilidade e precisão. Durante esse processo de desenho, a peça é projetada entre 20,8% (Alghazzawi et al., 2012) a 25% de aumento com relação ao tamanho final (Denry, Kelly, 2008), esse dado já é programado

automaticamente no software para compensar a contração volumétrica que ocorre no processo de sinterização após atingir 1000°C (Denry, Kelly, 2008).

A introdução do sistema CAD-CAM proporciona o desenvolvimento de novos materiais mais previsíveis e estéticos, que fornecem maior longevidade ao tratamento. A fim de gerar aumento na eficiência do processo laboratorial, e obter melhor ajuste da prótese, durabilidade mecânica e previsibilidade clínica (Miyazaki et al., 2013).

A Y-TZP possui as propriedades mecânicas mais altas já registradas em uma cerâmica odontológica, e permite a confecção de próteses parciais fixas posteriores, com fina camada de infraestrutura (Denry, Kelly, 2014). Pode ser utilizada para reconstruções extensas em próteses fixas, sendo comparadas estatisticamente às próteses metalo-cerâmicas (Sailer et al., 2018), que fazem referência ao “padrão ouro” deste tipo de restauração odontológica.

As aplicações da Y-TZP na área protética/implantodontica vêm ganhando destaque, podendo ser utilizada como material para confecção de próteses fixas, implantes de zircônia e pilares sobre implantes. Apresenta-se como uma alternativa ao tratamento com implantes de titânio (Depprich et al., 2008; Han et al., 2016), sendo indicada para pacientes que necessitem de adequação estética, ou mesmo que apresentem preocupação quanto à sensibilidade ao uso de metal e querem evitar restaurações metálicas como amálgama e implantes de titânio (Siddiqi et al., 2017). Devido ao aumento dos casos de hipersensibilidade ao titânio (Sicilia et al., 2008; Egusa et al., 2008) e ao crescente aumento na preocupação quanto à presença de íons metálicos nocivos, derivados de ligas metálicas, no organismo (Milosev et al., 2000; Campbell et al., 2008; Chang et al., 2012, Sabah et al., 2011; Oliveira et al., 2015; Fage et al., 2016; Milheiro et al., 2016; Stevenson et al., 2018).

A crescente demanda de pacientes por estética e biossegurança, fez com que as próteses livres de metais obtivessem sua notoriedade. Entretanto, ainda se

nota a necessidade de aprimoramento dos materiais, assim como novas tecnologias de processamento, para atender a esta demanda de pacientes, sendo uma excelente opção as próteses de Y-TZP utilizadas como infraestrutura ou como restauração monolítica (*full-contour*) (Miyazaki et al., 2013).

2.1 Odontologia livre de metal

Com a finalidade de obtenção de melhores resultados estéticos na área odontológica restauradora, o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos teve aumento significativo nas últimas duas décadas (Conrad et al., 2007; Vagkopoulou et al., 2009; Miyazaki et al., 2013). Destacando-se dentre esses materiais, a zircônia, que tem contribuído para o rápido desenvolvimento da odontologia livre de metal, fornece alta biocompatibilidade, melhor estética e maior resistência (Vagkopoulou et al., 2009).

As boas propriedades ópticas, em conjunto às qualidades acima citadas, fazem da Y-TZP um material de ampla gama de indicações clínicas, desde coroas unitárias, próteses fixas de até 14 elementos (Vita Zahnfabrik, 2019), pilares sobre implantes e até mesmo os próprios implantes (Miyazaki et al., 2013).

A Odontologia livre de metal, está inicialmente associada a fatores estéticos. As conhecidas próteses fixas metalo-cerâmicas apresentam limitação estética particularmente no limite cervical, podendo ocorrer a exposição da margem metálica do coping de infraestrutura, resultando na diminuição de transmissão de luz e causando uma aparência escura no limite cervico-gengival (Swati et al., 2010).

Em casos de implantes, dependendo do perfil gengival, a liberação de íons metálicos, após a instalação dos implantes de titânio, pode levar a coloração da

região da gengiva de forma lenta e contínua, de modo que em longo prazo possa comprometer a estética (Han et al., 2016). A Y-TZP é uma alternativa frente a estes metais, pois permite ser confeccionada como: infraestrutura com aplicação de porcelana, em implantes dentários, pilares sobre implantes, ou também se utilizando de zircônias de alta translucidez em próteses monolíticas (Miyazaki et al., 2013).

A Odontologia livre de metal, iniciou-se devido à demanda estética, além disso, visou eliminar a liberação de metais pesados em meio bucal. Os materiais metálicos dentários liberam íons no ambiente bucal, que possuem capacidade de interação com os tecidos e fluídos orais (Matusiewicz, 2014).

Um estudo realizado por Milheiro et al., 2016, demonstrou o potencial tóxico que ligas metálicas odontológicas podem causar danos ao organismo. Os pacientes são expostos oralmente a esses constituintes, e o contato a longo prazo, das restaurações metálicas com os tecidos sulculares, podem levar a reações adversas como a gengivite crônica não associada ao biofilme. Como o sulco gengival é um ambiente privilegiado para o acúmulo de íons metálicos, os metais utilizados em ligas para próteses e ortodontia (Cu, Ag, Pd e Ni) podem se acumular nesta região. Sendo capazes de afetar a viabilidade celular de forma tóxica mesmo em concentrações muito baixas, o que pode gerar reações adversas, e levar à etiopatogenia de periodontite na região. Porém, ainda é observada a grande demanda de ligas em Cr-Co (Kamada et al., 2017) para próteses, e aço-inox com Ni, Cr-Co, Ti em aparelhos ortodônticos (Assad-loss et al., 2008). Possivelmente por falta de estudos clínicos em longo prazo.

A sensibilidade ao metal cobalto-cromo pode causar reações imunológicas como efeitos sistêmicos associados à cefaleia, alterações cognitivas, anormalidades hematológicas e alterações neuromusculares (Campbell et al., 2008). Nos últimos anos foram realizadas mudanças notáveis com relação à redução drástica no emprego de amálgama e alguns tipos de ligas metálicas, sendo

as principais razões relacionadas a aspectos estéticos, poluição ambiental e toxicidades dos metais (Matusiewicz, 2014).

A presença de metal em meio corpóreo, pode apresentar efeitos deletérios em próteses ortopédicas de metal/metal (cabeça do fêmur e encaixe no quadril), com excessiva liberação de metais, resultando em níveis de até 100 vezes de Cr-Co no sangue, e aumento desses metais nos tecidos biológicos (Matusiewicz, 2014).

Além disso, foi observada a presença de pseudotumores em 70% dos pacientes tratados com esses tipos de próteses metálicas (Sabah et al., 2011; Chang et al., 2012), e metaloses, causadas por reações inflamatórias resultantes da corrosão metálica. Essas patologias associadas ao metal são drasticamente reduzidas à adoção de dispositivos protéticos não metálicos compostos de polietileno e cerâmica à base de zircônia (Oliveira et al., 2015).

Preocupações quanto à utilização de implantes metálicos de titânio foram relatadas após casos de hipersensibilidade a esse metal (Egusa et al., 2008; Sicilia et al., 2008), sendo encontrados em materiais odontológicos e ortopédicos. Embora o titânio seja considerado biocompatível e inerte, partículas e íons desse material também podem induzir a liberação de citocinas e causar necrose, fibrose e outras reações nos linfonodos regionais, fígado e baço (Milosev et al., 2000).

Poucas evidências, dos possíveis efeitos tóxicos e alérgicos do titânio no organismo, são encontradas na literatura devido à dificuldade encontrada nos métodos de detecção da alergia ao titânio (Fage et al., 2016). Porém, deve-se levar em consideração a existência deste fator, uma vez que há relatos na literatura de pacientes que apresentaram alergia ao titânio (Sicilia et al., 2008). Sendo indicado como uma alternativa viável para estes pacientes os implantes de zircônia (Depprich et al., 2008).

A biocompatibilidade foi definida como a resposta adequada do hospedeiro a uma aplicação específica do material (El-Ghany, Sherief, 2016).

Sendo as cerâmicas Y-TZP altamente biocompatíveis (Depprich et al., 2008; Brook et al., 2012; Siddiqi et al., 2017) e bioinertes (Aminian et al., 2016).

Em um estudo de revisão literária, Siddiqi et al. (2017) abordaram 30 anos de pesquisas com implantes odontológicos de zircônia. Nos últimos anos houve o aumento gradual no uso de implantes de Y-TZP, principalmente por questões estéticas e preocupação quanto à sensibilidade ao metal, evitando restaurações metálicas em meio bucal.

A Y-TZP tem demonstrado alta osseointegração, metabolismo celular e resposta tecidual positiva em estudos *in vivo*, além de apresentar boas propriedades mecânicas após o carregamento do implante (após a colocação da prótese). Os autores concluíram que o implante de Y-TZP é um excelente material devido às excelentes propriedades da Y-TZP, como alta resistência mecânica, biocompatibilidade e estética, sendo uma alternativa atraente (isenta de metal) aos implantes de titânio.

Pesquisas relacionadas ao comportamento clínico da Y-TZP em longo prazo, após a degradação e o carregamento do implante em meio bucal, são necessárias para o aprimoramento das propriedades dessa cerâmica por meio de novas técnicas (Siddiqi et al., 2017).

2.2 Mecanismos de tenacificação da Y-TZP

A transformação martensítica da Y-TZP (material metaestável) acompanha a alteração na estrutura cristalina induzida por estresse - transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica (t-m) - sendo característica essencial para o processo de tenacificação por transformação de fase ocorrer (Kelly, Rose, 2002).

A característica crítica da transformação de fase é a tensão de nucleação,

que determina se a transformação martensítica ocorrerá na ponta de uma trinca. Caso ocorra, a tensão de transformação atuará na transformação de uma região de fase tetragonal para monoclínica, proporcionando o aumento de volume, impedirá a propagação da trinca e promoverá o aumento da tenacidade à fratura (Kelly, Rose, 2002).

A superação de tensão de compressão, opõe-se à abertura de fissuras e aumenta a resistência mecânica, o que dissipa a energia associada à propagação da trinca (Piconi, Maccauro, 1999; Chevalier et al., 2009). A transformação t-m ocorre durante o resfriamento da zircônia pura, sendo acompanhado de expansão volumétrica na ordem de aproximadamente 3,25% (Kobayashi et al., 1981).

Portanto, as boas propriedades mecânicas desse material estão diretamente ligadas ao processo de tenacificação que ocorre sob estresse e fadiga. No entanto, esse mesmo processo pode ocorrer quando submetidas ao aquecimento lento à baixa temperatura, e com o aumento do tempo, pode ocasionar em danos ao material, causando defeitos na microestrutura. Observa-se agravamento desta degradação na presença de umidade, como na cavidade bucal (Chevalier et al., 2009; Chevalier, 2006) chamando-se esse fenômeno de degradação hidrotérmica ou degradação à baixa temperatura, abreviado pelas siglas LTD (*low temperature degradation*) visto por Kobayashi et al. (1981).

Kim et al. (2009) avaliaram a resistência à flexão da Y-TZP após a degradação em diversas temperaturas. E encontraram que a redução da resistência foi dependente da temperatura e do tempo de degradação, correlacionado à transformação t-m superficial que pode aumentar a resistência devido às tensões de compressão local na superfície, que tendem a fechar quaisquer fissuras potencialmente propagáveis.

Diante desse fato, Chevalier et al. (2011) observaram que a variação, da resistência da cerâmica após a LTD, depende do equilíbrio entre o acúmulo de tensões compressivas residuais e o microtrincamento na camada monoclínica, o

que pode apresentar um aumento de resistência mecânica mesmo com a presença de microtrincas.

2.3 Mecanismos de degradação da Y-TZP

A zircônia metaestável, em temperatura ambiente, pode se transformar de fase t-m em baixas temperaturas na presença de água e/ou vapor d'água, ocorrendo o fenômeno de degradação à baixa temperatura (LTD), visto, possivelmente, pela primeira vez por Kobayashi et al. (1981). Após esse estudo, vários outros têm sido realizados para a maior compreensão e prevenção da LTD da Y-TZP. Principalmente porque esse fenômeno pode ocorrer em temperatura corpórea (37°C) (Chevalier et al., 2007; Gremillard et al., 2018), meio sob o qual a cerâmica tem por finalidade em função.

O mecanismo físico-químico, no qual ocorre a degradação da Y-TZP em meio aquoso à baixa temperatura, é conhecido e fundamentado na ocorrência de diversos fatores a serem discutidos a seguir.

Em uma primeira abordagem, a cerâmica estável na fase tetragonal passa para a fase monoclinica por variação na sua estrutura devido à difusão do oxigênio, hidrogênio e/ou hidroxilas (Chevalier et al., 2007). Como proposto por Yoshimura et al. (1987), vapor d'água ataca a superfície da Zr-O, quebrando-a, o que leva ao acúmulo de tensão devido à entrada de H₂O, formando ligações de Zr-OH e/ou Y-OH, que desencadeiam na transformação t-m, formando micro e macrotrincas.

Chevalier et al. (2009) sugeriram que o oxigênio, proveniente da segregação da água, é responsável por preencher as vacâncias de oxigênio presentes na estrutura da Zr, levando à desestabilização da fase tetragonal e

formação da fase monoclinica.

Sequencialmente, a degradação ocorre primeiro nos grãos maiores em contato com a água, oriunda do acúmulo de tensões nos grãos tetragonais seguidos por transformação assistida por estresse, e se propaga para os grãos vizinhos por nucleação e crescimento, sendo que a nucleação ocorre em grãos maiores por possuírem menor teor de ítria e por serem menos estáveis. O crescimento ocorre a partir do aumento de volume do grão devido à transformação t-m, que gera tensão de tração nos grãos tetragonais vizinhos, resultando em aumento da rugosidade e microfissura, o que se torna prejudicial para a durabilidade do material (Chevalier et al., 2007).

Essa degradação pode ocorrer de forma mais célere em zircônia com a superfície mais porosa e rugosa do que em superfícies mais densas (Chevalier et al., 2011). Após se iniciar na superfície do material, a degradação percorre para dentro do material por micro e macrotrincamento (Yoshimura et al., 1987).

Swab (1991) avaliou sete tipos de Y-TZP de marcas diferentes - após o envelhecimento hidrotérmico 50 horas, 200°C, 300°C e 400°C - encontrou forte relação entre o tamanho de grão e conteúdo de ítria no envelhecimento da cerâmica. A cerâmica de menor grão não foi afetada pelo envelhecimento na resistência mecânica, diferentemente dos grãos maiores, que por sua vez tiveram a resistência reduzida após o envelhecimento e aumento de fase monoclinica.

Chevalier et al. (1999) calcularam a energia de ativação, pela cinética de envelhecimento, para a transformação de fase t-m em ambiente úmido, extrapolando os resultados de envelhecimento hidrotérmico da Y-TZP em temperatura ambiente. Assim como Gremillard et al. (2018), que apresentaram a ocorrência de degradação em temperaturas abaixo de 500°C e acima da temperatura ambiente. E em temperaturas superiores a 150°C, em que passa a ser um fenômeno ativado termicamente, sendo, portanto, mais rápido em altas temperaturas.

Ambos autores (Chevalier et al., 1999; Gremillard et al., 2018), apresentaram a possibilidade da correlação entre os estudos de envelhecimento acelerado (*in vitro*) e o envelhecimento em temperatura ambiente, para prever com precisão o comportamento *in vivo* da zircônia. Sendo importante esses testes, de envelhecimento *in vitro*, serem realizados como controle de qualidade do material antes da comercialização da cerâmica.

Chevalier (2006) realizou uma revisão literária com relação aos conhecimentos sobre o processo de envelhecimento, no desempenho em longo prazo dos implantes ortopédicos de Y-TZP, e encontrou que o processo de envelhecimento aumentou a rugosidade superficial e ocasionou microtrincamento na estrutura da cerâmica, resultante do destacamento de grãos e da geração de detritos, podendo causar falha prematura quando a área degradada atingir o tamanho crítico para o crescimento lento de trincas.

Chevalier et al. (2007) envelheceram a Y-TZP em autoclave por 134°C durante 10 horas, correspondendo a aproximadamente 30 anos *in vivo*, observou-se que quanto maior a densidade dos espécimes menor é a penetração de água pelas porosidades - em consequência, menor é o envelhecimento. Os autores salientaram que o processo também pode ocorrer em meio corpóreo, sendo um fato irrelevante até 2001, quando centenas de falhas em implantes ortopédicos ocorreram após o envelhecimento acelerado *in vivo* em lotes particulares, que haviam sofrido mudanças no processamento de sinterização, sendo essa degradação apresentada por uma forte variabilidade e sensibilidade *in vivo*, influenciada pela microestrutura, pelo processo de síntese e processamento da cerâmica.

Lughi e Sergo (2010) relataram que são três os principais fatores, que interferem na degradação à baixa temperatura: a natureza e quantidade de estabilizante, o tamanho de grão e o estresse mecânico (transformação induzida por estresse).

Para Hallmann et al. (2012), os principais fatores são: a natureza e concentração do dopante, e o tempo e temperatura de sinterização, que influenciarão no tamanho do grão, densidade e composição de fase. Sendo, temperaturas abaixo de 1450°C gerarão grãos entre 0,3 - 0,4 μm , e são ideais para a obtenção da resistência ao envelhecimento em ambientes úmidos por longos períodos.

Inokoshi et al. (2014) avaliaram a degradação da Y-TZP após variação no mecanismo de sinterização, no qual variaram três tipos de temperaturas de sinterização 1450°C, 1550°C e 1650°C, em três tempos diferentes 1, 2 e 4 horas. Os espécimes foram envelhecidos em autoclave a 134°C por 6 h. Foi encontrado que, em maiores temperaturas e tempos de sinterização, houve aumento do tamanho do grão da zircônia, apresentando maior concentração de cristalina cúbica, resultando em menor conteúdo de ítria nos grãos tetragonais remanescentes, ficando mais suscetível a LTD. Em geral, os espécimes sinterizados por 1450°C por 1 hora mantiveram melhores propriedades, indicando principalmente fase t mesmo após o envelhecimento. Os autores salientaram que é considerável que se estude a degradação da zircônia odontológica em meio bucal, sendo também importante relacionar os efeitos da condição de sinterização nas propriedades mecânicas, microestrutura, bem como o comportamento na LTD.

Arata et al. (2015) avaliaram o comportamento da Y-TZP odontológica na degradação em reator hidrotérmico. A análise ocorreu por meio da curva cinética de transformação de fase, à temperatura de 150°C, os espécimes foram removidos do reator progressivamente de acordo com o tempo de envelhecimento, até se observar a estabilização da porcentagem de fase monoclinica ou 100% de transformação t-m. A análise de difração de raios X foi realizada para determinar a curva cinética da transformação de fase t-m, e a quantificação da fase foi determinada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento.

Encontrou-se a máxima saturação e estabilização da fase em 69% após 35 horas de envelhecimento. Com a diminuição da fase tetragonal em função do tempo, e aumento das fases monoclinica e cúbica. O tempo de 35 horas, em MEV, apresentou destacamento dos grãos, diferentemente do tempo de 2 horas que não foi observado o destacamento dos grãos.

Em um estudo realizado por Dutra et al. (2017) sobre a análise das características microestruturais da Y-TZP degradada na adesão bacteriana, após o desgaste com broca diamantada, a degradação foi realizada em autoclave a 134°C por 20 horas. Dois grupos controle foram mantidos sem desgaste: um envelhecido e um não envelhecido. Por DRX foram encontradas transformações de fase nos grupos envelhecidos. A rugosidade não diferiu estatisticamente entre o grupo envelhecido do não envelhecido controle. A rugosidade, após o envelhecimento, foi reduzida somente entre os grupos que tiveram o desgaste superficial. O envelhecimento também reduziu significativamente o ângulo de contato de 81° para 59° para os grupos controle. A adesão bacteriana *in vitro* realizada por UFC/mL não indicou diferenças entre envelhecidos e não envelhecidos. Os autores conferem esses dados à baixa suscetibilidade à adesão bacteriana da Y-TZP.

Após compilar os dados mais importantes de fatores que influenciam na degradação da Y-TZP, pode-se observar:

- O tamanho de grão (Kobayashi et al., 1981, Swab, 1991; Lawson, 1995; Lughi, Sergio, 2010; Hallmann et al., 2012; Kosmač, Kocjan, 2012; Inokoshi et al., 2014; Denry, Kely, 2014; Miragaya et al., 2017; Borges et al., 2019);
- O protocolo de sinterização (Kobayashi et al., 1981, Lawson, 1995; Hallmann et al., 2012; Kosmač e Kocjan, 2012; Inokoshi et al., 2014; Denry, Kely, 2014, Borges et al., 2019);
- A natureza e a quantidade do conteúdo estabilizador (Swab, 1991;

Lughi, Sergo, 2010; Hallmann et al., 2012);

- Estresse - Tensões de tração são suficientes para promover LTD a longo prazo (Lughi, Sergo, 2010);
- Maior concentração de estrutura cristalina cúbica (Inokoshi et al., 2014);
- A temperatura crítica é acima de 150°C, o que torna um processo termoativado, não havendo necessidade de outro fator agressivo (Gremillard et al., 2018);
- O vapor d'água possivelmente causa e certamente acelera a degradação à baixa temperatura (Chevalier et al., 2007; Lughi, Sergo, 2010; Gremillard et al., 2018).

