RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 18/03/2026.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Araçatuba

JULIANA LUJAN BRUNETTO

Efeito da temperatura de sinterização sobre caracterização microestrutural da zircônia monolítica convencional e translúcida, com e sem degradação hidrotérmica

Araçatuba – SP
2024

JULIANA LUJAN BRUNETTO

Efeito da temperatura de sinterização sobre caracterização microestrutural da zircônia monolítica convencional e translúcida, com e sem degradação hidrotérmica

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Araçatuba da Universidade Estadual Paulista (UNESP), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Prótese Dentária.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Coelho Goiato
Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Antonio de Medeiros

Araçatuba – SP
2024

Catalogação na Publicação (CIP)

Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação – FOA / UNESP

Brunetto, Juliana Lujan.
B895c Efeito da temperatura de sinterização sobre caracterização microestrutural da zircônia monolítica convencional e translúcida, com e sem degradação hidrotérmica / Juliana Lujan Brunetto. – Araçatuba, 2024
68 f. : il. ; tab.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Odontologia, Araçatuba
Orientador: Prof. Marcelo Coelho Goiato
Coorientador: Prof. Rodrigo Antonio de Medeiros

1. Zircônio 2. Ciência dos materiais 3. Desenho assistido por computador I. T.

Black D3
CDD 617.69

Claudio Hideo Matsumoto CRB-8/5550

Dedico este trabalho àqueles que ousaram sonhar, enfrentaram desafios com coragem e perseverança, e que encontraram força nos momentos de dúvida e desânimo. Aos meus pais, Francisco e Roseliana, e à minha irmã, Mariana, por todo o apoio, amor, incentivo, auxílio e carinho. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia de Araçatuba - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (FOA-UNESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pela possibilidade de realizar este sonho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Coelho Goiato, por acreditar no meu potencial e por me fornecer as ferramentas e a confiança necessárias para enfrentar os desafios desta jornada. Agradeço sinceramente por sua dedicação, compaixão, sinceridade e paciência constante. Sua mentoria foi fundamental para moldar o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Ao laboratório de prótese PROTEC, de Araçatuba/SP, pela ajuda durante a sinterização. Obrigada por sempre serem tão solícitos e amáveis.

Ao professor Aldiéris Alves Pesqueira, pelos anos que convivemos e desenvolvimento inicial deste trabalho.

À minha família, por seu amor inabalável, apoio incondicional e por serem minha fonte constante de inspiração. Vocês foram meu porto seguro nos dias turbulentos e são minha celebração nos momentos de triunfo. A presença e o encorajamento de vocês foram cruciais para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

Aos meus amigos, cuja presença coloriu os dias cinzentos, cujas palavras de encorajamento foram como bálsamo para minha alma cansada. Vocês foram os pilares que sustentaram minha determinação e me lembraram do valor da amizade verdadeira.

Aos funcionários, Marco, Dalete, Jander, Carlos, aos meus professores e orientadores, por seu conhecimento compartilhado, orientação sábia e paciência infinita. Suas mentes brilhantes iluminaram meu caminho acadêmico e moldaram meu pensamento crítico.

Ao Prof. Mário A. C. Sinhoreti, por seu tempo e dedicação despendidos na realização do teste de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a FOP-UNICAMP onde este foi realizado. Embora ainda não tenha tido a oportunidade de conhecê-lo

pessoalmente, suas contribuições e ensinamentos são amplamente reconhecidos e admirados, assim gostaria de expressar minha sincera gratidão.

A banca examinadora (profª. drª Daniela Michelini dos Santos, profª drª Débora Barros Barbosa, prof. dr. Marcos Tadeu Adas Saliba e prof. dr. Tárik Ocon Braga), pelo aceite em avaliar, pelo exemplo de disciplina com que regem seus trabalhos e pelo ensinamento de que cuidar do local onde trabalhamos é zelar pelo nosso próprio bem.

E a todos aqueles cujo apoio, grande ou pequeno, deixou uma marca indelével em minha jornada acadêmica, saibam que este trabalho não é apenas meu, mas nosso. Que ele represente não apenas um fim, mas também um novo começo, repleto de possibilidades infinitas.

Que cada página seja um tributo ao amor, à amizade, à sabedoria e à determinação que me guiaram até aqui. Que este trabalho seja mais do que uma simples tese, mas sim um testemunho do poder da perseverança e da dedicação.

