



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



LUCAS MIGUEL CANDIDO

**CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E CRISTALOGRÁFICA DA ZIRCÔNIA
APÓS DESGASTE COM PEDRA DIAMANTADA E ELABORAÇÃO DE UM
PROTOCOLO PARA TRATAMENTO TÉRMICO REGENERATIVO**

Araraquara

2016



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



LUCAS MIGUEL CANDIDO

**CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E CRISTALOGRÁFICA DA ZIRCÔNIA
APÓS DESGASTE COM PEDRA DIAMANTADA E ELABORAÇÃO DE UM
PROTOCOLO PARA TRATAMENTO TÉRMICO REGENERATIVO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Reabilitação Oral– Área de Prótese da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, para obtenção do título de Mestre em Reabilitação Oral.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lígia Antunes Pereira Pinelli

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Laiza Maria Grassi Fais

Araraquara

2016

Candido, Lucas Miguel

Caracterização morfológica e cristalográfica da zircônia após desgaste com pedra diamantada e elaboração de um protocolo para tratamento térmico regenerativo / Lucas Miguel Candido.-- Araraquara: [s.n.], 2016.

60 f. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia

Orientadora: Profa. Dra. Lígia Antunes Pereira Pinelli

1. Zircônio 2. Cerâmica 3. Difração de raios X 4. Propriedades de superfície 5. Tratamento térmico I. Título

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Marley C. Chiusoli Montagnoli, CRB-8/5646

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

LUCAS MIGUEL CANDIDO

**CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E CRISTALOGRÁFICA DA ZIRCÔNIA
APÓS DESGASTE COM PEDRA DIAMANTADA E ELABORAÇÃO DE UM
PROTOCOLO PARA TRATAMENTO TÉRMICO REGENERATIVO**

Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Comissão julgadora

Presidente e Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lígia Antunes Pereira Pinelli

2^o examinador: Prof^a. Dr^a. Selma Gutierrez Antonio

3^o examinador: Prof. Dr. José Maurício dos Santos Nunes Reis

Araraquara, 7 de abril de 2016

DADOS CURRICULARES

LUCAS MIGUEL CANDIDO

NASCIMENTO: 08/02/1991 – São Carlos – SP

FILIAÇÃO: Rosimari Augusto Tagliadelo Candido
Nilton Luis Candido

2009/2013 – Graduação em Odontologia – Faculdade de Odontologia de Araraquara, UNESP.

2014/2016 – Mestrado em Reabilitação Oral, Área de Prótese – Faculdade de Odontologia de Araraquara, UNESP.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que me ajudaram nessa jornada. Em especial a Deus, minha família, meus amigos e a todos que de alguma forma me apoiaram nos momentos difíceis. O apoio e suporte de todos foram fundamentais.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A **Deus**, por ser sempre meu ponto de equilíbrio em todos os momentos dessa caminhada; pelas oportunidades, saúde e pela força que tem me dado para enfrentar todos os desafios.

Aos meus pais, **Nilton e Rosi**, por me apoiarem em todos os momentos de minha vida. Sempre preocupados com minha educação e com meus princípios desde pequeno, agradeço muito pela educação que vocês me deram! Admiro a garra de vocês e a preocupação que têm com seus filhos. Assim como em todas as etapas de minha vida o apoio de vocês foi essencial para essa conquista. Sem a ajuda de vocês eu não chegaria até aqui; o que sou hoje devo muito a vocês. Serei eternamente grato por tudo, vocês tem meu reconhecimento, admiração e amor!

À minha irmã, **Amanda**, pelo apoio que tem me dado. Além de irmã, uma grande amiga, conselheira e minha terapeuta preferida. Você será uma excelente profissional e seus princípios e determinação te levará muito longe. Agradeço por ter me ajudado nos momentos mais complicados com seus aconselhamentos. Tem minha profunda admiração e amor!