Após a degradação, o material passa a apresentar algumas características desse processo que resulta em transformação t-m, pode-se observar:

- Macrotrincamento (Yoshimura et al., 1987; Swab, 1991; Lawson, 1995) e microtrincamento do material (Yoshimura et al., 1987; Swab, 1991; Lawson, 1995; Chevalier, 2006; Chevalier et al., 2007);
- Destacamento de grãos (Chevalier, 2006; Chevalier et al., 2007; Arata et al., 2015; Miragaya et al., 2017);
- A rugosidade em Ra não diferenciou quando foram envelhecidos em autoclave com 29,97% de fase monoclinica (Cotes et al., 2014; Dutra et al., 2017), porém reduziu em Ra e não alterou Rz quando apresentou 53,33% de fase monoclinica (Pereira et al., 2016);
- Em relação à resistência mecânica, encontram-se resultados diversificados: redução da resistência, quando associado à ciclagem mecânica e termomecânica (Cotes et al., 2014), e redução da resistência à flexão quando encontrado 15% de fase monoclinica (Siarampi et al., 2014); aumento da resistência à flexão após a degradação hidrotérmica, com presença de fase monoclinica de 4-5%

(Siarampi et al., 2014), de 11,8% (Borges et al., 2019) e 53,33% de fase monoclinica (Pereira et al., 2016); e também, a não diferenciação da resistência mecânica à flexão após o envelhecimento hidrotérmico, com 10% de fase monoclinica (Borchers et al., 2010), 26% de fase monoclinica (Amaral et al., 2013) e 29,97% de fase monoclinica (Cotes et al., 2014);

- E quando a Y-TZP foi colocada em degradação em meio bucal, observou-se mais acentuadamente a degradação do que in vitro, e após 840 horas em meio bucal e 4,7 – 7,7% de fase monoclinica, a resistência à flexão foi reduzida tanto para Y-TZP monolítica, quanto para a Y-TZP de infraestrutura (Miragaya et al., 2017). E para outro estudo, que também degradou a Y-TZP em meio bucal, a resistência à flexão aumentou para os grupos que continham maiores tamanhos de grão após 1600 horas e 11,7% – 11,8% de fase m, e não apresentaram diferenças estatísticas entre os grupos de menores grãos (5,4% – 7,9% de fase monoclinica) (Borges et al., 2019).

2.3.1 Y-TZP *in situ*

A cerâmica Y-TZP, quando em função na odontologia, fica exposta em meio bucal em diversas situações, mesmo quando indicada como material de infraestrutura, uma vez que se recomenda que a superfície de tração não fique recoberta por cerâmica de estratificação para aumentar a resistência da restauração do lado tração, no qual se inicia a fratura do material (Guazzato et al., 2004).

Além disso, a Y-TZP pode ser utilizada sem cerâmica de revestimento

como zircônia monolítica (ou translúcida) obtida pela redução dos grãos e pela adição de agentes dopantes (Zhang, 2014; Zhang et al., 2015), ou para outras finalidades, como na implantodontia e ortodontia. Ambas situações, a cerâmica fica exposta ao meio bucal ou em contato com tecidos e fluídos corpóreos na presença de umidade constante por um longo período de tempo.

Quando se avalia a degradação somente *in vitro* da Y-TZP, pode-se não encontrar um desenho próximo ao que realmente ocorre em meio bucal, pois quando se coloca um material neste meio, sejam por quaisquer motivos reabilitadores, esse material estará sujeito a uma cascata de fenômenos.

É provável que ocorram concomitantemente fatores como:

- Exposição a mudanças de pressão e de temperatura devido à ingestão de bebidas quentes e frias (Palmer, Barco, 1992; Choi et al., 2016);
- Queda do pH devido à presença de ácidos orgânicos produzidos pelo próprio biofilme bucal ou advindo de fontes exógenas (Turp et al., 2012; Egilmez et al., 2014; Choi et al., 2016; Senneby et al., 2017), e
- Umidade de fluídos bucais e ação de cargas mastigatórias (Barcellos et al., 2018).

A junção desses fenômenos pode culminar em corrosão e estresse na cerâmica Y-TZP (Alghazzawi et al., 2012; Egilmez et al., 2014), degradando-a mais facilmente em meio bucal (Miragaya et al., 2017; Borges et al., 2019).

Mesmo em temperatura corpórea a 37°C, é possível que a transformação t-m penetre ao interior da cerâmica Y-TZP (Chevalier et al., 2007; Gremillard et al., 2018) e contribuir para a redução de suas propriedades de dureza superficial (Alghazzawi et al., 2012; Cattani-Lorente et al., 2016).

Estudos que evidenciaram um paralelo ao meio bucal reforçaram a hostilidade do ambiente sobre o mecanismo de degradação e redução das propriedades da Y-TZP odontológica. Em análise do pH na degradação da Y-TZP, Turp et al. (2012) demonstraram que os meios alcalinos (pH = 10) e ácidos

(pH = 3,5) foram capazes de reduzir a resistência à flexão, tenacidade à fratura e microdureza da Y-TZP, principalmente, no pH ácido. O que gerou presença de fase monoclinica com aumento da rugosidade e perda de grãos, devido a uma corrosão acelerada e perda do conteúdo ítrio.

Em outro estudo, Egilmez et al. (2014) encontraram redução na resistência flexural da Y-TZP após a imersão em ácido acético por 168 horas / 80°C. A cerâmica apresentou 20,89% de fase m, havendo semelhança na transformação após a degradação hidrotérmica em autoclave por 5 horas / 134°C. O estudo da cerâmica em meio ácido é extremamente pertinente, pois ocorre a liberação de ácido por biofilme em meio bucal, e está relacionado ao processo de desmineralização dentária e lesões cariosas (Senneby et al., 2017).

Pereira (2010) avaliou o efeito da escovação simulada e aplicação da vitrificação e polimento sobre a Y-TZP na rugosidade e formação de biofilme *in situ*. Dez voluntários utilizaram um dispositivo, que recobriu a coroa de pré-molares a molares superiores, em que as amostras foram fixadas na face vestibular e utilizadas por 8 horas seguidas para a formação de biofilme inicial. Após esse período, as amostras foram recolhidas e submetidas as análises de MEV, microscopia confocal, biovolume e rugosidade superficial. A escovação, simulando três anos correspondentes *in situ*, não influenciou na rugosidade. Em MEV foi observado presença de cocos e bastonetes, agregados e isolados. A maior colonização bacteriana foi encontrada nos grupos que apresentaram maior rugosidade superficial após os tratamentos de superfície.

Borges et al. (2019) avaliaram o envelhecimento *in situ* da Y-TZP convencional (ProMat e Lava) e monolítica (Zpex e ZpexYellow) durante 1600 horas em meio bucal. O estudo foi realizado com 8 voluntários. Barras de Y-TZP foram confeccionadas e sinterizadas de acordo com o fabricante. Na composição foram encontrados os elementos: Zr, Y, Hf, Al, em todos, e Fe (menos para Lava), Ca (somente na ProMat) e Ce (somente na Lava). O tamanho de grão para as

cerâmicas monoclinicas foi de 0,3 μm e para as convencionais em torno de 0,5 μm . Após o envelhecimento em meio bucal foram encontradas fases monoclinica para todos os grupos, com percentual de 5,4 a 7,9 para as cerâmicas monolíticas e 11,7 a 11,8 para as cerâmicas convencionais. Houve o aumento dos valores de resistência à flexão por 4 pontos nos grupos degradados de Y-TZP convencional em comparação ao grupo convencional não degradado. Os grupos degradados de Y-TZP monolítica não se diferenciaram dos grupos controle de Y-TZP monolítica (não envelhecida). A rugosidade apresentou aumento de Rz para todos os grupos envelhecidos.

Em um outro estudo de envelhecimento *in situ*, Miragaya et al. (2017) avaliaram a degradação em meio bucal por 840 horas em zircônias, convencional e monolítica (Lava Frame e Lava Plus). Os voluntários (N=20) receberam aparelhos intrabucais removíveis, sendo 4 amostras fixas de cada lado da arcada inferior. O aparelho foi removido durante a alimentação e o sono. Após o envelhecimento foi encontrado 7,7% de fase monoclinica para a cerâmica convencional e 4,7% para a cerâmica monolítica, com profundidade de transformação t-m de 0,15 μm e 0,09 μm respectivamente. Os grãos, da cerâmica convencional, foram 0,8 μm e da monolítica 0,6 μm . Após o envelhecimento, houve o aumento da rugosidade na cerâmica convencional e pode-se observar fragmentos de grãos, sugerindo destacamento de grãos em ambas as superfícies envelhecidas com modificação da microestrutura dos materiais. Houve a redução nos valores de resistência à flexão por 3 pontos, módulo de Young e tenacidade à fratura para ambos os grupos após a degradação, e apenas para a cerâmica monolítica foi observada a redução da microdureza. Na comparação entre as cerâmicas, a convencional apresentou maior resistência e maior módulo de Young, comparada à cerâmica monolítica. Porém, para tenacidade, as duas cerâmicas apresentaram valores semelhantes e o módulo de Weibull sofreu redução na resistência característica. A Y-TZP convencional apresentou maior

resistência característica antes e após a degradação, comparada a monolítica. Os autores concluíram que a degradação em meio bucal é capaz de modificar a microestrutura do material, para as cerâmicas convencional e monolítica, uma vez que foi gravemente afetada pelo envelhecimento intrabucal, demonstrando que é um ambiente de difíceis condições para as restaurações dentárias de Y-TZP.

2.3.2 Ensaios de resistência mecânica após a degradação da Y-TZP

Estudos clínicos para avaliação de materiais Odontológicos exigem design adequado e acompanhamento a longo prazo, bem como variabilidade de pacientes com número robusto de voluntários para a obtenção de resultados estatisticamente significativos. Sendo assim, o uso de testes mecânicos *in vitro* são viáveis e podem caracterizar este complexo universo clínico (Bonfante, Coelho, 2016).

Os ensaios mecânicos podem ocorrer por ensaios monotônicos ou ensaios de fadiga (Scherrer et al., 2003; Bonfante, Coelho, 2016). Com relação à relevância clínica, testes de carga cíclica são mais fidedignos por ocorrerem geralmente cargas subcríticas (Scherrer et al., 2003). Porém, necessitam de maior número amostral, o que é inviabilizado quando se trata de estudos com voluntários.

Os testes monotônicos são muito úteis quando há necessidade de comparação com outros estudos já realizados, pois se encontra facilmente uma variedade de estudos com a mesma metodologia, o que dificilmente é encontrado para testes de fadiga (Scherrer et al., 2003). Aqueles testes são uma excelente alternativa quando se utiliza o modelo de estudo *in situ* com voluntários (Miragaya et al., 2017; Borges et al., 2019), em que há necessidade de comparação com outros estudos já realizados *in vitro*, uma vez que é limitado o número de

voluntários.

Segundo Arata (2016), a LTD pode não causar redução da resistência mecânica. Em um estudo que realizou diversos métodos de degradação como ciclagem mecânica entre 10 a 5 milhões de ciclos, 100.000 ciclos termociclagem, armazenamento em água por 200 dias/36°C, autoclavagem por 8 horas/134°C/3bar e água destilada por 64 dias/80°C, e a combinação dos três tipos de degradação (térmico, mecânico e armazenamento em água) não apresentaram diferenças nos valores de resistência à flexão biaxial. Fato explicado devido à zona de transformação não ter estendido para o interior da cerâmica em profundidade, apesar de apresentar a superfície transformada t-m (Borchers et al., 2010).

E em outro estudo, que se aumentou o número de ciclos (ciclagem mecânica de 15 milhões de ciclos e termomecânica de 1.200.000 ciclos), observou-se a redução da resistência à flexão biaxial, quando comparado aos discos também degradados, em autoclave (12 horas/134°C/2bar), termociclagem (6.000 ciclos) ou armazenados em água (37°C/400 dias). Os discos envelhecidos por autoclave apresentaram maior percentual de fase m, atribuindo a redução na resistência da Y-TZP ao crescimento subcrítico de trincas, inerente à presença de umidade e pequenas cargas do processo mecânico, que aceleram o processo de fratura. Houve correlação na redução da resistência por fadiga cíclica, devido à concentração de tensão durante o carregamento cíclico. Uma vez que esta cerâmica teve seu processo de degradação acelerado, não apenas em baixas temperaturas na presença de umidade, mas também em cargas mecânicas na presença de umidade. Não se levando em consideração a porcentagem de fase m, que foi maior para a cerâmica degradada apenas em autoclave (Cotes et al., 2014).

Alghazzawi et al. (2012) avaliaram três marcas comerciais de Y-TZP envelhecidas por sete dias em saliva artificial a 100°C. Observaram aumento da rugosidade devido à elevação da superfície pela expansão de volume de grãos,

que gerou estreitamento do espaço entre os grãos. Com redução da microdureza devido às microtrincas induzidas pela transformação. Porém, a resistência à flexão biaxial não foi alterada, assim como a composição de ítria, com presença de fase monoclinica de 21%, o que representa um fator importante a longo prazo *in vivo*.

2.4 Importância do processo de sinterização

Em um processo muito parecido com o que ocorreu na Odontologia, a Medicina ortopédica buscou na cerâmica uma alternativa para os resultados que não eram obtidos com os materiais metálicos.

Devido às patologias associadas à liberação de metais no organismo em encaixes de metal com metal na área de articulação em próteses de quadril, optou-se pela utilização de materiais mais inertes e com melhores características tribológicas, como encaixes de metal/polietileno, cerâmica/polietileno e cerâmica/cerâmica (Zagra, Gallazzi, 2018). Dentre estas, a cerâmica Y-TZP é um excelente material para tal finalidade (Piconi et al., 2006).

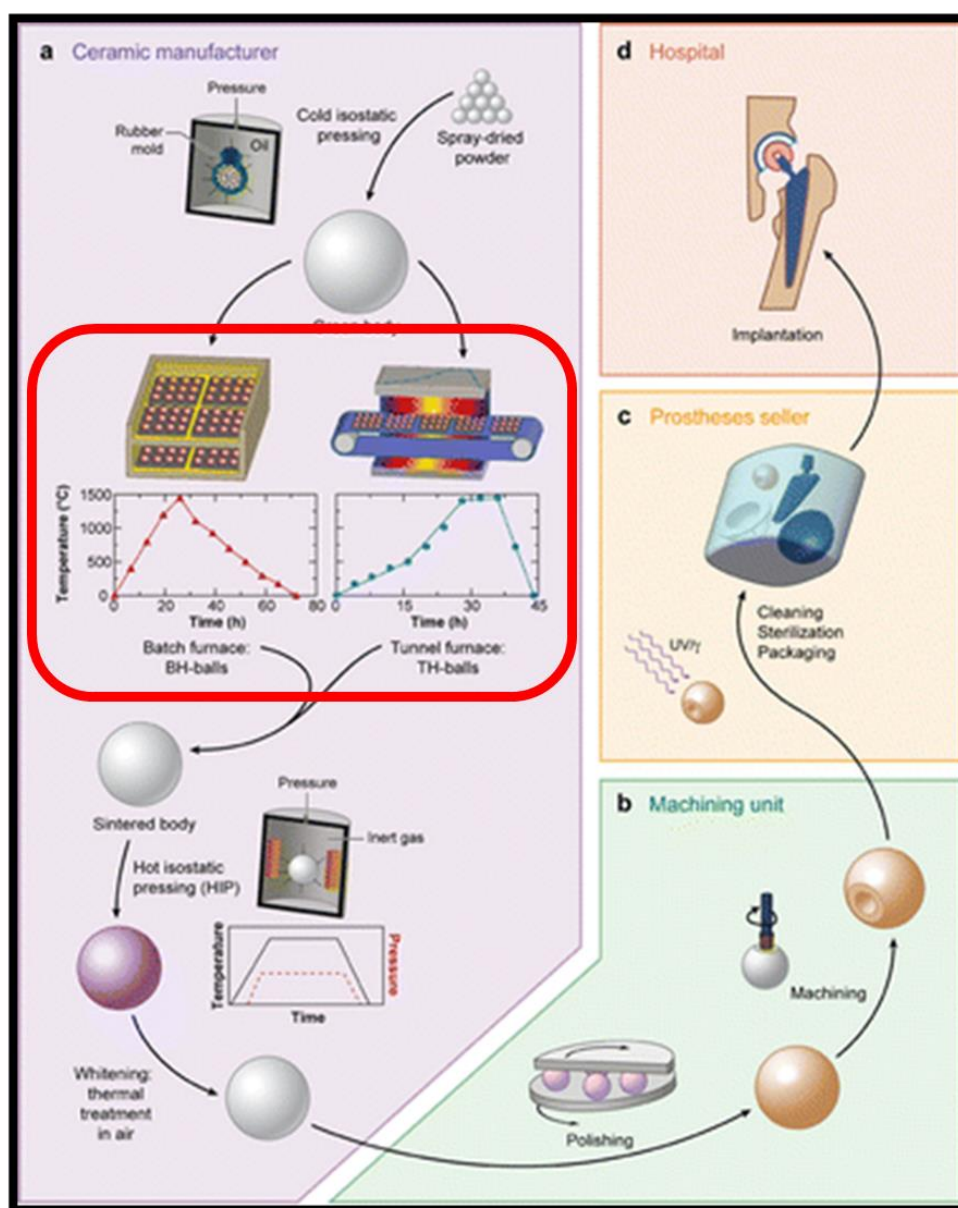
Porém, entre os anos de 2000 e 2002, ocorreram falhas prematuras incomuns em próteses de articulação de quadril de Y-TZP. As falhas ocorreram em um número consistente em todos os lotes com as siglas TH, sendo no total, 356 fraturas relatadas (Chevalier et al., 2007).

Os lotes haviam sido produzidos desde o início de 1998 e apresentaram fraturas, entre 13 a 27 meses após a cirurgia. O fabricante suspendeu a fabricação e a FDA (*Food and Drug Administration* - empresa responsável pelo *recall*) emitiu um aviso para o recolhimento dos produtos com defeito do mercado. Para atender a demanda de 100.000 unidades por ano, optou-se por agilizar o processo de sinterização da zircônia, utilizando um novo forno (figura 1) em formato de

túnel, que reduzia o tempo de sinterização do material com todas as outras etapas de confecção mantidas, esse processo se iniciou com o lote TH. As falhas que ocorreram foram limitadas a este determinado lote, e claramente identificadas pelo processo de sinterização do material. Porém, esse evento teve impacto catastrófico para o uso da zircônia na área biomédica (Chevalier et al., 2007).

Chevalier et al. (2007) e Chevalier et al. (2009) descreveram, como ponto principal, a mudança do método de sinterização com falhas iniciadas em um ponto interno da esfera de zircônia. Foram encontradas tensões residuais (geradas pela perfuração de encaixe da esfera com a haste) associadas à baixa resistência ao envelhecimento, com mais de 60% de fase monoclinica. Um fato marcado na história das próteses de Y-TZP, que demonstrou a importância do seu processo de sinterização (Chevalier et al., 2007).

Figura 1 – Processo de sinterização modificado



Legenda: Processo de fabricação da esfera para prótese de fêmur, ilustrando (em destaque) os dois fornos de sinterização, um em forma de caixa, e outro em formato de túnel com tempo de sinterização reduzido, sendo o fator preponderante a ocorrência das falhas.

Fonte: Adaptado de Chevalier et al., 2007.

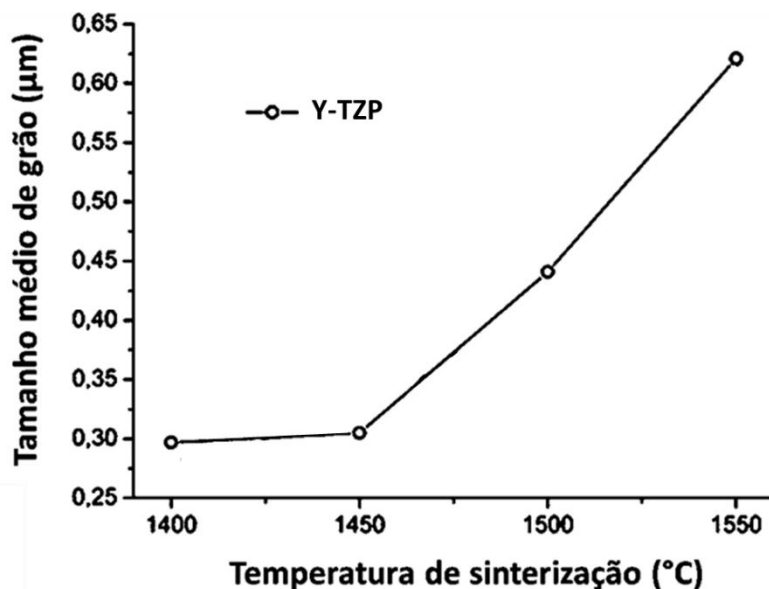
A sinterização é um processo físico, termicamente ativado. Nas cerâmicas ela ocorre por meio de difusão atômica e tem por finalidade proporcionar forte união entre as partículas ativadas termicamente, que ocorre abaixo do ponto de

fusão e proporciona resistência mecânica ao material (Silva, Alves Junior, 1998).

Denry e Kelly (2014) relataram que as condições de processamento da Y-TZP desempenham um papel crítico na degradação à baixa temperatura (LTD) desse material, sendo um aspecto importante a ser levado em consideração. Pois interfere nas propriedades mecânicas, químicas e microestruturais do material. A temperatura e a duração do processo de sinterização são determinantes para o tamanho do grão, quantidade de fase cúbica e segregação do ítrio que, por sua vez, determina a metaestabilidade do material e influencia nas propriedades mecânicas e na resistência a LTD. O tamanho do grão aumenta com o aumento da temperatura, com aproximadamente 0,3 μm a 1350°C por até 2 horas. E em 1650°C por 2 horas pode-se chegar até 2 μm . Com o aumento do grão, ocorre maior susceptibilidade da cerâmica à transformação de fase t-m. Grãos menores aumentam a metaestabilidade e aumentam a resistência a LTD.

Kosmač e Kocjan (2012) avaliaram a influência do tempo de sinterização (1400°C – 1550°C) e envelhecimento (134°C por até 48 horas) da Y-TZP odontológica na resistência à flexão biaxial, e concluíram que o aumento da temperatura resultou no aumento do grão (figura 2). O protocolo de sinterização influenciou diretamente no envelhecimento e na presença de fase monoclinica. Os materiais sinterizados em maiores temperaturas se transformaram para fase t-m mais fácil, não revelando nenhuma degradação notável quando o tempo de envelhecimento foi de 24 horas.

Figura 2 – Tamanho médio de grãos dependente da temperatura de sinterização das cerâmicas Y-TZP, avaliados pelo método de interceptação linear.



Fonte: Adaptado de Kosmač e Kocjan, 2012.

Com base nesses estudos, nota-se que diante de qualquer inovação do processo de sinterização da Y-TZP é fundamental que sejam realizados estudos no âmbito microestrutural, resistência mecânica, análise de transformação de fase e principalmente a relação destes aspectos com a LTD, com simulação do tempo e função no organismo, para que então um novo método de sinterização possa ser viabilizado.