“Maior que a tristeza de não ter vencido, é a vergonha de não ter lutado!”

-Rui Barbosa

RESUMO

BRUNETTO, J. L. **Efeito da temperatura de sinterização sobre caracterização microestrutural da zircônia monolítica convencional e translúcida, com e sem degradação hidrotérmica.** 2024. Tese (Doutorado) - Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araçatuba, 2024.

O policristal de zircônia foi introduzido as opções de materiais restauradores dentários, devido as suas propriedades mecânicas. No entanto, apesar da sua característica óptica de alta opacidade ter camuflado outros metais envolvidos em uma reabilitação oral, esta não apresentou boa translucidez, passando a ser utilizada como infraestrutura. Com o avanço das tecnologias e o imediatismo dos tratamentos, foi agilizado o tempo de sinterização das zircônias, aumentando sua temperatura. No presente trabalho dois tipos de zircônia monolítica (convencional e translúcida) foram submetidas a diferentes tempos de sinterização, tipos de polimento e ao envelhecimento hidrotérmico, e suas propriedades mecânicas, físico-químicas e ópticas foram avaliadas. Para a leitura das propriedades ópticas e microestruturais foram confeccionados 160 espécimes nas dimensões de 13x5x0,7 (±0.02) mm e 160 espécimes de 13x5x1,2(±0.005) mm (n=10), sendo metade em zircônia convencional e a outra metade em zircônia translúcida. Assim, foram cinco fatores em análise: (1) zircônias (convencional e translúcida); (2) dimensões/espessuras; (3) tempos de sinterização; (4) sistemas de polimento (com e sem polimento químico - Glaze); (5) tempos de análise (antes e após envelhecimento hidrotérmico). Na rugosidade superficial, independente do polimento químico e tempo de análise, a zircônia translúcida apresentou valores ligeiramente mais elevados. Na microdureza Vickers, os maiores valores foram em ZCSC e ZCSR, já ZTSC, apresentou os menores valores. Na energia livre de superfície, os maiores valores foram em ZCSC e ZCSR, ambos sem glaze e envelhecimento. No dimensionamento, os mesmos grupos com glaze, apresentaram maior redução. Na espectrofotometria (CIEDE2000), nenhuma diferença estatística em ZCSR e ZTSC foi relatada. Na resistência à flexão, a aplicação de glaze em ZTSC, alterou positivamente. Já na análise fractográfica, a tensão foi propagada formando uma *compression curl*. Assim, concluiu-se que os tempos de sinterização e envelhecimento, surtem efeitos mecânicos e ópticos.

Palavras-chave: zircônio; ciência dos materiais; desenho assistido por computador.

ABSTRACT

BRUNETTO, J. L. **Effect of sintering temperature on microstructural characterization of conventional and translucent monolithic zirconia with and without hydrothermal degradation.** 2024. Tese (Doutorado) - Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araçatuba, 2024.

Zirconia polycrystals have been introduced as options for dental restorative materials due to their mechanical properties. However, despite their high opacity masking other metals involved in oral rehabilitation, they did not exhibit good translucency and became primarily utilized as infrastructure. With advancements in technology and the immediacy of treatment, the sintering time of zirconias has been accelerated by increasing the sintering temperature. In the present study, two types of monolithic zirconia (conventional and translucent) were subjected to different sintering times, polishing methods, and hydrothermal aging, and their mechanical, physicochemical, and optical properties were evaluated. For the assessment of optical and microstructural properties, 160 specimens were fabricated in dimensions of 13x5x0.7 (±0.02) mm and 160 specimens of 13x5x1.2 (±0.005) mm (n=10), with half made from conventional zirconia and the other half from translucent zirconia. Thus, five factors were analyzed: (1) zirconia types (conventional and translucent); (2) dimensions/thicknesses; (3) sintering times; (4) polishing systems (with and without chemical polishing - Glaze); (5) analysis times (before and after hydrothermal aging). In terms of surface roughness, regardless of chemical polishing and analysis time, translucent zirconia exhibited slightly higher values. In Vickers microhardness testing, the highest values were recorded for ZCSC and ZCSR, whereas ZTSC exhibited the lowest values. For surface free energy, the highest values were noted in ZCSC and ZCSR, both without glaze and aging. In dimensional measurements, the same groups with glaze showed greater reduction. In spectrophotometry (CIEDE2000), no statistical difference was reported between ZCSR and ZTSC. In flexural strength tests, the application of glaze on ZTSC had a positive effect. Fractographic analysis revealed that stress propagated forming a compression curl. Therefore, it was concluded that sintering and aging times have significant effects on mechanical and optical properties.