À minha orientadora, **Prof.^a Dr.^a Lígia Antunes Pereira Pinelli**, por ser, além de minha orientadora uma grande amiga, confidente e uma grande profissional. Agradeço pela acessibilidade e por ter aguentado grandes momentos de desabafos e estresses que me cercaram durante o mestrado. Obrigado por ser a responsável por grande parte do meu conhecimento, dando suporte para minha carreira desde minha iniciação. Sou muito grato a você!

À minha co-orientadora **Prof.^a Dra.^a Laiza Maria Grassi Fais**, por ser muito mais do que uma co-orientadora! Agradeço pela grande ajuda em todos os momentos. Uma grande profissional, confidente, amiga e agora uma grande Mãe! Admiro-te muito pela determinação, seriedade e qualidade nas coisas que faz, além

de ser essa pessoa guerreira e com muita força a ponto de nunca deixar a peteca cair! Agradeço muito por tudo que já fez por mim e por sempre conseguir dar um jeito nas situações de desespero. Você é uma pessoa de muito sucesso e com certeza muitas coisas boas pra você ainda virão, você merece!

A toda minha **família**, avós, tios, tias e primos por fazerem parte da minha vida e me apoiarem. Agradeço a todos, pois cada um tem uma participação especial nessa conquista!

Ao meu amigo **Matheus Racy Mariusso**, por ser meu grande amigo! Muito tempo juntos com uma amizade muito forte, de muita cumplicidade, sinceridade, confiança e admiração. Eu te agradeço por tudo que já tem feito por mim, por escutar meus desabafos e aguentar meu estresse. Agradeço por todos os momentos felizes que tivemos durante a graduação e durante o mestrado, foram dias muito bons que certamente deixarão muita saudade. Muitas coisas aconteceram e sempre tivemos o apoio um do outro, obrigado por poder contar com você e falo com toda certeza que pode continuar contando comigo! Você é uma pessoa de muito sucesso e muitas coisas boas ainda virão! Tem minha profunda admiração meu amigo! Muito obrigado por tudo irmão!

À minha amiga **Larissa Natiele Miotto**, por ter entrado no nosso grupo de pesquisa e ter se tornado muito mais do que minha amiga de trabalho. Obrigado por ser minha amiga, você foi muito importante nessa trajetória! Agradeço pelas conversas, pelas saídas, distrações e desabafos; pesquisar ficou muito mais divertido ao seu lado. Te admiro muito por sua garra, esforço e seriedade em tudo que você faz!

A meus amigos **Rachid Elias Arab** e **Luiz Gustavo Cavichioli** pelo apoio dado às minhas conquistas e por sempre estarem ao meu lado, mesmo que distante fisicamente. Vocês são grandes amigos e terão muito sucesso na vida de vocês!

A todos meus **colegas de pós-graduação da Reabilitação Oral** pelos momentos vividos e por terem participado de meu crescimento pessoal e profissional.

Aos **funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese**, sem os quais nenhum trabalho seria possível. Sou grato pela dedicação de vocês e por terem feito parte da minha rotina.

A todos meus **amigos** que sempre estiveram ao meu lado nos momentos bons e de muita risada, mas também nos momentos difíceis. Ter o apoio de vocês é fundamental.

AGRADECIMENTOS

À **Faculdade de Odontologia de Araraquara (UNESP)**, na pessoa de sua Diretora, **Prof.^a Dr.^a Andréia Affonso Barretto Montandon**, e da Vice-Diretora, **Prof.^a Dr.^a Elaine Maria Sgavioli Massucato**, pelas condições oferecidas para a realização desta pesquisa.

Ao Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, representados pelo Chefe de Departamento **Prof. Dr. Gelson Luis Adabo** e Vice-Chefe **Prof. Dr. João Neudenir Arioli Filho**, pela possibilidade de realizar este estudo.

À **Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Reabilitação Oral** da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP representado pela coordenadora **Prof.^a Dr.^a Ana Claudia Pavarina** e vice coordenadora **Prof.^a Dr.^a Renata Garcia Fonseca**, pelo suporte para a execução do trabalho.