2.5 Processo de sinterização por energia de micro-ondas

A sinterização das cerâmicas pode ocorrer em forno resistivo (convencional), o que demanda um longo período de tempo, ou também pode ocorrer por meio da utilização de técnicas inovadoras que proporcionam

características diferenciais a esse processo. Sendo em sua maioria, a agilidade processual a principal característica das técnicas inovadoras. E dentre estas técnicas encontram-se a sinterização por micro-ondas, sinterização por laser e sinterização por plasma (Denry, Kely, 2014).

Energia de micro-ondas é o nome dado à radiação eletromagnética, na faixa de frequência de 1 a 300 GHz, com comprimentos de onda correspondentes entre 1mm a 1m. O uso do micro-ondas começou a ser mais acentuado em meados de 1970, devido à escassez de gás natural (Katz, 1992). A frequência de micro-ondas é usada para comunicações e radares, portanto é regulamentada pela Comissão Federal de Comunicações – FCC, que mantém determinadas frequências para o uso industrial, científico e médico (Katz, 1992).

O aquecimento por micro-ondas é um processo no qual os materiais em contato com as micro-ondas absorvem a energia eletromagnética. A interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético aquece o material volumetricamente, gerando calor em todo o espécime, e proporciona significativa economia de energia com redução do tempo de processo. O principal benefício dessa sinterização é a especificidade de absorção de energia e aquecimento volumétrico (Katz, 1992; Agrawal, 1998; Menezes et al., 2007a; Koltsov et al., 2018). Diferentemente do aquecimento convencional, no qual a superfície é primeiramente aquecida e em seguida o calor se move para o interior do objeto por condução térmica (Katz, 1992).

A energia de micro-ondas é utilizada há muitos anos para processamento de alimentos e diversos materiais como: borrachas, polímeros e cerâmicas. Esse tipo de processamento possui uma gama de benefícios, como redução de tempo e economia de energia, o que se faz aplicável industrialmente (Menezes et al., 2007a).

A profundidade de penetração das micro-ondas, a uma certa frequência, depende das propriedades elétricas e magnéticas do material utilizado, o que

limitará a espessura do material para que possa ser aquecido por micro-ondas (Menezes et al., 2007a). Os requisitos específicos do material a ser sinterizado por micro-ondas tornam o processamento desafiador (Menezes et al., 2007a). Dentre eles geralmente estão incluídos: alta temperatura e taxa de aquecimento, temperatura uniforme e histórico térmico igual para toda a amostra (Menezes et al., 2007a). Podendo apresentar a possibilidade de desenvolvimento descontrolado de instabilidade de temperatura por fuga térmica, sendo esta umas das suas principais deficiências (Bykov et al., 2016).

Materiais como metais, com elevada condutância e baixa capacitância, possuem elevados fatores de perdas dielétricas, sendo assim considerados refletores com penetração de onda próximos a zero. Materiais com baixo fator de perda dielétrica possuem grande capacidade de penetração das ondas, porém a energia é pouco absorvida pelo material, considerado transparente as micro-ondas. Sendo assim, os materiais ideais facilmente processados por energia de micro-ondas são os que possuem perdas dielétricas intermediárias (Menezes et al., 2007a).

Apesar de muitos benefícios, na sinterização por micro-ondas de materiais cerâmicos, também são encontradas algumas limitações, pois certas cerâmicas apresentam pouca absorção de energia de micro-ondas em baixas temperaturas, tornando-se difícil o aquecimento inicial, o que pode apresentar instabilidade térmica, fenômeno chamado “thermal runaway”. Que pode levar ao superaquecimento catastrófico da amostra, ou mesmo ocorrer uma heterogeneidade severa de temperatura ocasionada pelo gradiente térmico característico do aquecimento volumétrico (Menezes et al., 2007a).

E uma opção para sanar esse problema, seria a alteração da frequência da radiação de acordo com o material. Porém dificultaria a prática do processo, elevando extremamente o seu custo, uma vez que cada material possui a frequência ideal de trabalho e existem atualmente no mercado equipamentos

disponíveis comercialmente apenas nas frequências de 912 MHz e 2,45 GHz (Menezes et al., 2007a).

Outra opção para a solução do problema, seria o uso de um material adicional que absorve eficientemente a energia eletromagnética e aquece a amostra. Esse material é chamado susceptor, sendo este tipo de processo chamado de aquecimento híbrido. O carbetto de silício é uma opção que absorve a radiação e aquece a peça até sua temperatura crítica, com garantia do aquecimento volumétrico da peça em elevadas temperaturas pelas micro-ondas. A associação com o susceptor ao processo, para fornecer calor (radiação de infravermelho e correntes de convecção ou condução), permite uma distribuição uniforme da temperatura, reduz tensões térmicas e produz uma microestrutura mais uniforme (Menezes et al., 2007a). Esta técnica de sinterização, que utiliza o susceptor, passou a ser chamada de sinterização híbrida por micro-ondas e apresenta excelentes resultados para a sinterização de zircônia, e impede a ocorrência de “thermal runaway” (Menezes et al., 2007b).

Durante a sinterização da cerâmica de zircônia, qualquer heterogeneidade durante a sinterização por micro-ondas pode ocasionar danos ao material, como trincas, que comprometem a microestrutura. Essas trincas ocorrem devido às propriedades dielétricas deste material que se alteram rapidamente com o aumento da temperatura (Menezes et al., 2007b).

Portanto, o processo que lida com esta cerâmica necessita de homogeneidade térmica no volume do material, o que é possível com a utilização do sistema de susceptores, que trabalham como auxiliares no aquecimento e permitem a homogeneização térmica da amostra (Menezes et al., 2007b).

O processamento de cerâmicas ocupa um espaço importante em desenvolvimento no uso da energia de micro-onda. Estudos têm evidenciado o uso da energia de micro-ondas para sinterização em altas temperaturas, economia de energia, redução no tempo do processo, perfil de temperatura com distribuição

invertida e especificidade no aquecimento, o que permite aquecimento de peças grandes de forma rápida e uniforme, e evita tensões térmicas que podem causar danos ou trincas ao material (Menezes et al., 2007a).

A sinterização por micro-ondas alcançou grande aceitação devido às vantagens que apresenta com relação aos métodos convencionais (Menezes et al., 2007a; Oghbaei, Mirzaee, 2010; Almazdi et al., 2012; Presenda et al., 2015b; Barchetta et al., 2016; Bykov et al., 2016; Luz, 2018; Koltsov et al., 2018) como: alta economia de energia, maior taxa de aquecimento, o que torna a sinterização rápida, melhora a distribuição de tamanho dos grãos, proporciona melhores propriedades físicas e mecânicas (Oghbaei, Mirzaee, 2010). Com tamanho reduzido dos grãos, densidade elevada, e resistência à flexão biaxial semelhante à sinterização pelo método convencional (Barchetta et al., 2016).

Estudos comparativos entre as técnicas de sinterização convencional e por micro-ondas foram realizados para a sinterização de zircônia, e a maioria não encontrou diferenças estatisticamente significantes para flexão de 4 pontos (Marinis et al., 2013), flexão de 3 pontos, contração volumétrica (Almazdi et al., 2012), densidade (Menezes et al., 2007c; Almazdi et al., 2012; Kim et al., 2013; Barchetta 2016), flexão biaxial (Barchetta et al., 2016), resistência à fadiga por step-stress (Luz, 2018) e padrões de difração de raios X semelhantes (Kim, Kim 2017) com evidenciação da agilidade e economia de energia no processo.

Além disso, a energia de micro-ondas apresentou melhores resultados na definição da microestrutura do material após a sinterização, como grãos menores (Katz, 1992; Mazaheri et al., 2008; Presenda et al., 2015b; Barchetta et al., 2016; Bykov et al., 2016; Luz, 2018), menor rugosidade superficial, devido a maior uniformidade da superfície (Saka, Yuzugullu, 2013; Kim, Kim 2017).

Não foram observadas diferenças entre a translucidez quando se sinterizou a Y-TZP monolítica em mesma temperatura para as técnicas convencional e micro-ondas, deixando as duas superfícies com praticamente o mesmo tamanho

de grão (Kim, Kim 2017). Porém, no trabalho de Saka e Yuzugullu (2013) foi demonstrado o melhor resultado para a sinterização convencional, na resistência ao cisalhamento após termociclagem. O estudo utilizou maior temperatura para sinterização por micro-ondas (1600°C/90 min).

Barchetta et al. (2016) avaliaram a sinterização, por energia de micro-ondas em diferentes tempos e temperaturas de aquecimento e resfriamento, para encontrar um protocolo ideal para a sinterização da Y-TZP. Encontraram que o melhor protocolo para sinterização por energia de micro-ondas é de 1450°C por 15 minutos com resfriamento rápido. Na comparação com o método de sinterização convencional, não foram encontradas diferenças significantes entre as metodologias na densidade, estrutura cristalina, flexão biaxial e módulo de Weibull, diferenciando-se apenas no tamanho de grão com 0,37 μm para a sinterização por micro-ondas em comparação a 0,66 μm para a sinterização convencional. Concluíram que as propriedades obtidas na sinterização por energia de micro-ondas foram similares às características obtidas com o processo convencional, porém com diminuição do tempo e temperatura, o que contribui para a redução de custos do processo.

Com o objetivo de melhorar a resistência à degradação em baixa temperatura, Presenda et al. (2015a) sinterizaram a Y-TZP (uma marca comercial e uma produzida em laboratório) em energia de micro-ondas, na temperatura de 1200°C / 10 minutos, e realizaram uma comparação com o método convencional após o envelhecimento hidrotérmico em autoclave por 125°C / 1,6 bar / 200 horas. Todas os espécimes apresentaram fase monoclinica acima de 60%, exceto a Y-TZP laboratorial sinterizada em micro-ondas, que apresentou apenas 1,8% de fase monoclinica. Por espectroscopia Raman, não se observou nenhum pico de volume máximo de fase monoclinica para este mesmo grupo, diferentemente dos outros três grupos. Foi observado, por microscopia de força atômica, que a topografia das superfícies transformadas foi alterada após o envelhecimento de 40 horas,

ficando com aspecto irregular e presença de elevação da superfície. Também foi observada por microscopia óptica, a expansão dos grãos após a transformação de fase t-m. Os melhores resultados de resistência mecânica foram obtidos para o grupo com menor transformação de fase t-m (Y-TZP laboratorial sinterizada por micro-ondas). Como conclusão, associou-se que o material preparado com tamanho de partículas homogêneas, sinterizado por energia de micro-ondas, pode ser obtido para aplicação odontológica com elevada resistência à degradação em baixa temperatura.

Presenda et al. (2017) também avaliaram o comportamento do desgaste por fadiga da Y-TZP sinterizada por energia de micro-ondas, utilizando grupos comercial e laboratorial. Encontrou-se um maior volume de desgaste quando o tamanho do grão foi maior (caso da cerâmica comercial sinterizada em forno convencional). Após a sinterização por energia de micro-ondas, o desgaste foi reduzido. Porém encontraram semelhanças entre as diferentes metodologias de sinterização nos resultados de densidade, nas propriedades mecânicas e nos desgastes, quando compararam os dois grupos laboratoriais. Os autores concluíram que a sinterização por micro-ondas pode, ainda assim, fornecer resistência ao desgaste por atrito nos espécimes, obtidos em menor temperatura e tempo de sinterização, em comparação à sinterização convencional.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo do presente estudo foi avaliar, por meio da caracterização mecânica e microestrutural, o efeito da degradação à baixa temperatura da Y-TZP *in situ* (meio bucal) e *in vitro* (reator hidrotérmico). Após a sinterização rápida por energia micro-ondas em comparação ao método de sinterização convencionalmente utilizado.

As hipóteses analisadas foram:

- a) As metodologias de sinterização convencional e por micro-ondas serão iguais perante a contração volumétrica;
- b) A degradação da Y-TZP em meio bucal poderá ser potencializada quando comparada ao método de degradação *in vitro*;
- c) A sinterização por energia de micro-ondas influenciará na resistência à degradação em baixa temperatura da Y-TZP;
- d) As características microestruturais da Y-TZP influenciarão na formação de biofilme inicial em meio bucal.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Blocos pré-sinterizados de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por 3 mol% de óxido de ítrio (Vipi Block Zirconn, Vipi Wieland) foram usinados 96 discos, com as dimensões finais (após a sinterização) de 15 mm x 1,2 mm, pelo sistema CAD-CAM de acordo com a norma ISO6872:2008. Os espécimes foram polidos na fase de prévia a sinterização, com lixas d'água de granulação 800 e 1200, e limpos em água destilada por banho ultrassônico 5 minutos. Após a limpeza os espécimes foram secos com gaze e colocados de forma organizada em bandeja em estufa a 37°C por 24h.

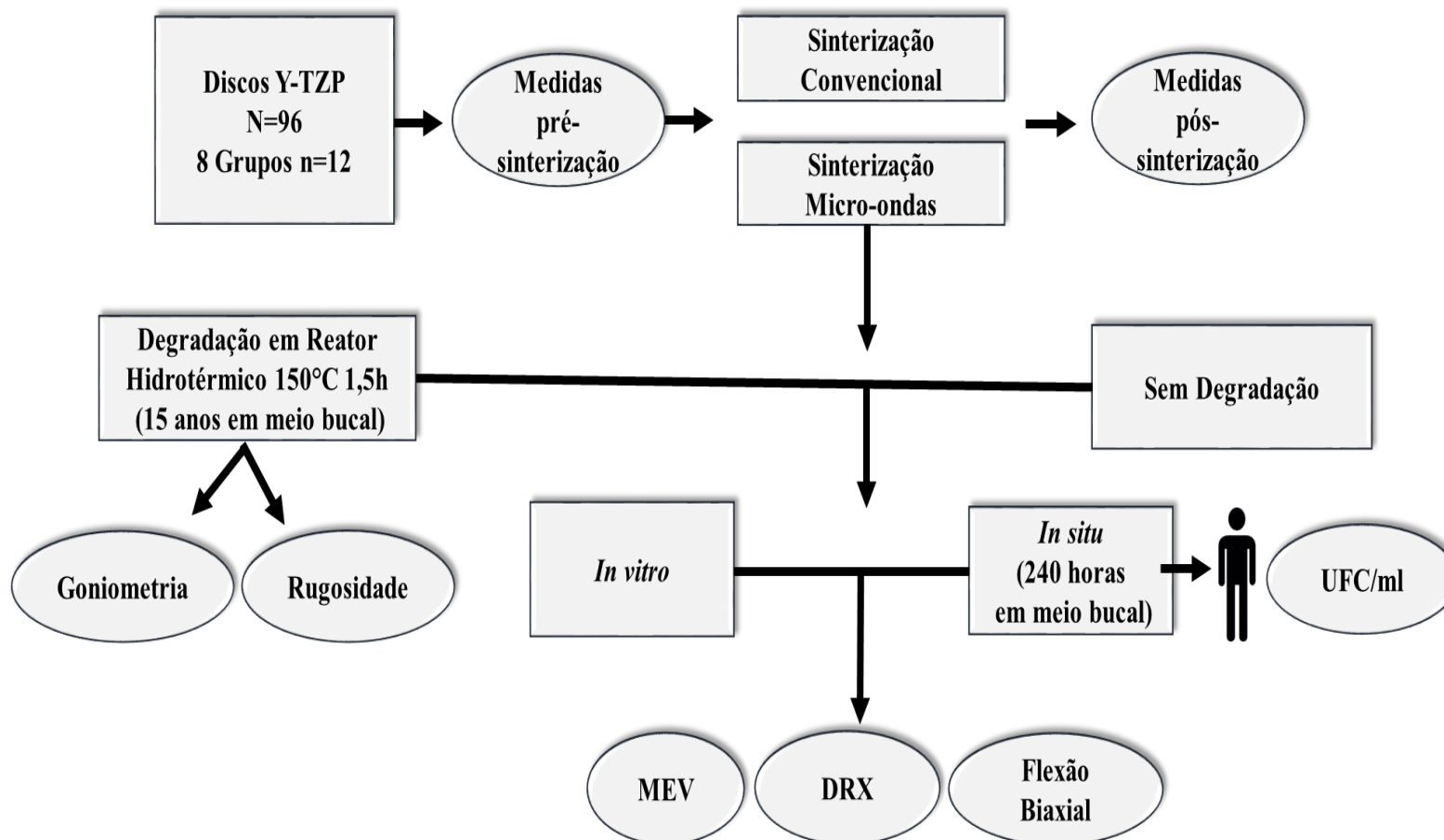
Os espécimes foram colocados em saquinhos individuais de plásticos com vedação, para preservação da superfície e divididos aleatoriamente em 8 grupos (n=12), representados no quadro 1 e foram submetidos aos experimentos de acordo com a figura 3.

Quadro 1 – Distribuição do Grupos

Grupos	Tratamentos
C	Sinterização em forno Convencional
CE	Sinterização em forno Convencional com Envelhecimento em Reator Hidrotérmico
CB	Sinterização em forno Convencional com Colocação em Meio Bucal
CEB	Sinterização em forno Convencional com Envelhecimento em Reator Hidrotérmico e Colocação em Meio Bucal
M	Sinterização em forno Micro-ondas
ME	Sinterização em forno Micro-ondas com Envelhecimento em Reator Hidrotérmico
MB	Sinterização em forno Micro-ondas com Colocação em Meio Bucal
MEB	Sinterização em forno Micro-ondas com Envelhecimento em Reator Hidrotérmico e Colocação em Meio Bucal

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3 - Delineamento Experimental



Fonte: Elaborada pelo autor.

A sinterização convencional foi realizada em forno resistivo (modelo Linderbeg/Blue M, BF 51524C 5.0 KW, Thermo Scientific, USA), de acordo com a instrução do fabricante (1530°C por 120 min), mantendo as rampas de aquecimento e resfriamento de acordo com o quadro 2.

A sinterização por micro-ondas, ocorreu por meio de um forno customizado para sinterização da zircônia (modelo FE-1700, 1.4 KW, 2.45 GHz, SiC suscepter, INTI, Brasil) (figura 4), utilizando-se um protocolo estabelecido por Barchetta et al. 2016, em temperatura de 1450°C por 15 minutos com resfriamento rápido (retirada da cerâmica logo após os 15 minutos de sinterização a 1450°C). A remoção dos espécimes do forno foi realizada com utilização de equipamento de proteção individual adequado (pinça longa para cadinho aço inox, óculos de proteção de policarbonato escuro e luva para alta temperatura).

Quadro 2 – Taxa de aquecimentos para a sinterização em forno de micro-ondas e forno convencional para a obtenção dos espécimes (figura 5)

Forno Micro-ondas			Forno Convencional		
Taxa de aquecimento (°C/min)	Faixa de temperatura (°C)	Tempo (min)	Taxa de aquecimento (grau/min)	Faixa de temperatura (°C)	Tempo (min)
25	0 a 1000	40	10	0 a 800	80
15	1000 a 1300	20	5	800 a 1530	146
5	1300 a 1450	30	0	1530	120
0	1450	15			
Resfriamento	25	0		25	240
Total		105			586

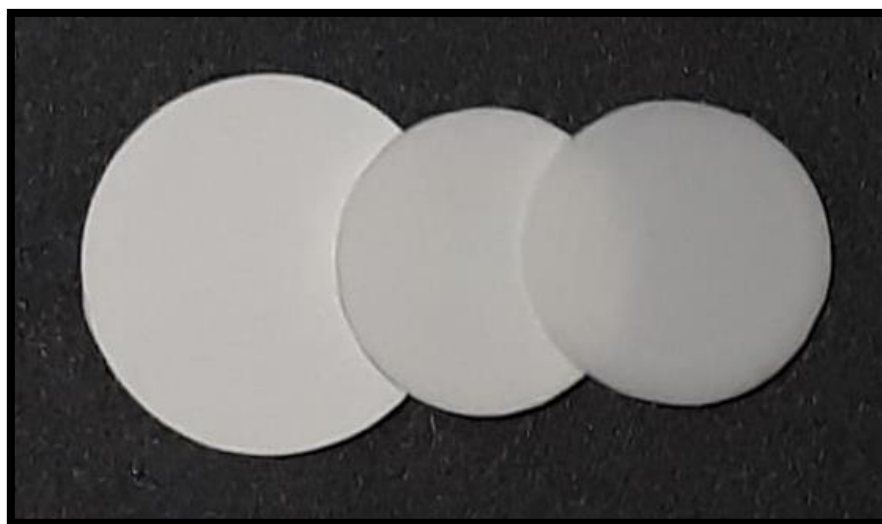
Fonte: Barchetta et al., 2016.

Figura 4 – Forno de micro-ondas (FE-1700, INTI, Brasil)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5 – Espécimes de Y-TZP pré-sinterizado e sinterizados



Legenda: Na sequência, espécime pré-sinterizado, espécime sinterizado por micro-ondas e espécime sinterizado por forno convencional.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1 Degradação em reator hidrotérmico

A Y-TZP foi degradada *in vitro* em reator hidrotérmico pressurizado, para aceleração do processo de degradação. Essa degradação ocorreu previamente à colocação em meio bucal, para maior aproximação da situação clínica.

No estudo de Chevalier et al. (2007), a partir da energia de ativação para a degradação da Y-TZP biomédica, encontrou-se que o envelhecimento em autoclave a 134°C por 10 horas seria correspondente à aproximadamente 30 anos *in vivo*.

Arata (2016) relatou que os dados relacionados à degradação em ambiente corpóreo, calculados para a Y-TZP biomédica (utilizada em próteses de fêmur), são discrepantes para a Y-TZP odontológica, uma vez que a degradação depende da microestrutura e da energia de ativação (energia necessária para iniciar a transformação de fase t-m). Após análises, pode-se extrapolar os resultados do envelhecimento hidrotérmico para a Y-TZP odontológica de infraestrutura, em temperatura corpórea a 37°C (sem levar em consideração o pH ou fadiga em meio bucal), por 140 horas a 150°C *in vitro*, que seriam equivalentes a 1278 anos *in situ*.