Keywords: zirconium; materials science; computer-aided design.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – FORMAÇÃO DE GRUPOS E VARIÁVEIS 30
TABELA 2- TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO E TEMPO DE QUEIMA DE CADA GRUPO.....32
TABELA 3- TEMPERATURA E TEMPO TOTAL DE QUEIMA PARA A APLICAÇÃO DO GLAZE 32
TABELA 4- COMPONENTES DISPERSIVO (ΓSD) E POLAR (ΓSP) E ENERGIA DE SUPERFÍCIE (ΓT), EM MN/M, DOS LÍQUIDOS UTILIZADOS PARA A MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO 34
TABELA 5- TEMPO DE ENVELHECIMENTO E EQUIVALÊNCIA CLÍNICA 39
TABELA 6- INTERFERÊNCIA DO TIPO DE CERÂMICA NA RESISTÊNCIA FLEXURAL.....49
TABELA 7-INTERFERÊNCIA DO TIPO DE CERÂMICA NA DUREZA DE SUPERFÍCIE 50
TABELA 8-INTERFERÊNCIA DO TIPO DE CERÂMICA NA ALTERAÇÃO DE COR.....50
TABELA 9-INTERFERÊNCIA DO TIPO DE CERÂMICA NA ENERGIA LIVRE DE SUPERFICIE.....50
TABELA 10-INTERFERÊNCIA DO TIPO DE CERÂMICA NA RUGOSIDADE DE SUPERFÍCIE.....51
TABELA 11-INTERFERÊNCIA DO TIPO DE CERÂMICA NA ALTERAÇÃO DIMENSIONAL 51
TABELA 12-INTERFERÊNCIA DO GLAZE NA RESISTÊNCIA FLEXURAL 51
TABELA 13-INTERFERÊNCIA DO GLAZE NA DUREZA DE SUPERFÍCIE.....51
TABELA 14-INTERFERÊNCIA DO GLAZE NA ALTERAÇÃO DE COR.....52
TABELA 15-INTERFERÊNCIA DO GLAZE NA ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....52
TABELA 16-INTERFERÊNCIA DO GLAZE NA RUGOSIDADE DE SUPERFÍCIE.....52
TABELA 17-INTERFERÊNCIA DO GLAZE NA ALTERAÇÃO DIMENSIONAL.....53
TABELA 18-INTERFERÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA RESISTÊNCIA FLEXURAL 53
TABELA 19-INTERFERÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA DUREZA DE SUPERFÍCIE 53
TABELA 20-INTERFERÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA ALTERAÇÃO DE COR.....54
TABELA 21-INTERFERÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA ENERGIA DE SUPERFÍCIE 54
TABELA 22-INTERFERÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA RUGOSIDADE DE SUPERFÍCIE.....54