À **Profa. Dra. Selma Gutierrez Antonio**, professora do Instituto de Química de Araraquara – UNESP, pela grande ajuda durante a execução do projeto. Sua participação foi de grande valia para o andamento da pesquisa, obrigado pela ajuda nas análises cristalográficas, pelas reuniões e por tudo que tem feito pelo nosso grupo de pesquisa.

Ao **Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira**, professor da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, pela disponibilidade e paciência em explicar conceitos de engenharia de materiais e ajudar no entendimento de fenômenos mecânicos, físicos e químicos que aconteceram durante a pesquisa. Sua ajuda foi fundamental.

À **Profa. Dra. Juliana Alvares Duarte Bonini Campos**, pelo incentivo à realização de pesquisas e pela sua seriedade na carreira acadêmica. Agradeço

pelas disciplinas ministradas e pelo incentivo no entendimento de bioestatística. Você teve muita paciência com minhas dúvidas e me fez tomar gosto pela matéria!

Ao **Prof. Dr. José Maurício dos Santos Nunes Reis**, por gentilmente ter aceitado fazer parte da minha banca de qualificação e defesa. Agradeço pelos ensinamentos teóricos e práticos que contribuíram muito para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao **Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques**, professor da Faculdade de Química de Araraquara – UNESP, por permitir a execução da metodologia de ângulo de contato no laboratório da instituição.

Ao **Prof. Dr. Alexandre Cuin**, professor da Universidade Federal de Juiz de Fora, pela ajuda na etapa do DRX *in situ*. Parte essencial para o trabalho que sem a sua ajuda não seria possível.

Aos **Professores da Disciplina de Prótese Fixa** desde minha época de graduação até os mais novos, **Ivan Ribeiro de Faria, Regina Helena Barbosa Tavares da Silva, José Claudio Martins Segalla, Ligia Antunes Pereira Pinelli, José Maurício dos Santos Nunes Reis, Laiza Maria Grassi Fais, Filipe de Oliveira Abi Rached e João Gustavo Rabelo Ribeiro**, pela grande seriedade e responsabilidade que fazem seu trabalho. Agradeço a vocês pelo apoio durante toda a graduação e mestrado. Vocês foram responsáveis pela minha formação e escolha da área que mais me identifiquei, sou muito grato a vocês.

A todo o **corpo docente do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese** pelo conhecimento e por tudo que me ensinaram, não somente para a carreira acadêmica, mas para a vida. Serei eternamente grato a todos vocês.

Ao pós-graduando **Rodolfo Piazza**, aluno de doutorado da Faculdade de Química de Araraquara – UNESP, pela ajuda na mensuração dos ângulos de contato e no entendimento dos fenômenos relacionados ao processo.

Ao mestre e técnico **Wagner Rafael Correr**, técnico responsável pelo laboratório de Microscopia Eletrônica do Campus II da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, pela execução dos testes e pela grande ajuda nos entendimentos dos materiais e em conceitos relacionados à física e a química.

A todos os **funcionários da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP**, por dedicarem boa parte da vida de vocês a manutenção dessa instituição.

Às Instituições de Ensino **USP São Carlos, UNESP Araraquara** e a **Universidade Federal de Juiz de Fora**, por terem confiado em meu trabalho e disponibilizado sua estrutura física para a execução deste estudo. Sem a parceria entre as instituições a execução desse trabalho não seria possível.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES**, pela bolsa de estudos de mestrado concedida. A ajuda foi muito importante financeiramente e fundamental para a execução do mestrado.

À **Fundação de Apoio a Pesquisa (FAPESP)** – pelo auxílio concedido (Processo número: 2015/04552-3). Esta verba foi de grande importância e essencial para a execução do projeto.

Ao **Programa de Apoio à Pós Graduação – UNESP (Proap)** pela ajuda financeira, essencial para a compra de alguns materiais e para a execução da pesquisa.