Portanto, utilizou-se a mesma base de dados de Arata (2016) para a análise da Y-TZP odontológica de infraestrutura, e se encontrou que o tempo de 1 hora e 30 minutos a 150°C *in vitro* seria equivalente ao tempo de envelhecimento em aproximadamente 15 anos em meio bucal. Para a degradação, os espécimes foram inseridos em um recipiente com água deionizada e colocados no reator hidrotérmico pressurizado (Parr Instrument, modelo 4566 MiniReactor, EUA).

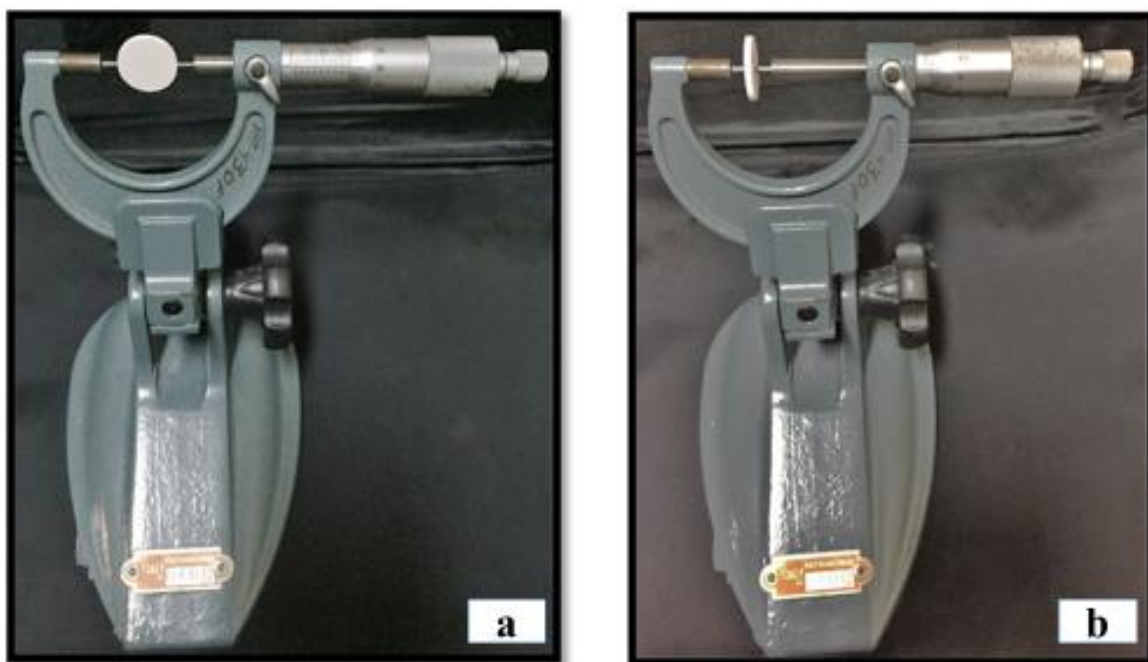
4.2 Análise de contração volumétrica

Foi realizada a mensuração da contração volumétrica (n=12) com o auxílio de um micrômetro manual de bancada (figuras 6a e 6b). Foram realizadas mensurações no total de 24 amostras para os dois grupos de sinterização (convencional e micro-ondas).

Para cada espécime foram obtidas 2 medidas diametrais, em dois pontos diferentes e perpendiculares entre si, e 5 medidas da espessura, em cinco pontos diferentes, paralelos entre si, como ilustra a figura 7.

Calculou-se a média aritmética de cada espécime em seu diâmetro e espessura, antes e após o processo de sinterização. Em seguida, foram obtidos os valores de porcentagem de contração de cada amostra, calculados a partir das diferenças das médias antes e após a sinterização.

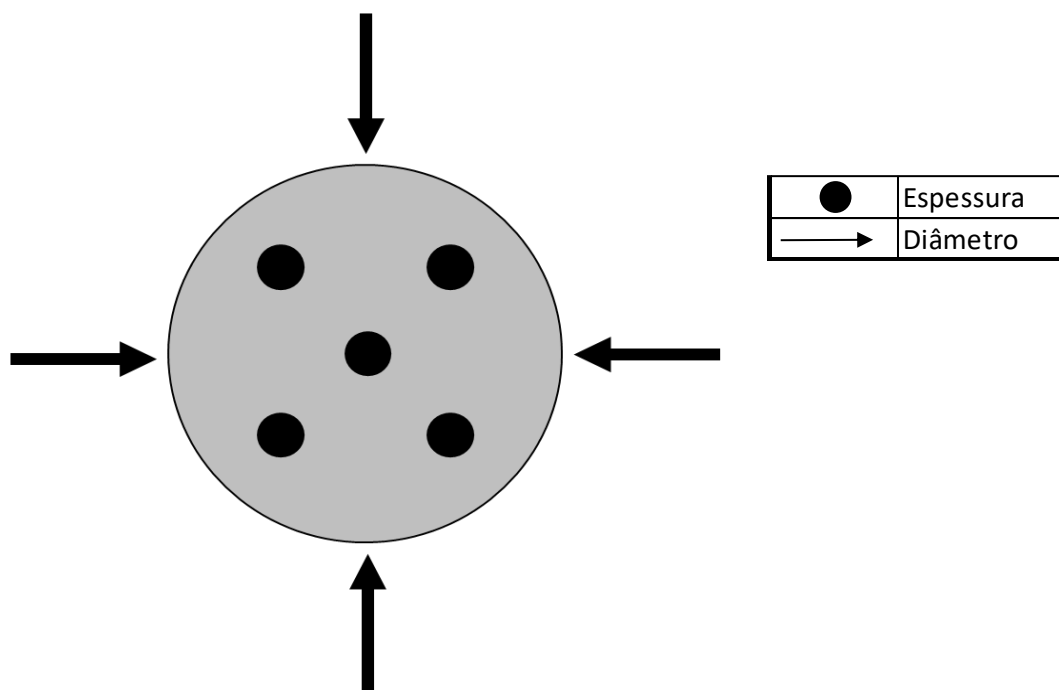
Figura 6 – Micrômetro manual de bancada



Legenda: a) medição do diâmetro; b) medição da espessura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 7 – Esquemática das mensurações realizadas por espécime



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise dos dados de contração volumétrica (%), após a estatística descritiva, foi realizada por abordagem paramétrica t-Student.

4.3 Análise por difração de raios X (DRX)

Para determinar a porcentagem das possíveis transformações de fase t-m induzida pelo processo de degradação *in vitro* e *in situ*, foi realizada a análise por difração de raios X (n=2). Foi utilizado um difratômetro de raios X (Modelo X'pert Power, PANalytical, Holanda), Cu-Ka, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, 45 KV e 40 mA, 2θ , 20° a 80° , passo angular de $0,02^\circ$ e integração de 10 segundos.

Os dados foram plotados por meio de gráficos em um programa

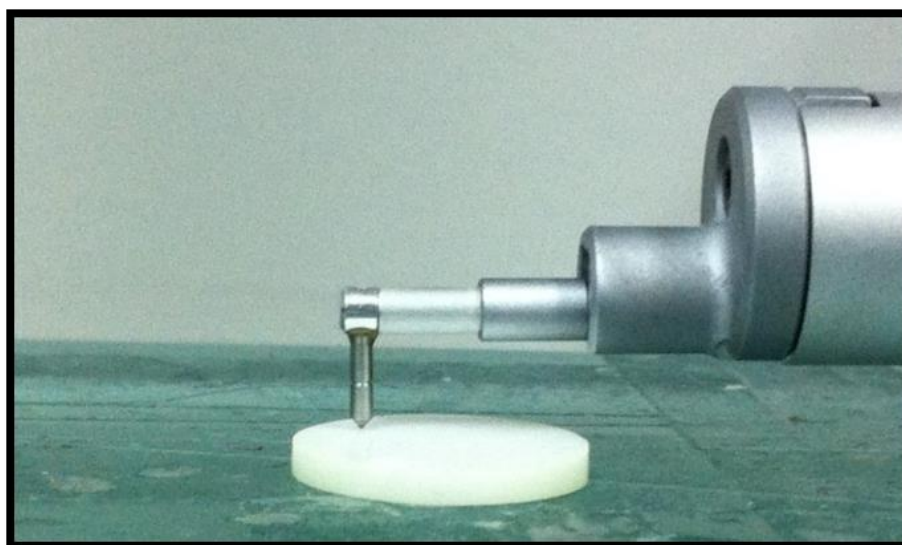
computacional (Origin 5.0, EUA) (Arata et al., 2014). A quantificação das fases monoclinica, tetragonal e cúbica foi calculada pelo método de Rietveld por meio do programa General Structure Analysis System (GSAS, Inglaterra) (Young, 1993).

4.4 Análise da rugosidade superficial

A análise quantitativa da rugosidade superficial foi realizada para os grupos sinterizados convencionalmente e por micro-ondas ($n=5$), antes e após o envelhecimento em reator hidrotérmico para quatro grupos (C, M, CE e ME). Para a análise, as amostras foram posicionadas sobre uma fita adesiva dupla face (Scotch-3M, Brasil) para a imobilização durante a mensuração (figura 8). Foram realizadas 2 medidas em uma direção, e 2 medidas na direção oposta, sendo 1 mm de distância entre cada medida. Um valor médio foi obtido para cada amostra, a partir das quatro medidas.

Utilizou-se o rugosímetro com ponta analisadora (Mitutoyo SJ 400, Tóquio, Japão), para os parâmetros: R_a (rugosidade média), que corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (picos e vales) em relação à linha média dentro do percurso de medição, e R_z (rugosidade de profundidade média) que corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média. Para a mensuração a ponta do rugosímetro realizou um percurso de 3 mm na velocidade de 1mm/s.

Figura 8 – Análise da rugosidade superficial



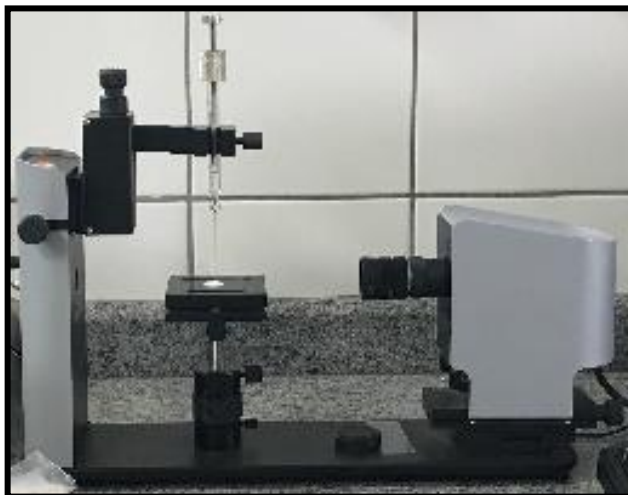
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5 Análise do ângulo de contato

Foram mensurados os ângulos de contato dos grupos sinterizados de modo convencional e por micro-ondas ($n=5$), antes e após o envelhecimento em reator hidrotérmico, totalizando quatro grupos.

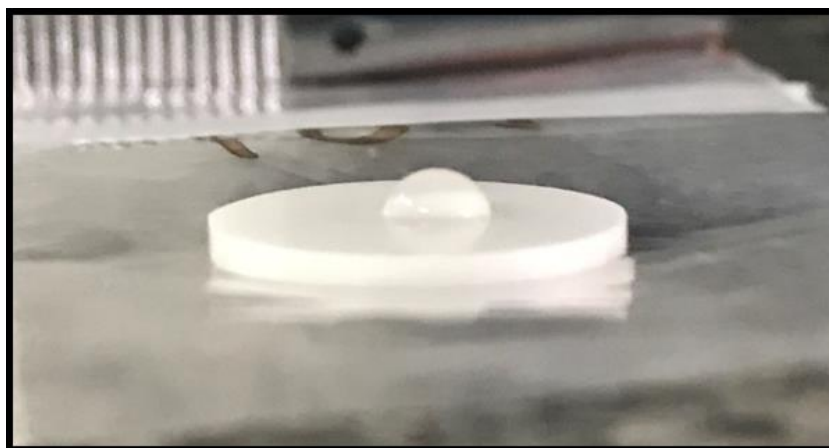
A análise foi realizada por meio da técnica da gota séssil. O espécime foi colocado em uma superfície plana e utilizou-se de uma seringa para depositar uma gota de água deionizada (Goniômetro, Theta Lite, Biolin Scientific, EUA) (figura 9) na superfície do espécime (figura 10), e foi realizado o acompanhamento da mudança do ângulo por 5 segundos (One Attention, Theta Lite, Biolin Scientific, Filand).

Figura 9 – Goniômetro Theta Lite, Biolin Scientific, EUA



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 10 – Espécime em análise de ângulo de contato



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.6 Seleção dos participantes

O projeto de pesquisa foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos (CEPh) do curso de Odontologia do ICT-UNESP campus de São José dos Campos, parecer nº1.784.600 (ANEXO A).

Os critérios estabelecidos para a seleção dos participantes do estudo *in situ* foram: alunos da pós-graduação e graduação do curso de Odontologia do ICT-UNESP campus de São José dos Campos, de ambos os gêneros, acima de 18 anos de idade, com adequado padrão de higiene bucal (ausência de cárie e doença periodontal) e sem alteração do fluxo salivar. Foram selecionados no total de 25 participantes.

Foram adotados como critérios de não inclusão, indivíduos que apresentassem: hábitos de fumo e álcool, uso de medicamentos que podiam interferir na secreção de saliva e indivíduos que apresentassem alguma impossibilidade anatômica para a colocação das amostras no palato (como tórus palatino). E critérios de exclusão: indivíduos que não se adaptassem ao dispositivo ou à sequência da pesquisa.

Se caso durante o período de uso do dispositivo intrabucal os indivíduos entrassem em tratamento com antibiótico, o uso da placa seria cessado e retomado após o término do tratamento, devendo aguardar o período de 30 dias após o término do antibiótico para fazer as últimas 8 horas, para a coleta do biofilme inicial e a realização do teste de Unidades Formadoras de Colônias (UFC/ml).

Todos os participantes foram esclarecidos sobre a pesquisa e concordando em participar, assinaram o termo de consentimento livre e esclarecido (APÊNDICE A), recebendo o controle de uso para preencher e entregar ao término da utilização do dispositivo (APÊNDICE B).

4.7 Confeção do dispositivo bucal e fixação dos espécimes

Para a confecção dos dispositivos personalizados, os participantes foram submetidos ao procedimento de moldagem do arco superior, com moldeira de estoque, utilizando-se alginato (Hydrogum5, Zhermack, Itália). Em seguida foi obtido o modelo de cada participante, em gesso tipo IV (Durone, Dentsply, Brasil).

O dispositivo foi confeccionado com resina acrílica termoativada (TDV), e na sequência, dois espécimes (um sinterizado em forno convencional e um sinterizado em forno de micro-ondas) foram posicionados no palato (figura 11) do dispositivo, já preparado com cavidades do tamanho adequado para tal encaixe.

Os espécimes mantiveram uma face exposta em o meio bucal, para os grupos que haviam sido pré-envelhecidos, em reator hidrotérmico pressurizado, as faces em contato com a água foram as mesmas faces que ficaram voltadas para o meio bucal. Os espécimes foram fixados no dispositivo com resina autopolimerizável (TDV), utilizando-se coloração na grupo micro-ondas para a fixação de diferentes grupos, facilitando assim a separação na hora da remoção dos espécimes ao término do uso do dispositivo. Esse dispositivo foi composto por uma placa palatina com retenção nas ameias, sem recobrimento de coroa ou face oclusal e sem utilização de grampos metálicos de retenção.

Os voluntários foram instruídos a utilizar o dispositivo bucal móvel personalizado (figura 11) em média 8 horas por dia, podendo o uso ser diurno ou noturno, não podendo ingerir alimentos ou líquidos (exceto água). E após o uso, realizar a higienização uma vez ao dia com o kit de escova e pasta entregue ao voluntário - escova de dente johnson's professional, Johnson & Johnson, EUA e creme dental Colgate total 12 professional clean, Colgate-Palmolive, EUA -

devendo utilizar o dispositivo por 30 dias, no total de 240 horas.

A avaliação do biofilme foi realizada no 30º dia, em que os voluntários utilizaram o dispositivo nas últimas 8 horas sem realizar qualquer tipo de limpeza no dispositivo, e logo em seguida imergiram em um recipiente adequado com soro estéril para a análise de biofilme inicial.

Figura 11 – Dispositivo intra-bucal



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.8 Quantificação total de micro-organismos aderidos: análise pela contagem das unidades formadoras de colônias (UFC/mL)

A contagem das UFC/mL foi realizada em 48 amostras dos 4 grupos (n=6) *in situ*, após 8 horas seguidas de uso dos aparelhos contendo as amostras em cerâmica. Cada amostra foi colocada em tubo de centrifugação contendo 10 mL de solução fisiológica esterilizada, e em seguida homogeneizada por 30 segundos, utilizando homogeneizador ultra-sônico (Sonoplus HD 2200 – Bandelin Eletronic) com potência de 50 W, a fim de desprender os micro-organismos aderidos nas amostras.

A suspensão microbiana obtida foi considerada com fator diluição 10⁻¹, e a partir desta foram realizadas novas diluições decimais (10⁻², 10⁻³) em solução fisiológica esterilizada. Alíquotas de 0,1 ml de cada diluição foram semeadas, em triplicatas, em placas de Petri com ágar infusão cérebro coração (BHI) (Difco, Detroit, EUA). As placas foram incubadas em estufa a 37°C por 48 h. Após o período de incubação, as placas contendo de 30 a 300 colônias foram contadas e o número UFC/mL determinado.

4.9 Análise de biofilme por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os espécimes (n=2) foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL, modelo JSM-T330A, Jeol Ltda, Tokyo, Japão). Para os grupos *in situ*, os voluntários utilizaram o dispositivo por 240 horas, e nas últimas 8 horas não realizaram qualquer tipo de limpeza da superfície da cerâmica e o entregaram em pote coletor universal com soro.

As amostras foram cuidadosamente removidas do dispositivo com auxílio de um instrumental de ponta aguda, e foram imersas em solução de glutaraldeído 2,5% por 1 hora e secas em estufa a 37°C por 72 horas.

Para a metalização, as amostras foram posicionadas em uma plataforma de alumínio (porta-amostras) usando uma fita dupla face de carbono (SPI, West Chester, EUA) e metalizadas com uma camada fina de ouro (80 Ângstrom), que foi depositada por meio de vaporização (sputtering) iônica na máquina metalizadora (polaron C 7620, SputterCoater, Quorum Technologies, Newhaven, Reino Unido) por 120 s com uma corrente de 10-15 mA em vácuo de 130 mTorr a uma taxa de metalização de 3,5 nm/min. O MEV foi operado entre 0,3 kV e 30 kV, modo baixo vácuo - pressão ajustável de 10 a 270 Pa, resolução nominal de 4 nm.

Os espécimes foram avaliados de modo a verificar a presença de biofilme, após a degradação *in situ*, bem como as variações nos métodos de sinterização e degradação.

4.10 Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

Foram selecionados dois espécimes (n=2) de cada grupo, totalizando dezesseis espécimes, para a caracterização morfológica da superfície. Os espécimes passaram por banho de ultrassom em álcool isopropílico por cinco minutos e, posteriormente, secos. Após a limpeza, os espécimes passaram por processo de metalização (descrito acima).

Para a análise foi utilizado o MEV (Tescan/Mira 3), com canhão de emissão de campo (Field Emission Gun - FEG), instalado no Laboratório

Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

Os espécimes foram avaliados de modo a verificar a microestrutura, antes e após os processos de degradação.

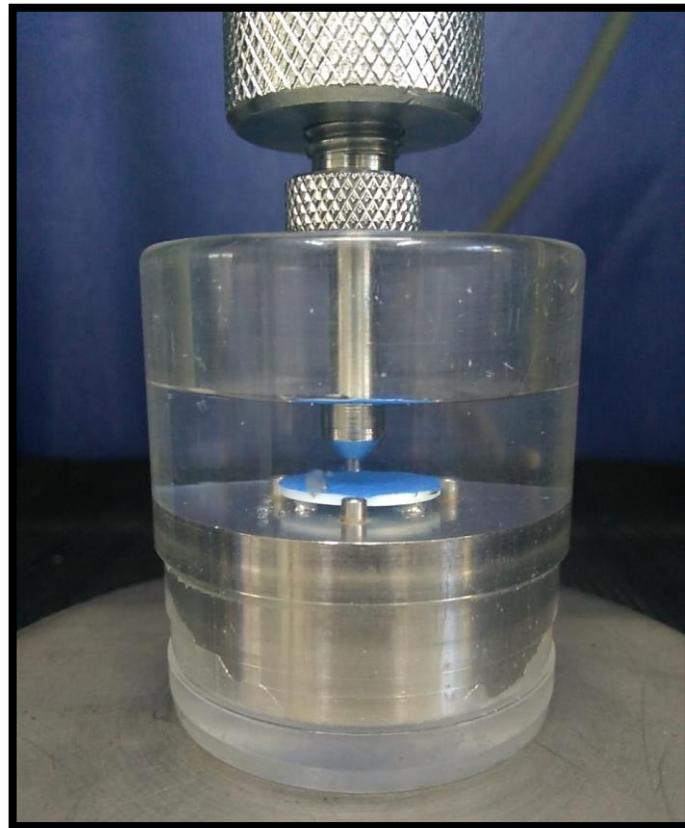
4.11 Ensaio de resistência à flexão biaxial

O teste de flexão biaxial foi realizado na máquina universal de ensaios (EMIC, DL-1000, São José dos Pinhais, Brasil) com célula de carga de 1.000 kgf a uma velocidade de 1 mm/min até que ocorresse a fratura.

Os espécimes foram mensurados com o auxílio de um paquímetro digital (Starrett, Itu, Brasil) e preparados com uma fita adesiva (3M ESPE), em sua face superior (lado de compressão), para evitar a dispersão dos fragmentos e foram posicionados com a superfície envelhecida para baixo (lado de tração) sobre três esferas ($\varnothing = 3,2$ mm) fixadas equidistantes 10 mm entre os seus centros em posição triangular e imersos em água.

Uma ponta de tungstênio de base plana ($\varnothing = 1,6$ mm), fixa à célula de carga, exerceu uma carga crescente no centro da face superior dos espécimes até que a fratura ocorresse (figura 12).