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1– ESQUEMA DE DELINEAMENTO EXPERIMENTAL 29
FIGURA 2- DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS NA MEDIDA DO ÂNGULO DE CONTATO 35
FIGURA 3– GRÁFICO DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL (µM) 42
FIGURA 4– GRÁFICO DE MICRODUREZA VICKERS (VHN) 43
FIGURA 5– GRÁFICO DE ÂNGULO DE CONTATO (º) COM MÉDIA (DP) DA ENERGIA LIVRE DE SUPERFÍCIE (MJ/M²).....44
FIGURA 6– PORCENTAGEM DE REDUÇÃO PÓS SINTERIZAÇÃO 45
FIGURA 7– CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 45
FIGURA 8– DIFERENÇA ÓPTICA EM ∆E ATRAVÉS DO CÁLCULO CIEDE2000 46
FIGURA 9– DIFERENÇA ÓPTICA EM ∆E ATRAVÉS DO CÁLCULO CIELAB 47
FIGURA 10– GRÁFICO DE RESISTÊNCIA FLEXURAL (MPA) DE 0,7MM DE ESPESSURA.....48
FIGURA 11– GRÁFICO DE RESISTÊNCIA FLEXURAL (MPA) DE 1,2MM DE ESPESSURA.....48
FIGURA 12– MACRO GEOMETRIA NA ANÁLISE FRACTOGRÁFICA.....49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C	Cúbica
CAD/CAM	Computer-aided design/computer-aided manufacturing
CAm	Valores de ângulo de contato
CE	Com envelhecimento hidrotérmico
CR	Contraste
FSZ	Policristalina totalmente estabilizada
h	Horas
ISO	Organização Internacional de Normalização
kgF	Quilograma-força
LTD	Envelhecimento em baixa temperatura
lv	Líquido vapor
M	Monoclínica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	Milímetros
Mpa	Mega Pascal
N	Newtons
PSZ	Policristalina parcialmente estabilizada
rpm	Rotações por minuto
s	Segundos
SC	Sinterização Convencional
SE	Sem Envelhecimento hidrotérmico
sl	Sólido-líquido
SR	Sinterização Rápida
sv	Sólido-vapor
T	Tetragonal
TP	Parâmetro de translucidez
TZP	Policristalina tetragonal
Y	Ítrio
ZC	Zircônia convencional
ZT	Zircônia translúcida
µm	Micrômetro
σ	Resistência flexural
∆E	Espectrofotometria
°C	Graus Celsius
µL	Microlitros

3Y-TZP	Zircônia estabilizada por 3% de ítria
4Y-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada por 4% de ítria
5Y-PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada por 5% de ítria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO **16**
2 REVISÃO DE LITERATURA **20**
3 PROPOSIÇÃO **27**
4 MATERIAIS E MÉTODOS **29**
4.1 DESIGN EXPERIMENTAL 29
4.2 FORMAÇÃO DOS GRUPOS 29
4.3 FABRICAÇÃO DOS ESPÉCIMES 30
4.3.1 Materiais utilizados 30
4.3.2 Confecção dos espécimes 31
4.3.2.1 Sinterização 32
4.3.2.2 Polimento químico com glaze 32
4.3.2.3 Polimento dos espécimes 33
4.4 ANÁLISES 33
4.4.1 Caracterização de superfície 33
4.4.1.1 Rugosidade superficial 33
4.4.1.2 Microdureza Vickers 34
4.4.1.3 Ângulo de contato (CAm) e energia livre de superfície (SFE) 34
4.4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 36
4.4.2 Dimensionamento 36
4.4.3 Leitura das propriedades ópticas: Espectrofotometria (ΔE) 36
4.4.4 Resistência à flexão 37
4.4.4.1 Módulo de elasticidade 38
4.4.5 Análise fractográfica 39
4.5 TESTE DE ENVELHECIMENTO 39
4.5.1 Sem envelhecimento (Controle) 39
4.5.2 Envelhecimento hidrotérmico 39
4.6 PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO 40
4.6.1 Dados quantitativos 40
4.6.2 Dados qualitativos 40
5 RESULTADOS **41**
5.1 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE 41

5.1.1 Rugosidade superficial 41
5.1.2 Microdureza Vickers 42
5.1.3 Ângulo de contato (CAm) e energia livre de superfície (SFE) 43
5.1.4 Dimensionamento 44
5.2 LEITURA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS: ESPECTROFOTOMETRIA (ΔE) 46
5.2.1 Resistência à flexão 47
5.2.2 Análise fractográfica 49
5.3 RESUMO DOS RESULTADOS 49
5.3.1 Interferência no tipo de cerâmica 49
5.3.2 Interferência na presença de glaze 51
5.3.3 Interferência após o envelhecimento 53
6 DISCUSSÃO **56**
7 CONCLUSÃO **61**
REFERÊNCIAS **63**

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O policristal de zircônia foi introduzido as opções de materiais restauradores dentários, devido as suas propriedades (Choi; Kang; Att, 2020; Piconi; Maccauro, 1999), como a boa estabilidade química e dimensional e resistência flexural (Piconi; Maccauro, 1999). No entanto apesar da sua característica óptica de alta opacidade ter camuflado outros metais envolvidos em uma reabilitação oral, esta não se apresentou altamente estética (Papageorgiou-Kyrana; Fasoula; Kontonasaki, 2020). Assim, passou a ser utilizada como infraestrutura visando seu revestimento com cerâmicas que apresentassem uma melhor translucidez (Cardoso *et al*., 2020). Contudo, a união dessas cerâmicas apresentou falhas ao longo dos anos, nomeada "*chipping*", devido as alterações térmicas residuais, obrigando as indústrias a desenvolverem novas estratégias.