Candido LM. Caracterização morfológica e cristalográfica da zircônia após desgaste com pedra diamantada e elaboração de um protocolo para tratamento térmico regenerativo [Dissertação de Mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2016.

RESUMO

As infraestruturas de zircônia (Y-TZP) comumente necessitam de ajustes que podem causar alterações nas propriedades do material. Estudos para a elaboração de um protocolo de desgaste menos prejudicial dessas infraestruturas e determinação de um tratamento térmico regenerativo são pertinentes. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar a superfície da zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) após desgaste com pedra diamantada com e sem irrigação em relação às fases cristalinas, composição química, morfologia superficial, rugosidade (Ra) e molhabilidade e também determinar o tempo e a temperatura necessários para reversão de fase ($m \rightarrow t$) a fim de se elaborar um protocolo de tratamento térmico regenerativo. Amostras sinterizadas de Y-TZP (LavaTM) foram distribuídas em 4 grupos: pré-sinterizado (PS), sinterizado (C), desgastado sem irrigação (DS) e desgastado com irrigação (DI). Foram realizados desgastes de 0,3 mm na superfície das amostras em dispositivo padronizador utilizando pedra diamantada em baixa rotação. As superfícies foram avaliadas em difratômetro de raios X (DRX), microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), goniômetro e rugosímetro. Para a determinação da temperatura do tratamento térmico regenerativo (R) utilizou-se difratômetro de raios X *in situ* em temperatura (DRX *in situ*). As médias de ângulo de contato e Ra foram submetidas respectivamente, ao teste ANOVA *one way* seguido de Tukey ($\alpha=0,05$) e Kruskal-Wallis seguido de Dunn ($\alpha=0,05$). A sinterização eliminou a fase monoclinica das amostras do grupo PS. Houve uma maior quantidade de grãos monoclinicos na superfície das amostras do grupo DI em relação ao DS. O MEV indicou crescimento e acomodação dos grãos após a sinterização do grupo PS e para os grupos DS e DI a presença de riscos longitudinais paralelos ao sentido de desgaste, sem evidenciação dos grãos, sendo os vales de DI mais profundos. O EDS mostrou semelhança na composição dos grupos. As medianas e desvios padrão de Ra dos grupos PS, C, DS e DI foram respectivamente, $0,15 \pm 0,02$; $0,14 \pm 0,02$; $1,44 \pm 0,13$; $3,24 \pm 0,75$; sendo $PS=C < DS < DI$ ($p<0,01$). As médias e desvios padrão de ângulo de contato para a mesma sequência dos grupos foram: $66,7 \pm 2,2$; $60,6 \pm 4,1$ e $56,6 \pm 4,0$; sendo $C > DS = DI$ ($p<0,01$). O DRX *in situ* indicou reversão total de fase $m \rightarrow t$ a partir de 700°C , porém o tratamento térmico só foi eficaz com temperatura de 800°C por 1 h. Concluiu-se que a melhor forma de se desgastar a zircônia com pedra diamantada é sem irrigação por causar menores alterações superficiais e que protocolos de aquecimento de 800°C e 900°C por 60 minutos ou 1000°C por 30 minutos são eficientes para a reversão total de fase $m-t$.

Palavras-chave: Zircônio. Cerâmica. Difração de raios X. Propriedades de superfície. Tratamento térmico.

Candido LM. Morphological and crystallographic characterization after zirconia grinding with diamond stone and development of a regenerative thermal treatment protocol [Dissertação de Mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2016.