Figura 12 – Teste de resistência à flexão biaxial com o espécime posicionado



Fonte: Elaborada pelo autor.

A resistência à flexão biaxial foi calculada de acordo com a norma ISO 6872:

$$\sigma = -0,2387 P (X-Y) / b^2 \quad (1)$$

σ = tensão máxima de tração (MPa)

P= total de carga necessária para causar a fratura (N)

b= espessura na origem da fratura (mm)

Os valores de X e Y foram calculados de acordo com as seguintes fórmulas:

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

$$Y = (1+ \nu) [1+ \ln(r_1/r_3)^2] + (1-\nu) (r_1/r_3)^2 \quad (3)$$

ν = coeficiente de Poisson (= 0,25)

r_1 = raio do círculo do suporte (mm)

r_2 = raio da área de carga (mm)

r_3 = raio do espécime (mm)

d = espessura na origem da fratura (mm)

4.12 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise descritiva, constando média e desvio padrão, e submetidos à análise estatística inferencial utilizando-se abordagem paramétrica, t-Student para uma variável (sinterização), análise de variância Anova dois fatores (sinterização e envelhecimento *in vitro* ou *in situ*) e Anova três fatores (sinterização, envelhecimento *in vitro* e envelhecimento *in situ*), e teste de comparação múltipla de Tukey ($\alpha=0,05$).

A análise estatística foi realizada por meio do programa computacional Minitab 17 (Minitab Inc., State College, EUA).

5 RESULTADO

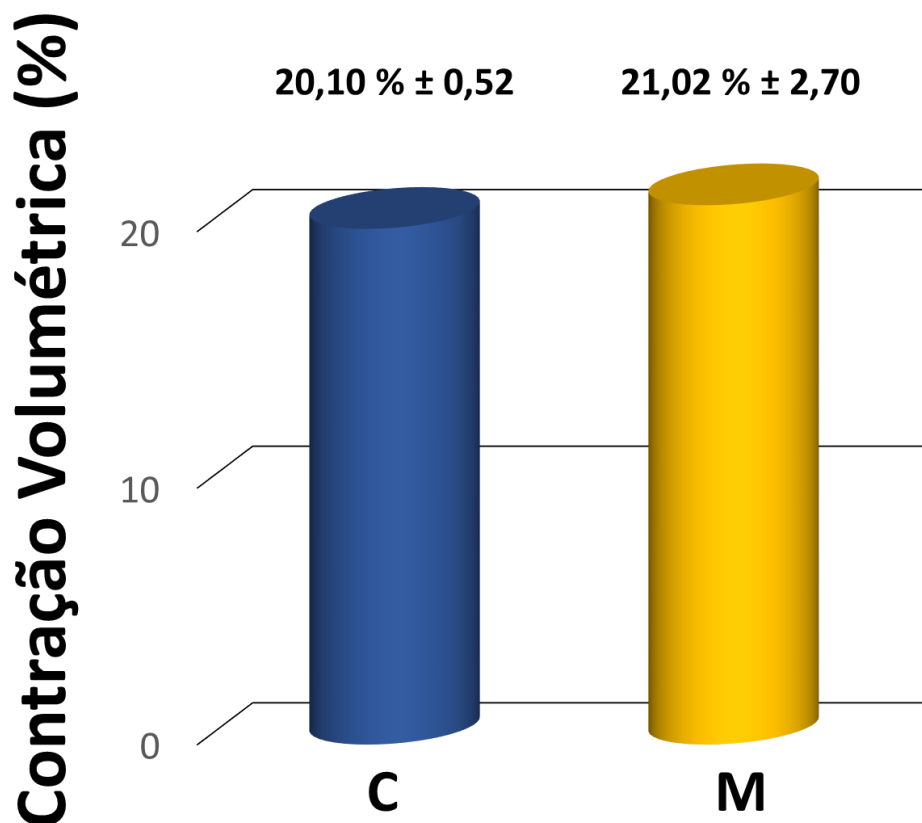
5.1 Participantes do estudo

O presente estudo contou com a participação de 20 voluntário efetivos, sendo inicialmente selecionados 25 voluntários, porém 5 não se adaptaram à sequência da pesquisa ou ao uso do dispositivo intrabucal, sendo incorporados nos critérios de exclusão da pesquisa.

Todos os 20 participantes mantiveram o retorno adequado e uso controlado, com entrega do dispositivo junto à folha controle (APÊNDICE B), após a conclusão das 240 horas de uso em meio bucal.

5.2 Análise de contração volumétrica

Na análise de contração volumétrica não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre as médias, após as sinterizações por forno de micro-ondas ($21,02 \pm 2,70$ %) e por forno Convencional ($20,10 \pm 0,52$ %), de acordo com o teste *t-Student* ($p=0,274$), como se pode observar na figura 13.

Figura 13 - Contração Volumétrica (média \pm desvio padrão)

Legenda: Grupo convencional (C) e Micro-ondas (M).

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3 Análise por difração de raios X (DRX)

De acordo com as análises realizadas por DRX e quantificação pelo método de Rietveld, pode-se observar presença de transformação de fase t-m, nos grupos degradados em reator hidrotérmico (CE, ME, CEB e MEB), em maior quantidade de fase monoclinica para os grupos sinterizados convencionalmente, CE com 26,32% e CEB com 25,77% de fase monoclinica quando comparados aos grupos sinterizados por micro-ondas, ME com 0,78% e MEB com 2,2% de fase

monoclínica.

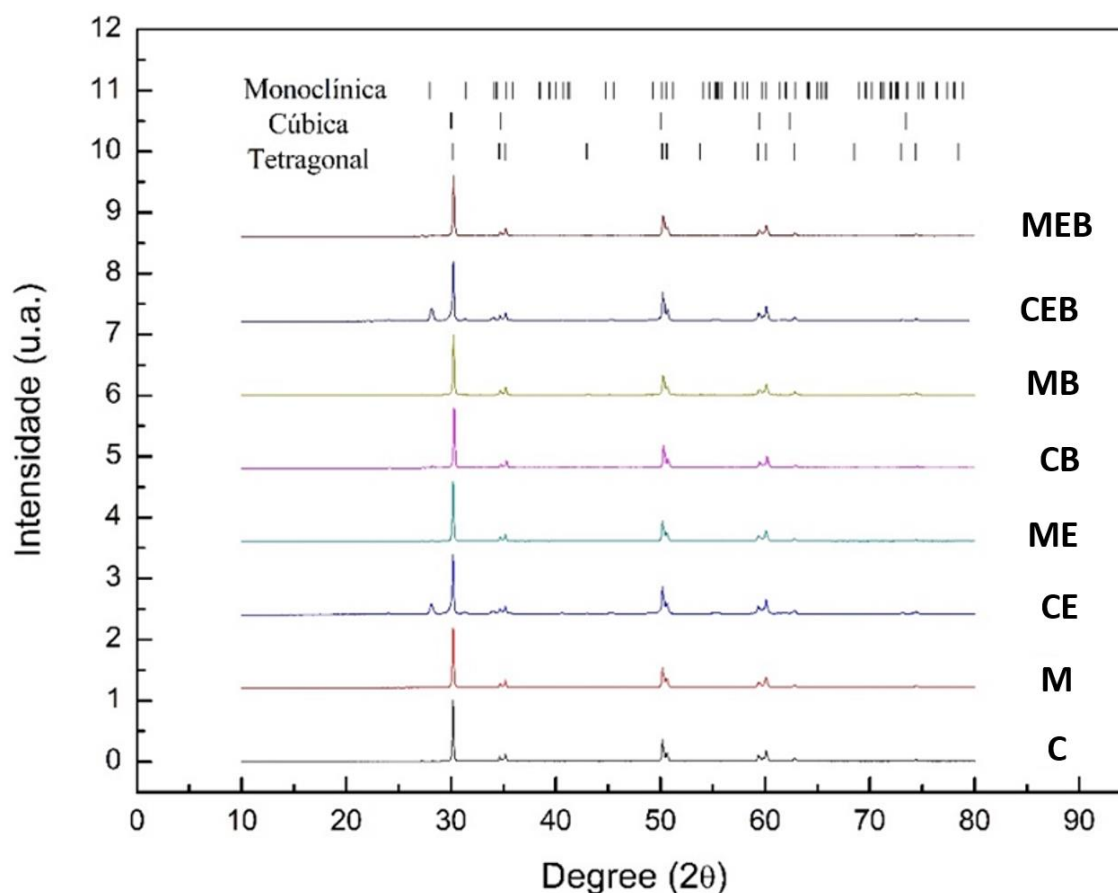
Para os grupos que não sofreram degradação em reator hidrotérmico (C, M, MB) não foi encontrada presença de fase monoclínica, exceto para o grupo CB, que foi envelhecido somente em meio bucal por 240 horas, encontrou-se 9,61% de fase monoclínica. Pode-se observar os dados na tabela 1, ilustrados pelos difratogramas na figura 14.

Tabela 1 – Análise quantificada de difração de raios X (%) pelo método de Rietveld (média \pm desvio padrão)

	Tetragonal	Monoclínica	Cúbica
CE	51,27 \pm 0,54	26,32 \pm 1,27	22,39 \pm 1,81
CEB	48,79 \pm 0,19	25,77 \pm 0,05	25,42 \pm 0,24
CB	59,50 \pm 3,26	09,61 \pm 2,17	30,89 \pm 1,08
MEB	91,01 \pm 2,23	02,20 \pm 3,11	06,78 \pm 0,88
ME	85,00 \pm 9,97	00,78 \pm 1,11	14,20 \pm 3,09
C	77,18 \pm 6,24	0 \pm 0	22,81 \pm 6,22
MB	81,33 \pm 6,01	0 \pm 0	18,66 \pm 2,25
M	85,67 \pm 12,48	0 \pm 0	14,31 \pm 12,48

Fonte: Elaborado pelo autor.

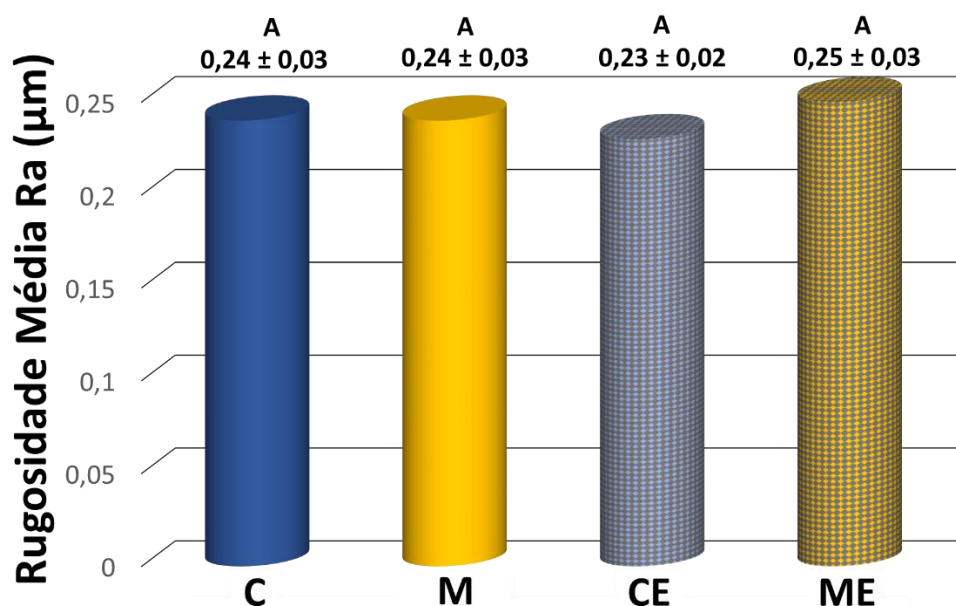
Figura 14 – Difractogramas dos espécimes de Y-TZP, divididos por grupos



Fonte: Elaborada pelo autor.

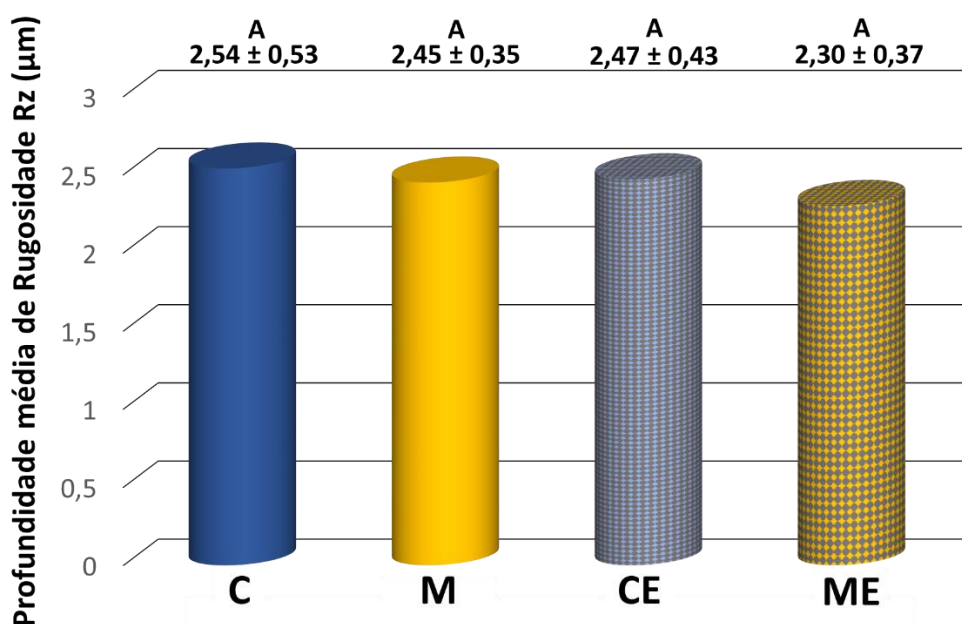
5.4 Análise da rugosidade superficial

Após análise dos dados de rugosidade superficial (R_a e R_z) submetida ao modelo Anova dois fatores, verificou-se que não houve o efeito interação em R_a ($p=0,421$) e R_z ($p=0,666$). Os valores não diferiram entre os métodos de sinterização quando se avaliou R_a ($p=0,137$) e R_z ($p=0,187$), e não diferiram após o envelhecimento R_a ($p=0,565$) e R_z ($p=0,250$), para a rugosidade média (R_a) e para a rugosidade de profundidade média (R_z) (figuras 15 e 16).

Figura 15 – Rugosidade média (Ra) (média \pm desvio padrão)

Legenda: Letras iguais indicam equivalência estatística, Tukey (5%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 – Rugosidade de profundidade média (Rz) (média \pm desvio padrão)

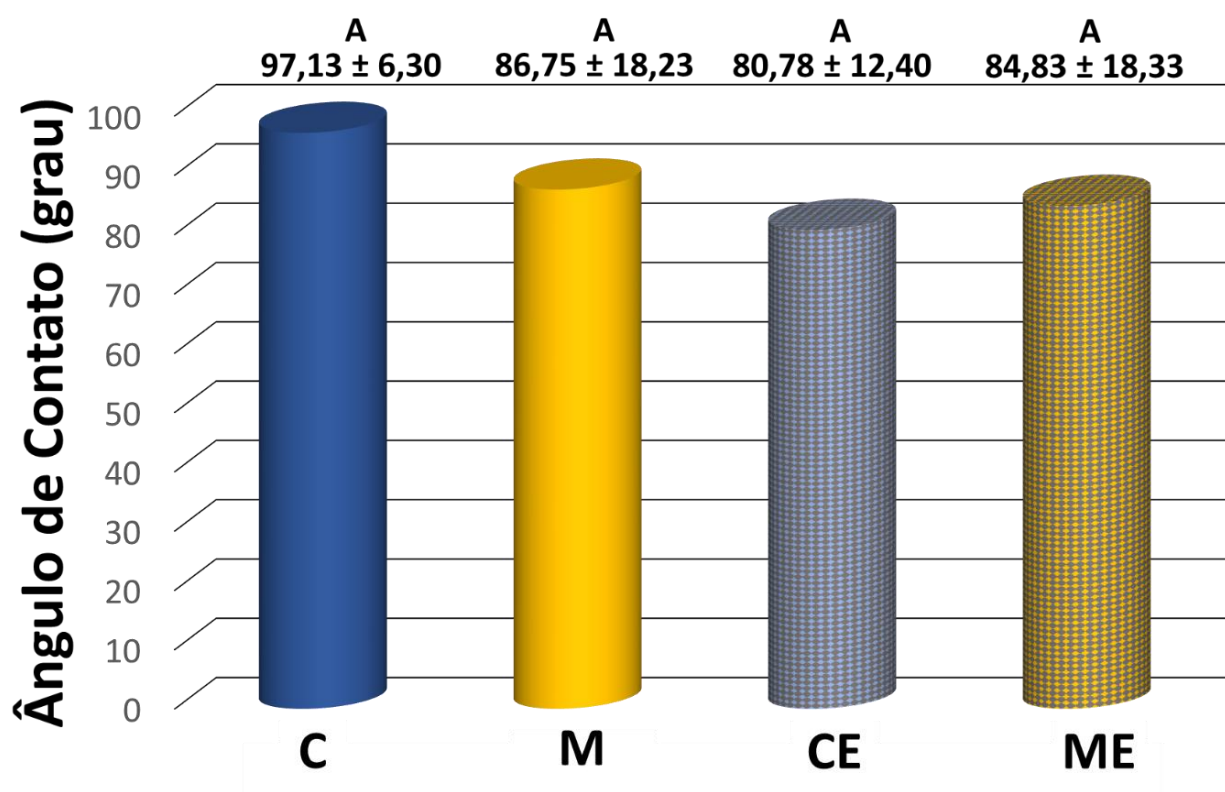
Legenda: Letras iguais indicam equivalência estatística, Tukey (5%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5 Análise do ângulo de contato

Após análise do ângulo de contato submetida ao modelo Anova dois fatores, não foi observado efeito interação ($p=0,298$), e não se observaram diferenças significativas estatisticamente entre as médias, para a variável envelhecimento ($p=0,151$), assim como não houve diferença entre os métodos de sinterização ($p=0,669$) (figura 17).

Figura 17 – Ângulo de contato (Sinterização e Envelhecimento *in vitro*) (média \pm desvio padrão)



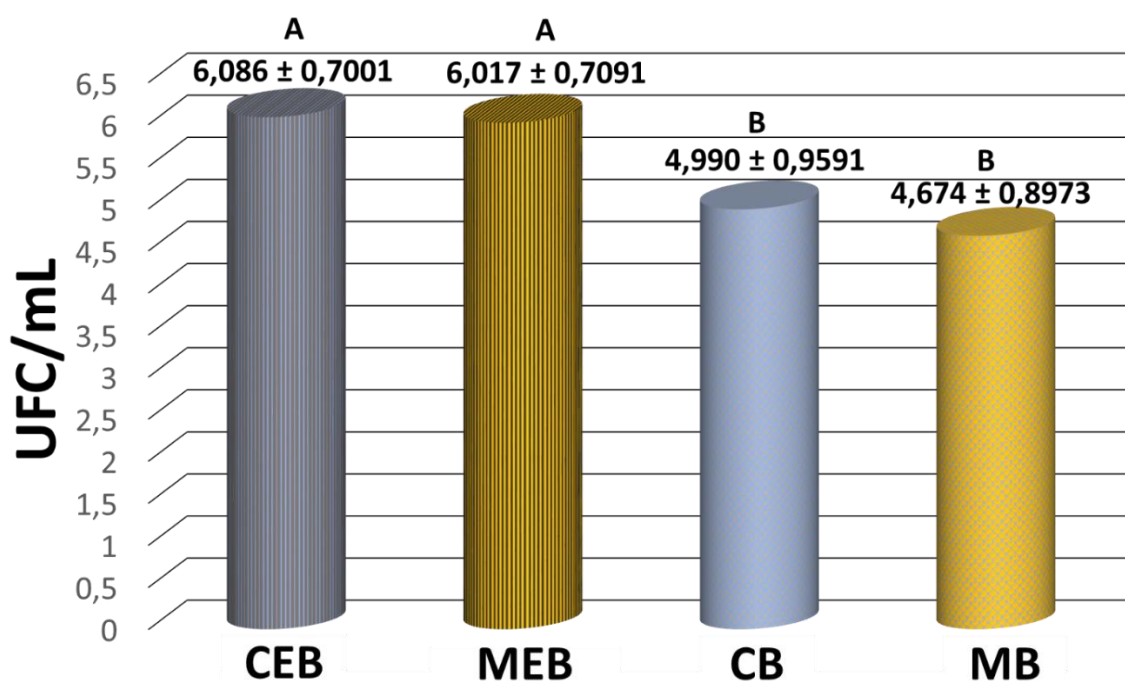
Legenda: Letras iguais indicam equivalência estatística, Tukey (5%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.6 Quantificação total de micro-organismos aderidos: análise pela contagem das unidades formadoras de colônias (UFC/mL)

Foi realizado o teste UFC/mL para os grupos convencional *in situ* (CB), micro-ondas *in situ* (MB), convencional envelhecido e colocação *in situ* (CEB) e micro-ondas envelhecido e colocação *in situ* (MEB). A partir da análise estatística Anova dois fatores, não se observou o efeito interação ($p=0,529$), observando-se diferença na formação de biofilme, com o aumento da média para os grupos envelhecidos, em comparação aos grupos não envelhecidos ($p=0,001$). Para os métodos de sinterização, não foram encontradas diferenças significantes ($p=0,326$) (figura 18).