Deste modo, buscou-se alterar as características de opacidade deste material, resultante da interação do tamanho do grão (aproximadamente 0,4 μm) com o comprimento de onda da luz entre 0,1 e 0,7 μm, e da incompatibilidade do índice de refração do grão em diferentes fases (monoclínica, cúbica e tetragonal). Esses aspectos fazem com que a luz seja espalhada em vez de transmitida através do material (Cardoso *et al*., 2020; Ghodsi; Jafarian, 2018; Reyes *et al*., 2021). Modificações como o refinamento de sua composição, redução significativa na quantidade de aditivos de alumina, assim como seu método de processamento, apresentaram uma ligeira melhora da transferência de luz em comparação as zircônias de primeira geração (Araújo-Júnior *et al*., 2022). Mas sua translucidez limitada e sua instabilidade hidrotermal levaram ao desenvolvimento de mais uma geração de zircônias (ultra translúcidas) (Araújo-Júnior *et al*., 2022).

Já na terceira geração, houve grande melhora nas propriedades ópticas (translucidez e transmitância da luz) devido ao aumento de óxido de ítrio (>3mol% usado anteriormente) (Pereira *et al*., 2018). Esta modificação química resultou em um material totalmente estabilizado (Pereira *et al*., 2018; Michailova *et al*., 2020) e assim com até 53% de fase cúbica (Pereira *et al*., 2018; Michailova *et al*., 2020; Reyes *et al*., 2021). Contudo, a quantidade de óxido de ítrio pode afetar significativamente suas propriedades mecânicas, reduzindo sua resistência flexural (Michailova *et al*., 2020).

Segundo a Organização Internacional de Normalização (ISO) 13356:2015 um material é considerado aceitável para uso biomédico quando exibe uma transformação de fase tetragonal (T) para monoclínica (M) inferior a 25%, levando em consideração um envelhecimento de 5 h acelerado em autoclave a 134˚ C e 0,2MPa de pressão (ISO, 2015b). Esta degradação ocorre quando partes da fase tetragonal (T) da zircônia são expostas à água em baixa temperatura, levando à formação de microfissuras e aumento da rugosidade da superfície, transformando-se em fase monoclínica (M) (Hajhamid; Alfrisany; Somogyi-Ganss, 2022). Além das propriedades mecânicas, as propriedades físicas, como a rugosidade da superfície, também são importantes, pois afetam o desgaste do antagonista, facilitam a adesão de microrganismos e podem alterar diretamente sua resistência (Michailova *et al*., 2020; Yang *et al*., 2021).

Com o avanço das tecnologias e o imediatismo dos tratamentos, desenvolveu-se fresadoras automáticas *Computer-aided design/computer-aided manufacturing* (CAD/CAM) que fabricam peças protéticas em pouco tempo e trazem mais precisão. E para acompanhar essa redução nos tempos de produção, também foi agilizado o tempo de sinterização das zircônias, aumentando sua temperatura (Cardoso *et al*., 2020). Nos fornos habituais todo o processo leva em torno de 5 a 15h e em temperaturas não convencionais de sinterização, a mesma pode produzir um crescimento excessivo dos grãos, levando ao aumento da rugosidade da superfície e até a trincas (Cardoso *et al*., 2020; Michailova *et al*., 2020; Souza *et al*., 2020). Além disso, a redução no tempo de sinterização pode acelerar a finalização da reabilitação e promover benefícios monetários sem a necessidade da aquisição de novos equipamentos.

7 CONCLUSÃO

Sendo assim, conclui-se que:

- O tipo de zircônia interferiu: na resistência flexural, na dureza superficial, na alteração de cor, na energia livre de superfície, na rugosidade de superfície e na alteração dimensional;
- O glaze interferiu: na dureza de superfície, na alteração de cor, na energia livre de superfície, na rugosidade de superfície e na alteração dimensional, mas não interferiu na resistência flexural;
- O envelhecimento interferiu na dureza de superfície, na alteração de cor, na energia livre de superfície e na rugosidade de superfície, mas não interferiu na resistência flexural.