Figura 18 – Unidades formadoras de colônias após 240 horas em meio bucal e 8 horas de formação de biofilme inicial (média \pm desvio padrão - Log)



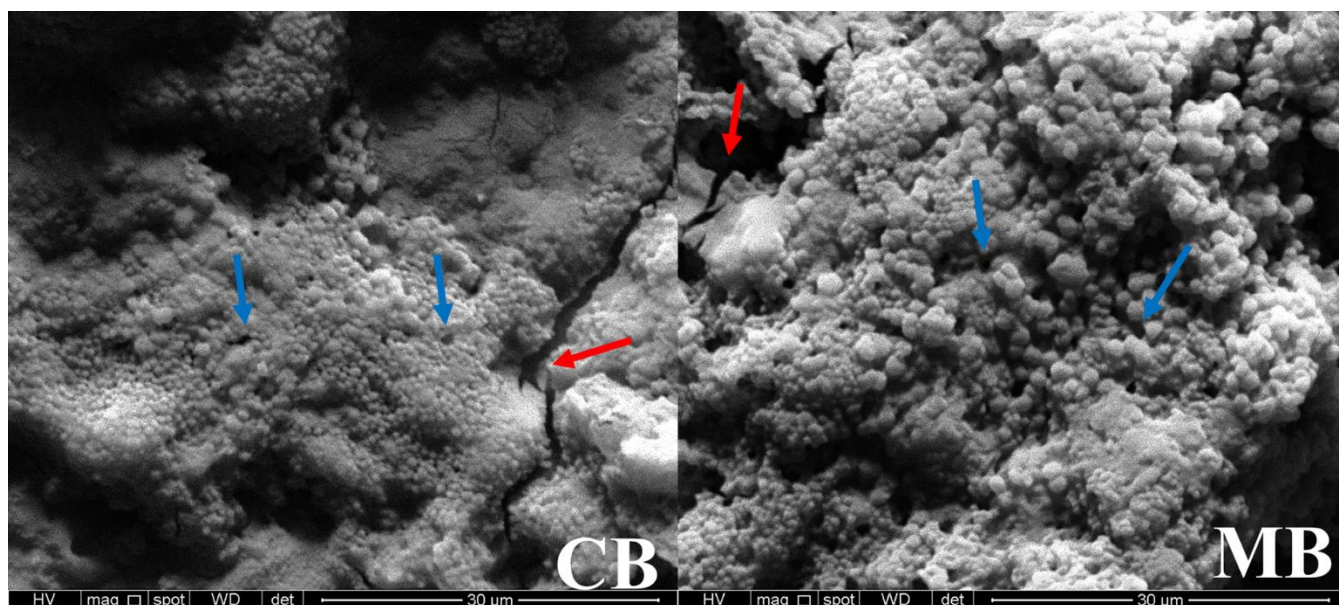
Legenda: Letras iguais indicam equivalência estatística, Tukey (5%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.7 Análise de biofilme por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

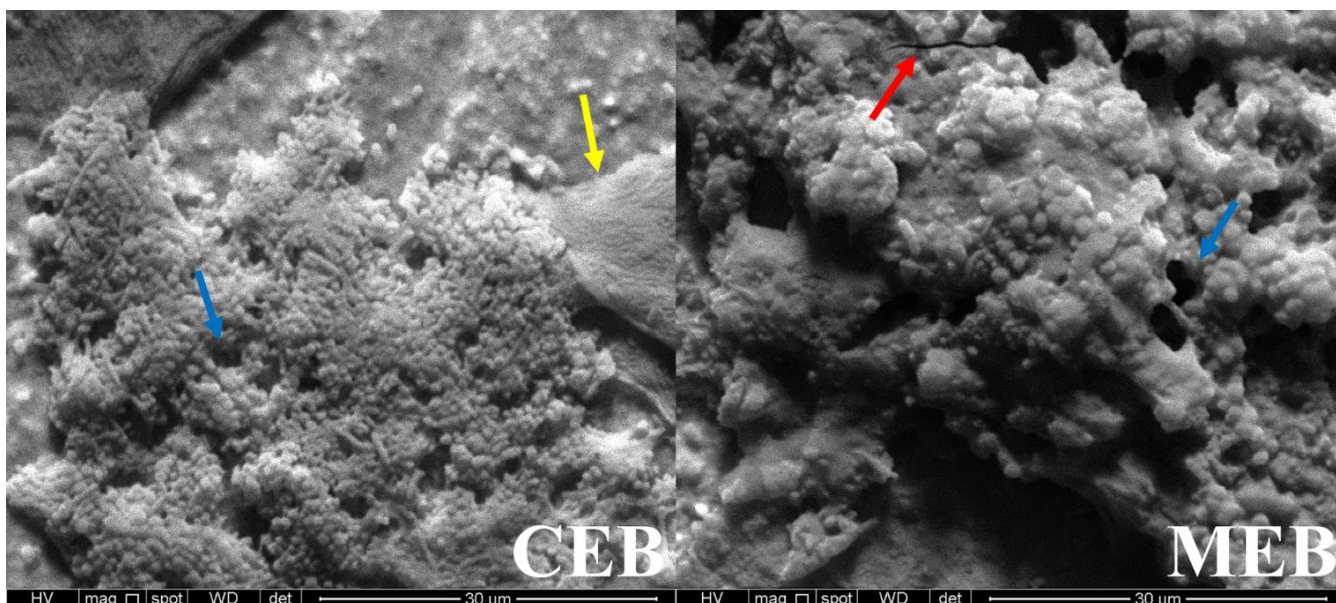
A partir das imagens realizadas em MEV, pode-se observar a presença de formação de biofilme inicial na superfície de todos os espécimes envelhecidos *in situ* (CB e MB) e envelhecidos *in vitro* e *in situ* (CEB e MEB). Também se nota o grande acúmulo bacteriano formado principalmente por cocos (figuras 19 e 20), além de apresentar uma matriz extracelular envolvendo as células microbianas e presença de canais de água.

Figura 19 – Biofilme observado por microscopia eletrônica de varredura



Legenda: CB) convencional com colocação em meio bucal e MB) micro-ondas com colocação em meio bucal. Setas vermelhas indicam a presença de biofilme inicial disposto em camadas e presença de matriz extracelular, e setas azuis indicam presença de canais de água do biofilme.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 – Biofilme observado por microscopia eletrônica de varredura

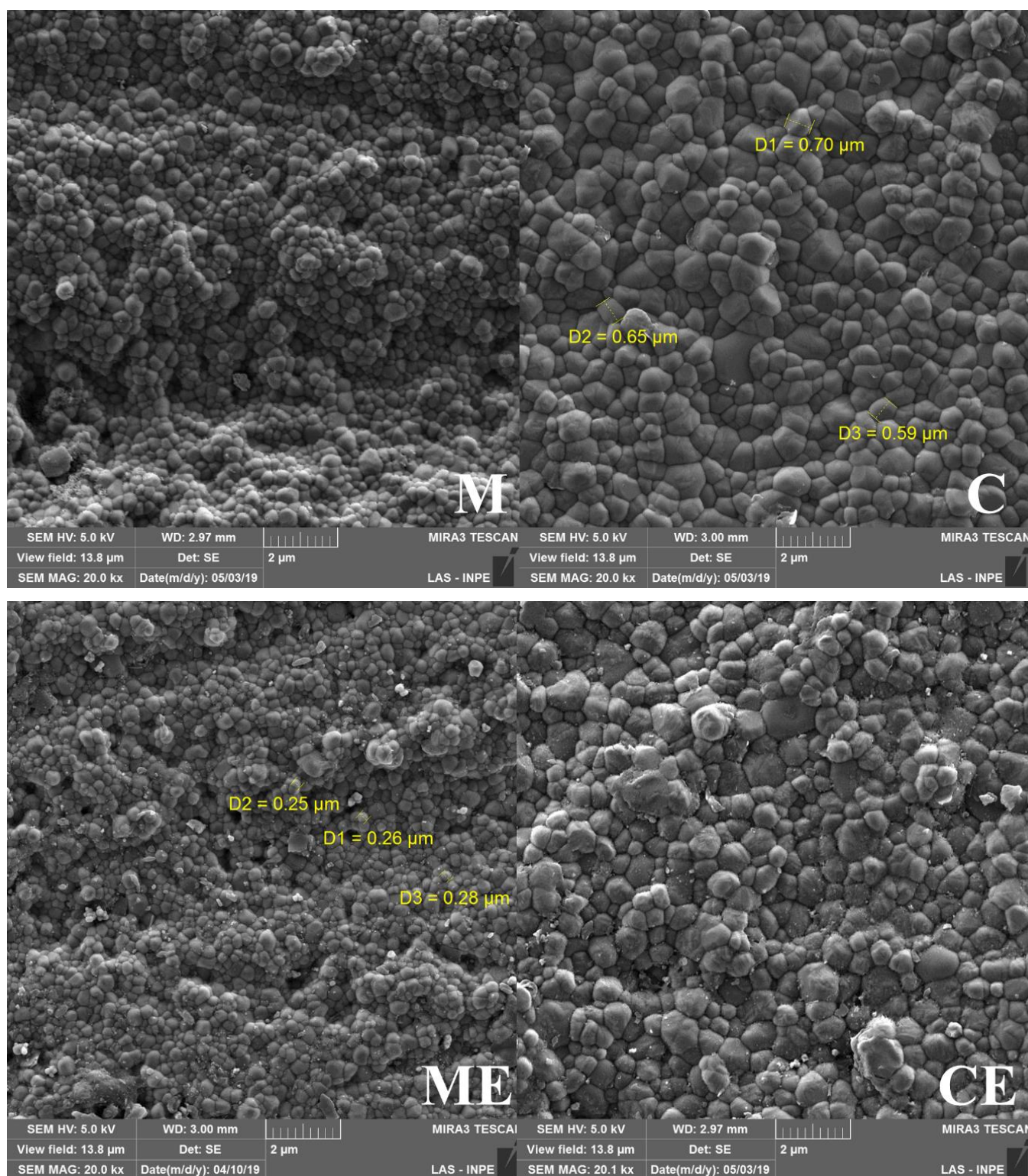


Legenda: CEB) convencional envelhecido *in vitro* com colocação em meio bucal e MEB) micro-ondas envelhecido *in vitro* com colocação em meio bucal. Seta vermelha indica a presença de biofilme inicial disposto em camadas e presença de matriz extracelular, setas azuis indicam presença de canais de água do biofilme, e seta amarela indica envoltório de célula epitelial.
 Fonte: Elaborado pelo autor.

5.8 Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

A partir das imagens obtidas por MEV – FEG, podem-se observar na microestrutura, dos espécimes sem envelhecimento, contornos bem definidos e regularidade da superfície, com grãos menores para o grupo M quando comparado ao grupo C. Após o envelhecimento, observa-se desorganização da superfície com alteração no contorno de grãos, com pulverização e arrancamento de grãos para os grupos ME, CE, MB, CB, MEB (figuras 21 e 22). E em CEB observa-se a lixiviação dos grãos (figura 22).

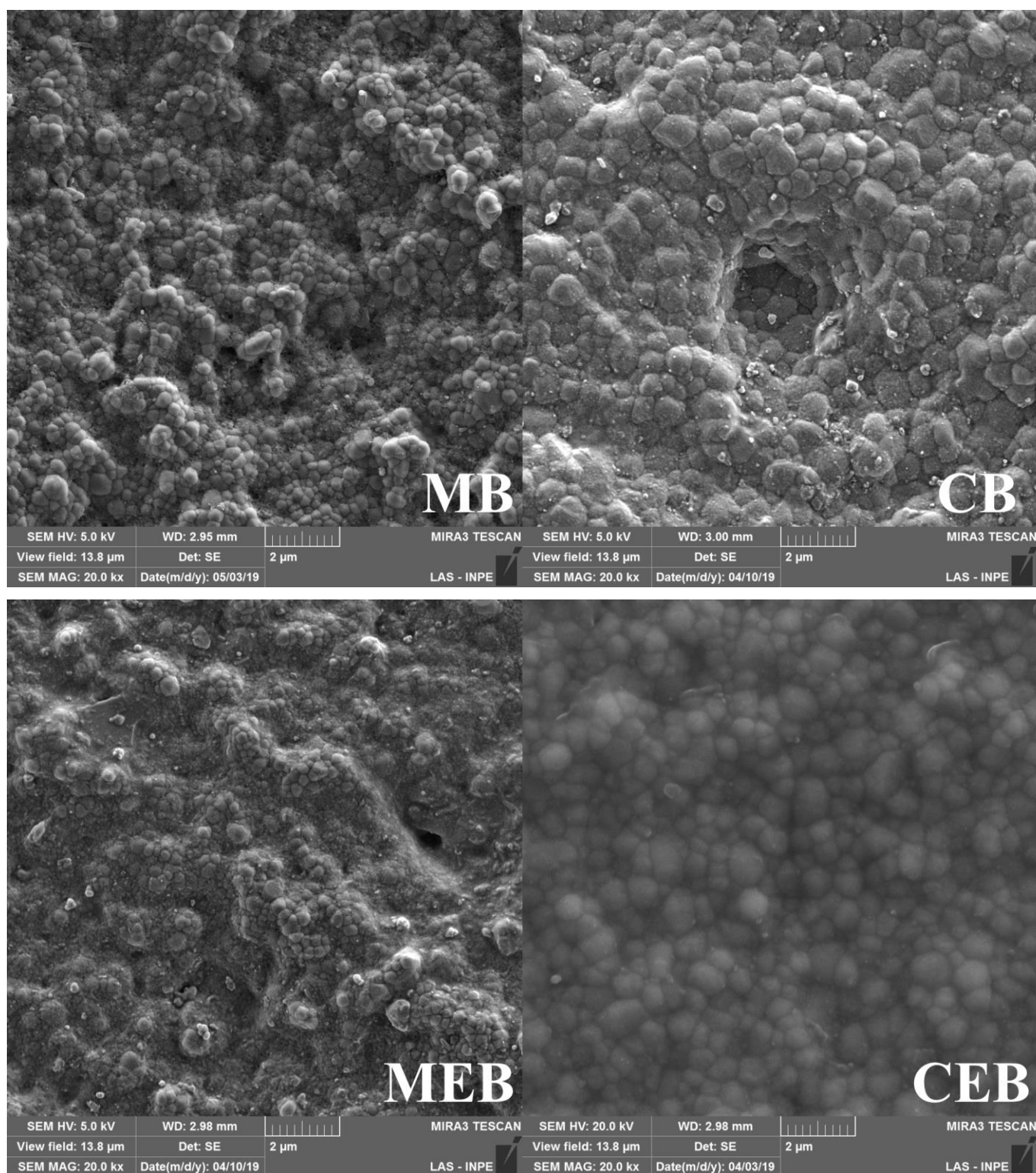
Figura 21 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)



Legenda: C) convencional, M) micro-ondas, ME) micro-ondas com envelhecimento em reator hidrotérmico e CE) convencional com envelhecimento em reator hidrotérmico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)



Legenda: MB) micro-ondas envelhecido em meio bucal, CB) convencional envelhecido em meio bucal, MEB) micro-ondas envelhecido em reator e em meio bucal, CEB) convencional envelhecido em reator e em meio bucal.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.9 Ensaio de resistência à flexão biaxial

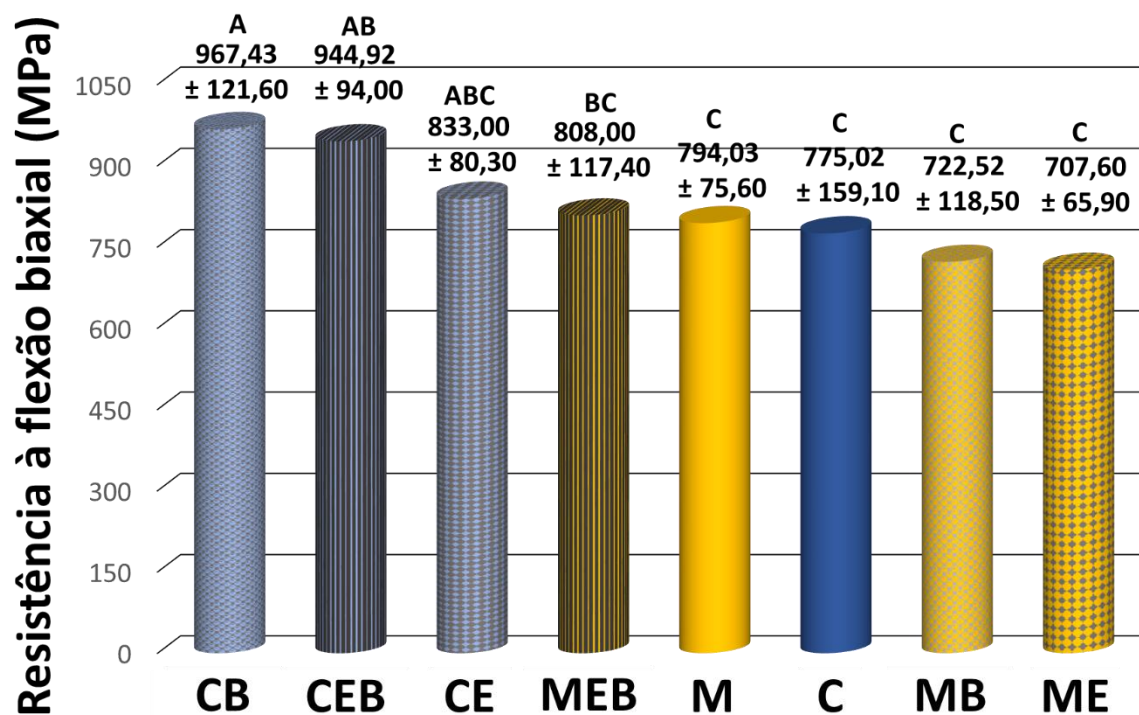
Foi realizada a análise estatística, Anova três fatores, a fim de analisar os dados de flexão biaxial. Foi observado o efeito interação para as três variáveis ($p=0,007$), entre sinterização e envelhecimento *in situ* ($p=0,004$), e não houve efeito interação entre os métodos de sinterização e o envelhecimento *in vitro* ($p=0,692$). Assim como não houve interação entre envelhecimento *in vitro* e envelhecimento *in situ* ($p=0,324$).

Houve diferenças significantes entre os métodos de sinterização ($p=0,001$) e envelhecimento *in situ* ($p=0,001$), e não houve diferenças estatisticamente significantes entre os grupos envelhecidos *in vitro* ($p=0,707$).

Na análise de Tukey, pode-se observar maiores valores de flexão biaxial para os grupos convencionais envelhecidos *in situ* e *in vitro*. Os grupos CB e CEB foram diferentes estatisticamente do grupo controle convencional, e de todos os grupos sinterizados em forno de micro-ondas, exceto o grupo MEB.

Para todos os grupos sinterizados por energia de micro-ondas, não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre si, mesmo após o envelhecimento *in vitro* e *in situ* (figura 23).

Figura 23 - Dados obtidos da análise de resistência à flexão biaxial (média \pm desvio padrão)



Legenda: Letras iguais indicam equivalência estatística, Tukey (5%).

Fonte: Elaborado pelo autor.

6 DISCUSSÃO

A obtenção de próteses em Y-TZP ocorre por meio da tecnologia em CAD-CAM, na qual o software é programado para fresar a peça protética com dimensões maiores, e após a contração volumétrica do material, que ocorre durante o processo de sinterização, a peça adquire as proporções ideais para a restauração final.

Os autores Almazdi et al. (2012) e Hongshun et al. (2009) avaliaram a contração volumétrica da zircônia, variando-se as sinterizações convencional e por micro-ondas, e observaram não haver diferenças entre os grupos de sinterização. Consideraram que o micro-ondas consegue densificar o material em menor tempo do que o forno convencional.

No presente estudo, mesmo com tempo e temperatura de sinterização em micro-ondas diferentes dos estudos anteriores, os valores de contração volumétrica obtidos não se diferenciaram estatisticamente entre as duas metodologias de sinterização, aceitando-se a primeira hipótese testada no estudo.

A Y-TZP é uma cerâmica cada vez mais utilizada em restaurações dentárias associadas à tecnologia CAD-CAM (Miyazaki et al., 2013; El-Ghany, Sherief, 2016; Turon-Vinas e Anglada, 2018) e apresenta avanços significativos na área biomédica devido à estética adequada, biocompatibilidade e resistência (Vagkopoulou et al., 2009).

As boas propriedades mecânicas desse material provêm da capacidade de tenacificação por transformação martensítica, que ocorre sob estresse e impede a propagação de trincas (Piconi, Maccauro, 1999; Kelly, Rose, 2002; Chevalier et al., 2009). Porém essa mesma transformação, quando atingido o estresse crítico em meio aquoso, pode desencadear um processo de degradação que resulta em danos ao material e em fragilidade da cerâmica. Processo que pode ocorrer em

meio corpóreo (Chevalier et al., 2011).

Portanto, vários estudos foram realizados de modo a entender este processo de degradação, para que se possa obter uma melhor previsão da durabilidade de dispositivos à base de zircônia em meio corpóreo (Piconi, Maccauro, 1999; Chevalier, 2006; Chevalier et al., 2007, 2009, 2011; Borchers et al., 2010; Lughì, Sergio, 2010; Hallmann et al., 2012; Kosmač, Kocjan, 2012; Amaral et al., 2013; Inokoshi et al., 2014; Denry, Kely, 2014; Cotes et al., 2014; Siarampi et al., 2014; Arata et al., 2014, 2015; Cattani-Lorente et al., 2016; Pereira et al., 2016; Miragaya et al., 2017; Dutra et al., 2017; Gremillard et al., 2018; Turon-Vinas, Anglada, 2018; Borges et al., 2019).

São descritas limitações dos cálculos da cinética de envelhecimento à baixa temperatura em meio aquoso, para a extrapolação para resultados *in vivo*, em faixas de temperaturas *in vitro* (Chevalier et al., 2011).

Devido a esse fato, o presente estudo associou os métodos *in vitro* e *in situ*, de modo que a Y-TZP passou por processo de aceleração do envelhecimento *in vitro* por 1 hora e 30 minutos/150°C/3bar, sendo aproximadamente equivalente a 15 anos em 37°C (Arata, 2016) e pelo processo de envelhecimento *in situ*, com colocação em meio bucal por 240 horas, para a melhor aproximação de uma situação clínica a longo prazo.

Considerando-se que a suscetibilidade à degradação da Y-TZP está diretamente relacionada ao método de sinterização empregado, e sua combinação ao óxido estabilizante, na determinação das propriedades microestruturais do material (Lawson, 1995; Chevalier et al., 2009; Hallmann et al., 2012; Kosmač e Kocjan, 2012; Inokoshi et al., 2014; Denry, Kely, 2014; Turon-Vinas e Anglada, 2018). No presente estudo variou-se o método de sinterização, sendo a sinterização convencional realizada por 2 horas/1530°C no total de 586 minutos, e sinterização em forno de micro-ondas por 15 minutos/1450°C no total de 105 minutos para o completo processo de sinterização, desde o aquecimento até o

resfriamento dos espécimes.

Em estudos anteriores, foram utilizadas Y-TZP de infraestrutura e monolítica em meio bucal. Encontraram-se presença de fase monoclinica após 840 horas, respectivamente, 7,7% e 4,7% (Miragaya et al., 2017). E após 1600 horas 11,8% e 7,9% (Borges et al., 2019), os autores atribuíram menor transformação t-m para a cerâmica monolítica devido à presença de grãos menores na microestrutura dessa cerâmica. Da mesma forma, no presente estudo foi encontrado a presença de fase monoclinica após o envelhecimento em meio bucal 240 horas, para a Y-TZP de infraestrutura do grupo CB no percentual de 9,6%, que contém grãos maiores e para o grupo MB de 0%, grupo constituído de grãos menores. O grupo CE com envelhecimento *in vitro*, equivalente a 15 anos a 37°C, apresentou fase monoclinica de 26,32%. Porém quando se envelheceu a mesma cerâmica em *in situ*, por 240 horas (10 dias consecutivos) do grupo CB, apresentou fase monoclinica de 9,6%.

Cattani-Lorente et al. (2016) calcularam a energia de ativação, para grupos degradados hidrotermicamente a 37°C e a 134°C, e estimou que para a Y-TZP polida o envelhecimento a 134°C/ 5 horas seria equivalente a 2 anos em meio bucal, com presença de fase monoclinica de 12,7%.

No presente estudo, apenas 10 dias em meio bucal, a Y-TZP (sinterizada de modo convencional, grupo CB) apresentou presença de 9,6% de fase monoclinica, indicando assim que estudos de envelhecimento *in vitro* podem subestimar a degradação que ocorre clinicamente *in situ*.

A partir desse resultado, confirma-se a hipótese de que o ambiente bucal é um meio altamente hostil e complexo, pois a cerâmica fica exposta a diversos fatores intrínsecos e extrínsecos e sofre constante processo de degradação (Palmer, Barco, 1992; Choi et al., 2016; Turp et al., 2012; Egilmez et al., 2014; Choi et al., 2016; Miragaya et al., 2017; Borges et al., 2019). Desta forma a segunda hipótese testada foi aceita, pois a colocação da Y-TZP em meio bucal

pode potencializar a degradação quando comparado ao método *in vitro*.

O método de sinterização por micro-ondas apresenta baixa temperatura e baixo tempo de sinterização o que conseqüentemente leva a um menor tamanho de grão. Podendo ser mais resistente à transformação de fase t-m e degradação à baixa temperatura na presença de umidade (Presenda et al., 2015a, 2017).

Pode-se observar, em análise por microscopia eletrônica de varredura no presente estudo, presença de grãos tetragonais submicrométricos com grãos menores para a sinterização por micro-ondas (figura 21), corroborando com diversos estudos (Katz, 1992; Mazaheri et al., 2008; Presenda et al., 2015b; Barchetta et al., 2016; Bykov et al., 2016; Luz, 2018) que também encontraram grãos menores para sinterização por micro-ondas, em torno de 0,37 μm em comparação a 0,66 μm para a sinterização convencional (Barchetta et al., 2016).

Chevalier et al. (2009) relataram que sinterizações rápidas induzem a porosidades em diferentes escalas na microestrutura e que permitem o transporte de umidade para o interior do material, acelerando a LTD, como ocorrido após a rápida sinterização em forno convencional (para atender a grande demanda de próteses femorais) que levou ao histórico de fraturas das próteses, entre os anos de 2000 e 2002.

Pode-se atribuir esse histórico à metodologia de sinterização empregada, uma vez que o método de aquecimento convencional dificilmente pode proporcionar agilidade ao processo, pois gera calor por condução térmica que se move da superfície para o interior do material (Katz, 1992).

Entretanto, diferentemente no método de sinterização por micro-ondas, a interação por energia eletromagnética gera calor por especificidade de absorção de energia e aquece o espécime volumetricamente, o que proporciona agilidade ao processo de sinterização e economia de energia (Katz, 1992; Agrawal, 1998; Menezes et al., 2007a; Koltsov et al., 2018). Resulta também em melhores propriedades físicas e mecânicas, devido ao menor tamanho de grão (Katz, 1992;

Agrawal, 1998; Menezes et al., 2007a; Oghbaei, Mirzaee, 2010).

A presença da fase monoclinica, após a degradação possibilitou o aumento a resistência mecânica para os grupos sinterizados de modo convencional (CB, CEB e CE), corroborando com outros estudos que tiveram aumento da resistência à flexão após a degradação hidrotérmica, com presença de fase monoclinica (Siarampi et al., 2014; Borges et al., 2019; Pereira et al., 2016).

Fato explicado por Chevalier et al. (2011), que embora geralmente a LTD esteja associada à queda na resistência mecânica devido à degradação da estrutura e surgimento de microfissuras, pode-se observar que a variação na resistência está diretamente relacionada ao equilíbrio entre o acúmulo de tensões compressivas residuais e microtrincas, podendo aumentar a resistência pela transformação superficial t-m.

A degradação também dependente do tempo de exposição (Cattani-Lorente et al., 2016). Uma vez que se encontram artigos que relacionam a degradação, com redução da resistência, com o aumento do tempo de degradação ou o estresse do material (Cotes et al., 2014; Siarampi et al., 2014).

Encontram-se também pesquisas em que a resistência mecânica não foi alterada, mesmo após o processo de envelhecimento (Borchers et al., 2010; Amaral et al., 2013; Cotes et al., 2014) como ocorreu no presente estudo, com os grupos sinterizados por energia de micro-ondas após o envelhecimento, tanto *in vitro* como *in situ* (MEB, ME e MB). Esses grupos tiveram a presença de fase monoclinica próximos a 0%, e não se diferenciaram estatisticamente dos demais grupos não envelhecidos.

Foram encontradas semelhantes resistências mecânicas para os grupos controle de ambos os métodos de sinterização C e M. E após a degradação da cerâmica, foi encontrada transformação de fase t-m mais significativa para os grupos sinterizados por forno convencional. Os grupos CB, CEB e CE foram os que tiveram as maiores resistências à flexão, com maior presença de fase

monoclínica de 9,6%, 25,77% e 26,32%, respectivamente. Sendo os grupos CB e CEB diferentes estatisticamente do grupo controle C.

A Y-TZP do grupo MEB apresentou o máximo de transformação t-m entre os grupos sinterizados por micro-ondas com 2,20% de fase monoclínica. E comparado ao grupo convencional CEB, que apresentou 25,77% de fase monoclínica, indica que a microestrutura gerada pelo método de sinterização por micro-ondas pode aumentar a resistência mecânica à degradação em baixa temperatura deste material, mesmo em meio bucal.

Esse resultado deve-se, provavelmente, à microestrutura a ser constituída por grãos menores, devido ao processo de sinterização que proporciona menor tempo e temperatura. Portanto, a terceira hipótese testada no presente estudo foi aceita, uma vez que a sinterização por energia de micro-ondas influenciou na resistência a LTD da Y-TZP.

Até o presente momento não foram publicadas pesquisas que investigaram o envelhecimento em meio bucal da Y-TZP sinterizada por energia de micro-ondas, o que impossibilita a discussão direta entre estes fatores do presente estudo com dados da literatura.

A análise da rugosidade para Ra e Rz não apresentou diferenças significativas entre as técnicas de sinterização, assim como após o envelhecimento dos espécimes para os grupos CE e ME, corroborando com o estudo de Cotes et al. (2014) e Dutra et al. (2017).

Esse resultado defere dos detidos no estudo realizado por Borges et al. (2019) que encontraram aumento de Rz para as amostras Y-TZP, após a degradação, sugerindo-se que danos mais profundos tenham sido causados nestas superfícies, como destacamento de grãos e microfissuras (Chevalier, 2006; Turp et al., 2012) devido ao maior tempo de exposição à degradação, quando comparado ao presente estudo.

A rugosidade é um fator de importante análise. Chevalier et al. (2011)

apresentaram que cerâmicas mais rugosas podem ter a superfície transformada em t-m mais facilmente do que cerâmicas com a superfície mais densa e lisa. E pode também influenciar na resistência devido às tensões de compressão que são desenvolvidas perpendicularmente na superfície do espécime e tensões de tração que se desenvolvem paralelamente na mesma superfície (Cattani-Lorente et al., 2016).

Além disso, o controle da rugosidade também é importante para a estética e colonização bacteriana, interferindo no surgimento de cárie e doença periodontal (Al-Ahmad et al., 2013; Dutra et al., 2017, 2018).

Na avaliação da rugosidade, entre os métodos de sinterização dos grupos C e M, os resultados foram diferentes dos resultados encontrados por outros autores (Saka, Yuzugullu, 2013; Kim, Kim, 2017) que observaram redução da rugosidade após a sinterização por micro-ondas em comparação a convencional. Esses autores encontraram, na superfície do grupo sinterizado de modo convencional, presença de maior porosidade e presença de grãos muito irregulares, o que não foi encontrado no presente estudo, uma vez que a superfície do grupo C foi encontrada livre de porosidades ou grãos muito discrepantes. O que pode justificar os resultados encontrados, de mesma rugosidade para ambos os métodos de sinterização.

A topografia da superfície e o tempo de exposição em meio bucal são diretamente relacionados à adesão bacteriana (Al-Ahmad et al., 2013). As cerâmicas do presente estudo apresentaram maior adesão ao biofilme inicial por 8 horas *in situ*, no UFC/mL após o envelhecimento, para os grupos CEB e MEB. Apesar do ângulo de contato e a rugosidade não terem apresentado alterações estatisticamente significante entre os grupos envelhecidos e não envelhecidos.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar a presença de superfícies mais irregulares, quando os grupos foram envelhecidos (figura 21 e 22), o que justifica o aumento da adesão bacteriana para esses grupos.

No entanto, Dutra et al. (2017) em estudo *in vitro*, com a mesma rugosidade, não encontraram aumento da adesão bacteriana após o envelhecimento da cerâmica, diferindo do presente estudo. Possivelmente por se tratarem de diferentes métodos de adesão bacteriana, uma vez que a colonização de biofilme inespecífica, diretamente em meio bucal (*in situ*), difere-se da colonização específica para um determinado grupo de bactérias *in vitro*.

Recentemente, em uma revisão sistemática realizada por Dutra et al. (2018), foi relatado que superfícies com rugosidades na faixa de 0,2 μm , não influenciam na formação e adesão de biofilme. Uma vez que se podem encontrar diferenças estatisticamente significantes na adesão de biofilme, com o mesmo padrão de superfície. O que corrobora com o presente estudo e elucidam os resultados encontrados.

Portanto, a quarta hipótese testada no presente estudo foi parcialmente aceita, pois as características quantitativas microestruturais, como rugosidade e ângulo de contato não influenciaram na quantificação de biofilme inicial *in situ*. Porém, na análise qualitativa da superfície por microscopia, observa-se maior irregularidade nas superfícies envelhecidas, o que justificaria a maior adesão de biofilme.

Com relação à morfologia do biofilme observada nos diferentes grupos, o presente estudo está de acordo com os outros estudos que também analisaram biofilmes microbianos por MEV (Junka et al., 2015; Barbosa et al., 2016; Krzyściak et al., 2017; Rossoni et al., 2018) e encontraram grande quantidade de micro-organismos coagregados em uma matriz extracelular.

No presente estudo, assim como no estudo de Barchetta et al., 2016, a sinterização em forno convencional totalizou 586 minutos para a conclusão do processo, e na sinterização em forno de micro-ondas totalizou 105 minutos de processo de sinterização, calculando-se uma economia de mais de 80% do tempo para a sinterização da Y-TZP.

Quando se considera a utilização para a prática na clínica odontológica, a Y-TZP apresentou resultados satisfatórios para ambos os grupos estudados na presente pesquisa. Com melhores propriedades de resistência à degradação em baixa temperatura na presença de umidade, para a cerâmica sinterizada por energia de micro-ondas.

7 CONCLUSÃO

Dentro das limitações do presente estudo *in vitro* e *in situ*, concluiu-se que:

- A contração volumétrica não diferiu entre as metodologias de sinterização, micro-ondas e convencional.
- A degradação *in situ*, por 240 horas, da Y-TZP foi capaz de transformar a superfície da cerâmica t-m, o que alterou as propriedades mecânicas da cerâmica. Portanto, sugere-se que o meio bucal pode ser um ambiente hostil a cerâmica Y-TZP sinterizada de modo convencional.
- A Y-TZP sinterizada convencionalmente apresentou maior percentual de fase cristalina monoclinica, após os métodos de degradação *in vitro* e *in situ*, associados ou não, em comparação a Y-TZP sinterizada por energia de micro-ondas.
- A adesão de biofilme inicial em meio bucal é maior para a Y-TZP degradada, quando comparada à cerâmica sem degradação.
- A sinterização por energia de micro-ondas influencia na microestrutura da Y-TZP. Gera menores grãos, quando comparada a Y-TZP sinterizada em forno convencional. E proporciona aumento da resistência da cerâmica à degradação em baixa temperatura na presença de umidade.

REFERÊNCIAS*

Agrawal DK. Microwave processing of ceramics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* Oct 1998;3(5):480-85.

Akgungor G, Sen D, Aydin M. Influence of different surface treatments on the short-term bond strength and durability between a zirconia post and a composite resin core material. *J Prosthet Dent*. 2008 May;99(5):388-99. doi:10.1016/S0022-3913(08)60088-8.

Akiba Y, Eguchi K, Akiba N, Uoshima K. Biological Evaluation of Implant Drill Made from Zirconium Dioxide. *Clin Implant Dent Relat Res*. 2017 Apr;19(2):306-15. doi:10.1111/cid.12452.

Al-Ahmad A, Wiedmann-Al-Ahmad M, Fackler A, Follo M, Hellwig E, Bächle M, Hannig C, Han JS, Wolkewitz M, Kohal R. *In vivo* study of the initial bacterial adhesion on different implant materials. *Arch Oral Biol*. 2013 Sep;58(9):1139-47. doi: 10.1016/j.archoralbio.2013.04.011.

Alghazzawi TF, Lemons J, Liu PR, Essig ME, Bartolucci AA, Janowski GM. Influence of low-temperature environmental exposure on the mechanical properties and structural stability of dental zirconia. *J Prosthodont*. 2012 Jul;21(5):363-9. doi: 10.1111/j.1532-849X.2011.00838.x.

Almazdi AA, Khajah HM, Monaco Jr EA, Kim H. Applying microwave technology to sintering dental zirconia. *J Prosthet Dent*. 2012 Nov;108(5):304-9.

Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza ROA. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. *J. Biomed. Mater. Res. B*. 2013;101:1387-92.

Aminian A, Shirzadi B, Azizi Z, Maedler K, Volkmann E, Hildebrand N, Maas M, Treccani L, Rezwan K. Enhanced cell adhesion on bioinert ceramics mediated by the osteogenic cell membrane enzyme alkaline phosphatase. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2016 Dec 1;69:184-94. doi: 10.1016/j.msec.2016.06.056.

* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [atualizado 04 nov 2015; acesso em 25 jun 2017]. U.S. National Library of Medicine; [about 6 p.]. Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Arata A, Campos TM, Machado JP, Lazar DR, Ussui V, Lima NB, et al. Quantitative phase analysis from X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramic: a critical evaluation. *J Dent.* 2014 Nov;42(11):1487-94. doi: 10.1016/j.jdent.2014.08.010.

Arata A, Campos TMB, Machado JPB, Yoshito WK, Ussui V, Lima NB, Tango RN, Lazar DRR. Aging Behavior of Commercial and Synthesized Dental Y-TZP Ceramics. *Mater. Sci. Forum.* 2015; 820:297-302.

Arata A. Degradação a baixa temperatura da Y-TZP odontológica: análise microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas [tese] São Paulo(SP): Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; 2016 [acesso em 2019 Jan 10]. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-23012017-085618/pt-br.php>>.

Assad-Loss TFA, Neves RML, Mucha JN. Composição química e aspecto superficial do slot de bráquetes metálicos. *Rev. Dent. Press Ortodon. Ortop. Facial.* 2008 maio/jun;13(3):85-96.

Barbosa JO, Rossoni RD, Vilela SF, de Alvarenga JA, Velloso Mdos S, Prata MC, et al. *Streptococcus mutans* can modulate biofilm formation and attenuate the virulence of *Candida albicans*. *PLoS One.* 2016 Mar 2;11(3):e0150457. doi: 10.1371/journal.pone.0150457.

Barcellos ASP, Marinho CC, Miranda JS, Amaral M, Shiino MY, Kimpara ET. Effect of fatigue protocols on flexural strength of lithium disilicate bars with clamped-ends. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2018 May;81:173-77. doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.02.007.

Barchetta NF, Luz JN, Saavedra GSFA, inventores. Método de sinterização de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria utilizando energia de micro-ondas. BR1020160279542. 2016 Nov 29.

Bonfante EA, Coelho PG. A critical perspective on mechanical testing of implants and prostheses. *Adv Dent Res.* 2016 Mar;28(1):18-27. doi: 10.1177/0022034515624445.

Borchers L, Stiesch M, Bach FW, Buhl JC, Hubsch C, Kellner T, et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zircônia. *Acta Biomater.* 2010;6:4547-52.

Borges MAP, Alves MR, Santos HES, Anjos MJ, Elias CN. Oral degradation of Y-TZP ceramics. *Ceram Int*. 2019;45(8):9955-61. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.038>.

Brook I, Freeman C, Grubb S, Cummins N, Curran D, Reidy C, et al. Biological evaluation of nano-hydroxyapatite-zirconia (HA-ZrO₂) composites and strontium-hydroxyapatite (Sr-HA) for load-bearing applications. *J Biomater Appl*. 2012 Sep;27(3):291-8. doi: 10.1177/0885328211403020.

Bykov YV, Egorov SV, Ereemeev AG, Kholoptsev VV, Plotnikov IV, Rybakov KI, et al. On the mechanism of microwave flash sintering of ceramics. *Materials (Basel)*. 2016 Aug;9(8). pii: E684. doi: 10.3390/ma9080684.

Campbell P, Shimmin A, Walter L, Solomon M. Metal sensitivity as a cause of groin pain in metal-on-metal hip resurfacing. *J Arthroplasty*. 2008 Oct;23(7):1080-5. PMID: 18534479.

Cattani-Lorente M, Durual S, Amez-Droz M, Wiskott HW, Scherrer SS. Hydrothermal degradation of a 3Y-TZP translucent dental ceramic: a comparison of numerical predictions with experimental data after 2 years of aging. *Dent Mater*. 2016 Mar;32(3):394-402. doi: 10.1016/j.dental.2015.12.015.

Chang EY, McAnally JL, Van Horne JR, Statum S, Wolfson T, Gamst A, et al. Metal-on-metal total hip arthroplasty: do symptom correlate with MR imaging findings? *Radiology*. 2012 Dec;265(3):848-57. doi: 10.1148/radiol.12120852.

Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res*. 2007;37:1–32.

Chevalier J, Loh J, Gremillard L, Meille S, Adolfson E. Low-temperature degradation in zirconia with a porous surface. *Acta Biomater*. 2011;7:2986-93.

Chevalier J. Low-temperature aging of Y-TZP ceramic. *J Am Ceram Soc*. 1999;82:2150–4.

Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006 Feb;27(4):535-43.

Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc* 2009;92(9):1901–20.

Choi JE, Lyons KM, McLean MC, Waddell NJ. Interarch comparison of intraoral pH and temperature: a pilot study. *BDJ Open*. 2016 Nov 25;2:16008. doi: 10.1038/bdjopen.2016.8.eCollection 2016.

Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. *J Prosthet Dent*. 2007 Nov;98(5):389-404.

Cotes C, Arata A, Melo RM, Bottino MA, Machado PPB, Souza ROA. Effects of aging procedures on the topographic surface, structural stability, and mechanical strength of a ZrO₂-based dental ceramic. *Dent Mater*. 2014;30:396-404.

Davoodzadeh N, Cano-Velázquez MS, Halaney DL, Jonak CR, Binder DK, Aguilar G. Evaluation of a transparent cranial implant as a permanent window for cerebral blood flow imaging. *Biomed Opt Express*. 2018 Sep;9(10):4879-92. doi: 10.1364/BOE.9.004879.

Denry I, Kelly JR. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *J Dent Res*. 2014 Dec;93(12):1235-42. doi: 10.1177/0022034514553627.

Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*. 2008 Mar;24(3):299-307.

Depprich R, Zipprich H, Ommerborn M, Naujoks C, Wiesmann HP, Kiattavorncharoen S, et al. Osseointegration of zirconia implants compared with titanium: an *in situ* study. *Head Face Med*. 2008 Dec;11;4:30. doi: 10.1186/1746-160X-4-30.

Dutra D, Pereira G, Kantorski KZ, Exterkate R, Kleverlaan CJ, Valandro LF, et al. Grinding with diamond burs and hydrothermal aging of a y-tzp material: effect on the material surface characteristics and bacterial adhesion. *Oper Dent*. 2017 Dec;42(6):669-78. doi: 10.2341/16-108-L.

Dutra D, Pereira G, Kantorski KZ, Valandro LF, Zanatta FB. Does finishing and polishing of restorative materials affect bacterial adhesion and biofilm formation? A systematic review. *Oper Dent*. 2018 Jan/Feb;43(1):E37-E52. doi: 10.2341/17-073-L.

Egilmez F, Ergun G, Cekic-Nagas I, Vallittu PK, Lassila LV. Factors affecting the mechanical behavior of Y-TZP. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2014 Sep;37:78-87. doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.05.013.

Egusa H, Ko N, Shimazu T, Yatani H . Suspected association of an allergic reaction with titanium dental implants: a clinical report. *J Prosthet Dent*. 2008 Nov;100(5):344-7. doi: 10.1016/S0022-3913(08)60233-4.

El-Ghany OSA, Sherief AH. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review *Fut Dent J*. Dec 2016;2(2):55-64. doi: 10.1016/j.fdj.2016.10.002.

Fage SW, Muris J, Jakobsen SS, Thyssen JP. Contact Dermatitis. Titanium: a review on exposure, release, penetration, allergy, epidemiology, and clinical reactivity. 2016 Jun;74(6):323-45. doi: 10.1111/cod.12565.

Glover AW, Santini AJA, Davidson JS, Pope JA. Mid- to long-term survivorship of oxidised zirconium total knee replacements performed in patients under 50 years of age. *Knee*. 2018 Aug;25(4):617-22. doi: 10.1016/j.knee.2018.03.014.

Gremillard L, Wei C, Chevalier J, Hans K, Oberbach T. A fast, stepwise procedure to assess time-temperature equivalence for hydrothermal ageing of zirconia-based materials. *J Eur Ceram Soc*. 2018;38(1):181-6.

Guazzato M, Proos K, Quach L, Swain MV. Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/zirconia (Y-TZP) dental ceramics. *Biomaterials*. 2004 Sep;25(20):5045-52.

Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Louvel M, Haemmerle CHF. Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia. *J Eur Ceram Soc*. 2012;32:4091-104.

Han J, Zhao J, Shen Z. Zirconia ceramics in metal-free implant dentistry. *Adv Appl Ceram*. 2016 Nov;116(3):138-50. doi: 10.1080/17436753.2016.1264537.

Hongshun H, LiHua X, Yong H, XiaoMeng Z, ZhiPeng X. Kinetics mechanism of microwave sintering in ceramic materials. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2009, 52(9): 2727—31, doi: 10.1007/s11431-008-0217-3.

Inokoshi M, Zhang F, De Munck J, Minakuchi S, Naert I, Vleugels J, et al. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. *Dent Mater*. 2014 Jun;30(6):669-78. doi:10.1016/j.dental.2014.03.005.

International Standard Organization. ISO 6872: dentistry: ceramic materials. Geneva: ISO; 2008.

Junka AF, Szymczyk P, Smutnicka D, Kos M, Smolina I, Bartoszewicz M, et al. Microbial biofilms are able to destroy hydroxyapatite in the absence of host immunity *in vitro*. *J Oral Maxillofac Surg*. 2015 Mar;73(3):451-64. doi: 10.1016/j.joms.2014.09.019.

Jevnikar P, Sersa I, Sepe A, Jarh O, Funduk N. Effect of surface coating on water migration into resin-modified glass ionomer cements: a magnetic resonance micro-imaging study. *Magn Reson Med*. 2000;44:686-91.

Kamada K, Taira Y, Sumi T, Sawase T. Retention strength between veneering resin composites and laser-sintered cobalt-chromium alloy. *Odontology*. 2017 Jan;105(1):23-8. doi: 10.1007/s10266-016-0257-2.

Katz JD. Microwave sintering of ceramics. *Annu Rev Mater Sci*. 1992 Aug;22:153-70. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.22.080192.001101>.

Kelly PM, Rose LRF. The martensitic transformation in ceramics — its role in transformation toughening. *Prog Mat Sci*. 2002 Jul; 47(5):463-557.

Kim HK, Kim SH. Comparison of the optical properties of pre-colored dental monolithic zirconia ceramics sintered in a conventional furnace versus a microwave oven. *J Adv Prosthodont*. 2017 Oct;9(5):394-401. doi: 10.4047/jap.2017.9.5.394.

Kim HT, Han JS, Yang JH, Lee JB, Kim SH. The effect of low temperature on the mechanical property & phase stability of Y-TZP ceramics. *J Adv Prosthodont*. 2009;(1):113-17.

Kim MJ, Ahn JS, Kim JH, Kim HY, Kim WC. Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. *J Adv Prosthodont*. 2013 May;5(2):161-6. doi: 10.4047/jap.2013.5.2.161.

Kim YH, Kim JS. Tribological and material analyses of retrieved alumina and zirconia ceramic heads correlated with polyethylene wear after total hip replacement. *J Bone Joint Surg Br*. 2008 Jun;90(6):731-7. doi: 10.1302/0301-620X.90B6.20540.

Kittipibul P, Godfrey K. *In vitro* shearing force testing of the Australian zirconia-based ceramic Begg bracket. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*. 1995 Sep;108(3):308-15.

Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing. *Solid State Ion.* 1981;(3)4:489-93.

Koltsov I, Smalc-Koziorowska J, Przeźniak-Welenc M, Małysa M, Kimmel G, McGlynn J, et al. Mechanism of reduced sintering temperature of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposites obtained by microwave hydrothermal synthesis. *Materials (Basel).* 2018 May;11(5).pii: E829. doi: 10.3390/ma11050829.

Kosmac T, Kocjan A. Ageing of dental zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2012 Mar;32:2613-22.

Kretzer JP, Mueller U, Streit MR, Kiefer H, Sonntag R, Streicher RM, et al. Ion release in ceramic bearings for total hip replacement: Results from an *in vitro* and an *in situ* study. *Int Orthop.* 2018 Jan;42(1):65-70. doi: 10.1007/s00264-017-3568-1.

Krzyściak W, Kościelniak D, Papież M, Vyhouskaya P, Zagórska-Świeży K, Kołodziej I, et al. Effect of a lactobacillus salivarius probiotic on a double-species streptococcus mutans and candida albicans caries biofilm. *Nutrients.* 2017 Nov 14;9(11). pii: E1242. doi: 10.3390/nu9111242.

Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 1995; 15:485-502.

Li P, Chen IW, Penner-Hahn JE. Effect of dopants on zirconia stabilization-an x-ray absorption study: i, trivalent dopants. *J Am Ceram Soc.* 1994a;77(1):118-28. doi:10.1111/j.1151-2916.1994.tb06964.x.

Li P, Chen IW, Penner-Hahn JE. Effect of dopants on zirconia stabilization-an x-ray absorption study: ii, tetravalent dopants. *J Am Ceram Soc.* 1994b;77(5):1281-88.

Lughi V, Sergio V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater.* 2010 Aug;26(8):807-20. doi: 10.1016/j.dental.2010.04.006.

Luz JN. O efeito do envelhecimento por fadiga na microestrutura de cerâmicas y-tzp sinterizadas por energia de micro-ondas [tese] São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2018 [acesso em 2018 Out 12]. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/154541>>.

Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramic: basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007 Nov;35(11):819-26. Review. PMID: 17825465.

Marinis A, Aquilino SA, Lund PS, Gratton DG, Stanford CM, Diaz-Arnold AM, et al. Fracture toughness of yttria-stabilized zirconia sintered in conventional and microwave ovens. *J Prosthet Dent*. 2013 Mar;109(3):165-71.

Matusiewicz H. Potential release of *in vivo* trace metals from metallic medical implants in the human body: from ions to nanoparticles-a systematic analytical review. *Acta Biomater*. 2014 Jun;10(6):2379-403. doi:10.1016/j.actbio.2014.02.027.

Mazaheri M, Zahedi AM, Hejazi MM. Processing of nanocrystalline 8 mol% yttria-stabilized zirconia by conventional, microwave-assisted and two-step sintering. *Mat Sci Eng*. 2008;492:261-67.

Menezes RR, Souto PM, Kiminami RHGA. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: aspectos fundamentais. *Cerâmica*. 2007a Mar;53:1-10.

Menezes RR, Souto PM, Kiminami RHGA. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte III: Sinterização de zircônia, mulita e alumina. *Cerâmica*. 2007b Sep;53:218-26.

Menezes RR, Souto PM, Kiminami RHGA. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. *J Mater Proc Tec*. 2007c;190:223-29.

Milheiro A, Nozaki K, Kleverlaan CJ, Muris J, Miura H, Feilzer AJ. *In vitro* cytotoxicity of metallic ions released from dental alloys. *Odontology*. 2016 May;104(2):136-42. doi: 10.1007/s10266-014-0192-z.

Milošev L, Antolić V, Minović A, Cör A, Herman S, Pavlovcic VP, et al. Extensive metallosis and necrosis in failed prostheses with cemented titanium-alloy stems and ceramic heads. *J Bone Joint Surg Br*. 2000 Apr;82(3):352-7.

Miragaya LM, Guimarães RB, Souza ROAE, Santos Botelho GD, Antunes Guimarães JG, da Silva EM. Effect of intra-oral aging on t→m phase transformation, microstructure, and mechanical properties of Y-TZP dental ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2017 Aug;72:14-21. doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.04.014.

Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res.* 2013; 57:236-61.

Nanbu PN, Hosoe T, Hamai Y, Shigematsu A. Stem cell renewal and contraction of the tunica media caused by a damaged blood vessel following a thick needle stab. *Eur J Drug Metab Pharmacokinet.* 2007 Jul-Sep; 32(3):149-62.

Oghbaei M, Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. *J Alloys Comp.* 2010; 494:175-89.

Oliveira CA, Candelaria IS, Oliveira PB, Figueiredo A, Caseiro-Alves F. Metallosis: a diagnosis not only in patients with metal-on-metal prostheses. *Eur J Radiol Open.* 2015; 2:3-6.

Palmer DS, Barco MT. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. *J Prosthet Dent.* 1992;67:325-27.

Pereira GK, Muller C, Wandscher VF, Rippe MP, Kleverlaan CJ, Valandro LF. Comparison of different low-temperature aging protocols: its effects on the mechanical behavior of Y-TZP ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2016;60:324-30.

Pereira PC. Efeito da escovação na formação *in situ* de biofilme dentário inicial e na rugosidade superficial em cerâmica de y-tzp após vitrificação e polimento [dissertação]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp). Faculdade de Odontologia de São José dos Campos; 2010 [acesso em 2017 Out 12]. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/97349>>.

Piconi C, Maccauro G, Pilloni L, Burger W, Muratori F, Richter HG. On the fracture of a zirconia ball head. *J Mater Sci Mater Med.* 2006 Mar;17(3):289-300.

Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999 Jan;20(1):1-25.

Presenda A, Salvador MD, Moreno R, Borrell A. hydrothermal degradation behavior of y-tzp ceramics sintered by nonconventional microwave technology. *J Am Ceram Soc.* 2015a;98(12): 3680-9. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.13810>.

Presenda A, Salvador Moya MD, Penaranda-Foix FL, Moreno, R, Borrell Tomás MA. Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications. *Ceram Int*. 2015b;41(5):7125-32. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.025.

Presenda A, Salvador MD, Vleugels J, Moreno R, Borrell A. Fretting fatigue wear behavior of Y-TZP dental ceramics processed by non-conventional microwave sintering. *J Am Ceram Soc*. 2017;100:1842-52. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.14769>.

Rossoni RD, de Barros PP, de Alvarenga JA, Ribeiro FC, Velloso MDS, Fuchs BB, et al. Antifungal activity of clinical *Lactobacillus* strains against *Candida albicans* biofilms: identification of potential probiotic candidates to prevent oral candidiasis. *Biofouling*. 2018 Feb;34(2):212-225. doi: 10.1080/08927014.2018.1425402.

Sabah SA, Mitchell AW, Henckel J, Sandison A, Skinner JA, et al. Magnetic resonance imaging findings in painful metal-on-metal hips: a prospective study. *J Arthroplasty*. 2011 Jan;26(1):71-6. doi: 10.1016/j.arth.2009.11.008.

Sailer I, Balmer M, Hüsler J, Hämmerle CHF, Känel S, Thoma DS. 10-year randomized trial (RCT) of zirconia-ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. *J Dent*. 2018 Sep;76:32-9. doi: 10.1016/j.jdent.2018.05.015.

Saka M, Yuzugullu B. Bond strength of veneer ceramic and zirconia cores with different surface modifications after microwave sintering. *J Adv Prosthodont*. 2013 Nov;5(4):485-93. doi: 10.4047/jap.2013.5.4.485.

Scherrer SS, Wiskott AH, Coto-Hunziker V, Belser UC. Monotonic flexure and fatigue strength of composites for provisional and definitive restorations. *J Prosthet Dent*. 2003 Jun;89(6):579-88.

Senneby A, Davies JR, Svensäter G, Neilands J. Acid tolerance properties of dental biofilms *in vivo*. *BMC Microbiol*. 2017 Jul 25;17(1):165.

Siarampi E, Kontonasaki E, Andrikopoulos KS, Kantiranis N, Voyiatzis GA, Zorba T, Paraskevopoulos KM, Koidis P. Effect of *in vitro* aging on the flexural strength and probability to fracture of Y-TZP zirconia ceramics for all-ceramic restorations. *Dent Mater*. 2014 Dec;30(12):e306-16. doi: 10.1016/j.dental.2014.05.033.

Sicilia A, Cuesta S, Coma G, Arregui I, Guisasola C, Ruiz E, et al. Titanium allergy in dental implant patients: a clinical study on 1500 consecutive patients. *Clin Oral Implants Res.* 2008 Aug;19(8):823-35. doi: 10.1111/j.1600-0501.2008.01544.x.

Siddiqi A, Khan AS, Zafar S. Thirty years of translational research in zirconia dental implants: a systematic review of the literature. *J Oral Implantol.* 2017 Aug;43(4):314-25. doi: 10.1563/aaid-joi-D-17-00016.

Silva AGP, Alves Júnior C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. *Cerâmica.* 1998 Sep-Oct;44(289):171-6.

Stevenson MJ, Uyeda KS, Harder NHO, Heffern MC. Metal-dependent hormone function: the emerging interdisciplinary field of metalloendocrinology. *Metallomic.* 2018 Oct 1. doi: 10.1039/c8mt00221e.

Swab JJ. Low temperature degradation of Y-TZP materials. *J Mater Sci.* 1991;26:6706-14.

Swati S, Chowdhary R, Patil PS. Marginal strength of collarless metal ceramic crown. *Int J Dent.* 2010;521470. doi: 10.1155/2010/521470.

Turon-Vinas M, Anglada M. Strength and fracture toughness of zirconia dental ceramics. *Dent. Mater.* 2018;34:365-75.

Turp V, Tuncelli B, Sen D, Goller G. Evaluation of hardness and fracture toughness, coupled with microstructural analysis, of zirconia ceramics stored in environments with different pH values. *Dent Mater J.* 2012;31(6):891-902.

Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: Part I. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur J Esthet. Dent.* 2009;4(2):130-51.

Vita Zahnfabrik [Internet]. Bad Säckingen: Vita Zahnfabrik [cited 2019 Apr 19]. Available: <https://www.vita-zahnfabrik.com/en/VITA-YZ-HT-25900,27568.html>

Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. *J Mat Sci Lett.* 1987; 6(4):465-7.

Young R. The rietveld method. Monographs on crystallography. Oxford: International Union of Crystallography/Oxford University

Press, 1993. University, Oxford. 1993.

Zagra L, Gallazzi E. Bearing surfaces in primary total hip arthroplasty. *EFORT Open Rev.* 2018 May;3(5):217-24. doi: 10.1302/2058-5241.3.180300.

Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater.* 2014;30:1195-203.

Zhang, K. Vanmeensel, M. Batuk, J. Hadermann, M. Inokoshi, B. Van Meerbeek, et al. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation *Acta Biomater.* 2015;16:215-22.

APÊNDICE A – Termo de consentimento livre e esclarecido

Caro (a) Senhor (a) Eu, Nayara Fernanda Barchetta Villalta, aluna de doutorado do Programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora, especialidade Prótese Dentária, contato telefônico: (12) xxxxx-xxxx(*editado para fim de publicação*), orientada pelo professor Dr. Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra, venho convidá-lo(a) a participar da pesquisa intitulada: “Caracterização mecânica e microestrutural da Y-TZP sinterizada por micro-ondas e degradada em meio bucal”. Que tem por objetivo avaliar, a resistência e a microestrutura da Y-TZP odontológica, submetida à degradação *in vitro* e *in situ*, após ser exposta a diferentes protocolos de sinterização. O participante voluntário utilizará um dispositivo bucal removível confeccionado em resina acrílica onde serão fixadas as amostras dos materiais a serem pesquisados. O dispositivo será confeccionado a partir da moldagem da arcada superior e inferior do participante, para que possamos confeccionar o dispositivo removível individual para sua arcada. Este aparelho deverá ser usado por um período de 240 horas, podendo ser durante o dia e a noite. A higiene bucal deverá ser realizada normalmente, inclusive no dispositivo com o kit de higienização entregue ao participante, e seu uso não trará nenhum prejuízo a sua saúde em qualquer momento. São vários os potenciais benéficos que esta pesquisa pode trazer, mas o principal é a contribuição para melhorias em procedimentos e materiais dentários protéticos. Os riscos e desconforto desta pesquisa são mínimos, uma vez que a pesquisa envolve a utilização de um dispositivo bucal de material bem conhecido. Porém há a possibilidade de soltura da amostra, o que poderá ocasionar a deglutição da mesma por estar em meio bucal. E para prevenir este fato, solicitamos que o voluntário observe a amostra durante a escovação do dispositivo. E a qualquer suspeita de que a cerâmica possa vir a se soltar, o pesquisador responsável deve ser comunicado imediatamente. Os membros da pesquisa estão à sua inteira disposição, a qualquer tempo, para esclarecimento de dúvidas sobre riscos ou benefícios da pesquisa. E se tiver alguma dúvida sobre os aspectos éticos da pesquisa, poderá consultar o Comitê de Ética (CEP) da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos-UNESP, situada na Av. Engº Francisco José Longo, 777 – CEP 12245-000, em São José dos Campos-SP, contato telefônico: (12) 3947-9076. Informo que é garantida a liberdade da retirada do consentimento a qualquer momento e assim deixar de participar do estudo, sem nenhum custo ou prejuízo ao participante.

Declaro que, após ser esclarecido pelo pesquisador e ter entendido o que me foi explicado, consinto em participar do presente estudo. Sabendo quais os propósitos do estudo, os procedimentos a serem realizados, as garantias de confidencialidade e de esclarecimentos permanentes.

NOME: _____

CONTATO:() _____ RG _____ CPF _____

ENDEREÇO: _____

DATA: __/__/____

ASSINATURA DO VOLUNTÁRIO

ASSINATURA DO PESQUISADOR

APÊNDICE B – Controle de uso do dispositivo

Pertence à: _____

Contato: (____) _____ e-mail: _____

Instruções de Uso:

- Usar 8 horas por dia aprox. (uso diurno e/ou noturno), por 30 dias (total 240 horas)
- Não se alimentar (exceto água) quando estiver usando o dispositivo
- Quando não estiver usando, guardar o dispositivo na caixinha adequada
- Higienizar (com escova e dentifrício fornecidos) **APENAS 1 vez por dia** (após o uso de preferência, **exceto** no último dia)
- **Último dia**, após as **8 horas de uso** remova o dispositivo da boca, **NÃO** limpe e o guarde no **recipiente apropriado** (frasco coletor fornecido pelo responsável)

DIA	HORAS DE USO	DIA	HORAS DE USO
1		19	
2		20	
3		21	
4		22	
5		23	
6		24	
7		25	
8		26	
9		27	
10		28	
11		29	
12		30	
13			
14			
15			
16			
17			
18			

OBS: _____

ANEXO A – Aprovação Comitê de Ética

UNESP - INSTITUTO DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA -
CAMPUS DE SÃO JOSÉ DOS



PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

Título da Pesquisa: PROTOCOLO PARA SINTERIZAÇÃO DE Y-TZP ODONTOLÓGICA POR ENERGIA DE MICRO-ONDAS e ESTUDO IN VITRO E IN VIVO

Pesquisador: NAYARA FERNANDA BARCHETTA

Área Temática:

Versão: 2

CAAE: 59339616.1.0000.0077

Instituição Proponente: Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos - UNESP

Patrocinador Principal: Financiamento Próprio

DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 1.784.600

Apresentação do Projeto:

Bem elaborado

Objetivo da Pesquisa:

O objetivo esta claro

Avaliação dos Riscos e Benefícios:

os riscos e benefícios estão bem descritos

Comentários e Considerações sobre a Pesquisa:

a pesquisa irá contribuir para a melhora em procedimentos protéticos

Considerações sobre os Termos de apresentação obrigatória:

com a definição do risco, o TCLE deve ser modificando, incluindo o risco citado pelo pesquisador:

"A soltura da amostra da placa em meio bucal, poderá ocasionar algum quadro de deglutição da mesma, pelo sujeito de pesquisa."

Recomendações:

O Tcle deverá conter de forma clara para o participante da pesquisa o risco citado

A Pesquisadora deverá enviar relatório científico, para não ocorrer na penalidade de não ter submissão analisada pelo CEPH.

Endereço: Av.Engº Francisco José Longo 777

Bairro: Jardim São Dimas

CEP: 12.245-000

UF: SP

Município: SAO JOSE DOS CAMPOS

Telefone: (12)3947-9078

Fax: (12)3947-9010

E-mail: ceph@fosjc.unesp.br

**UNESP - INSTITUTO DE
CIÊNCIA E TECNOLOGIA -
CAMPUS DE SÃO JOSÉ DOS**



Continuação do Parecer: 1.784.800

Conclusões ou Pendências e Lista de Inadequações:

Nd

Considerações Finais a critério do CEP:

O Colegiado aprova o parecer da relatora.

Este parecer foi elaborado baseado nos documentos abaixo relacionados:

Tipo Documento	Arquivo	Postagem	Autor	Situação
Informações Básicas do Projeto	PB_INFORMAÇÕES_BÁSICAS_DO_PROJETO_783956.pdf	28/09/2016 15:15:01		Aceito
Outros	projetoformulado.pdf	28/09/2016 15:14:28	NAYARA FERNANDA	Aceito
Folha de Rosto	folhaderosto.pdf	29/08/2016 17:54:53	NAYARA FERNANDA	Aceito
Outros	METODOLOGIA_NAYARABARCHETTA.pdf	29/08/2016 17:46:17	NAYARA FERNANDA	Aceito
TCLE / Termos de Assentimento / Justificativa de Ausência	Termodeconsentimentolivreeseclarecido_apendiceA.pdf	29/08/2016 17:45:17	NAYARA FERNANDA BARCHETTA	Aceito
Projeto Detalhado / Brochura Investigador	ProjetoPDF.pdf	29/08/2016 17:42:09	NAYARA FERNANDA BARCHETTA	Aceito

Situação do Parecer:

Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

SAO JOSE DOS CAMPOS, 20 de Outubro de 2016

Assinado por:
Vera Lúcia Ignácio Molina
(Coordenador)

Endereço: Av. Engº Francisco José Longo 777
Bairro: Jardim São Dimas **CEP:** 12.245-000
UF: SP **Município:** SAO JOSE DOS CAMPOS
Telefone: (12)3947-9078 **Fax:** (12)3947-9010 **E-mail:** ceph@fosjc.unesp.br