ABSTRACT

The zirconia infrastructures (Y-TZP) commonly need adjustments that can cause changes in their properties. Studies for developing a less harmful grinding protocol and for a regenerative heat treatment are relevant. The aim of this study was to evaluate the surface of tetragonal polycrystalline zirconia partially stabilized by yttria (Y-TZP) after grinding with diamond stone with or without irrigation comparing the crystalline content, chemical composition, surface morphology, roughness (Ra) and wettability and also determinate the time and temperature required for reversal phase transformation ($m \rightarrow t$) to create a regenerative thermal treatment protocol. Y-TZP sintered samples (LavaTM) were divided into four groups: pre-sintered (PS), sintered (C), dry grinding (DG) and wet grinding (WG). The grinding (0,3 mm) was performed on the sample surface in a equipment using diamond stone at low speed. Y-TZP surface was evaluated in X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) with X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), goniometer and profilometer. It was used a temperature *in situ* X-ray (*in situ* XRD) to determinate the temperature of the regenerative thermal treatment (R). Means of contact angle and Ra were analyzed respectively by ANOVA *one way* followed by Tukey ($\alpha=0.05$) and Kruskal-Wallis followed by Dunn ($\alpha=0.05$). The sintering process eliminated the monoclinic phase of the PS group. There were more monoclinic grains in the WG when compared with the DG. SEM showed growth and accommodation of grains after the sintering process of PS group; for groups WG and DG it were found the presence of parallel longitudinal scratches to the direction of wear, without disclosure of grain, with deeper valleys observed in the WG group. EDS showed similarity in groups' composition. Ra medians and standard deviations of groups PS, C, DG and WG were, respectively, 0.15 ± 0.02 ; 0.14 ± 0.02 ; 1.44 ± 0.13 ; 3.24 ± 0.75 ; being $PS=C < DG < WG$ ($p<0.01$). Means and standard deviations of contact angle for the same sequence for the groups were: 66.7 ± 2.2 ; 60.6 ± 4.1 e 56.6 ± 4.0 ; being $C > DG = WG$ ($p<0.001$). The *in situ* XRD registered fully reversed phase transformation ($m \rightarrow t$) from 700°C , but the regenerative thermal treatment was only effective with 800°C for 1 h. It was concluded that the best way to ground zirconia with diamond stone is without irrigation because it causes minor surface changes and heating protocols of 800°C and 900°C for 60 minutes or 1000°C for 30 minutes are effective to fully reversed phase *m-t*.

Keywords: Zirconium. Ceramics. X-ray Diffraction. Surface properties. Thermal treatment.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
3 PROPOSIÇÃO.....	32
4 MATERIAL E MÉTODO.....	33
5 RESULTADO.....	39
6 DISCUSSÃO.....	49
7 CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

No ano de 1969, Helmer e Driskell²⁰ foram um dos primeiros autores a discutir sobre as diferentes aplicações biomédicas da zircônia, iniciando pesquisas para seu desenvolvimento como biomaterial. O dióxido de zircônio (ZrO_2), ou zircônia, não é encontrado puro na natureza; sendo obtido na forma de um pó cristalino branco de alto ponto de fusão, com propriedades ácidas e básicas, após processamentos químicos e físicos⁴⁸. A zircônia possui três disposições tridimensionais: monoclinica (m) com prismas em forma de paralelepípedo; tetragonal (t) na qual o material forma um prisma reto com laterais retangulares e cúbica (c) na qual forma um prisma com lados quadrados³⁶.

A zircônia pura é estável na fase monoclinica até 1170°C. Acima dessa temperatura ela se transforma em tetragonal e posteriormente em cúbica a 2370°C³⁶. Mudanças de fases podem ocorrer de acordo com fatores termomecânicos, interferindo diretamente às propriedades do material. Para evitar tais mudanças e tornar a zircônia estável em temperatura ambiente, realiza-se a adição de óxidos estabilizadores, tal como a ítria^{10, 15, 19, 36,47}. Tal adição conferiu resistência ao material de forma que os estudos passaram a investigar quase que, exclusivamente, as cerâmicas de óxido de zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP)^{19, 15,47}.

A zircônia possui maior resistência à fratura em relação às outras cerâmicas, sendo essa qualidade atribuída a um processo chamado de tenacificação por transformação^{12,48, 36}. Essa propriedade pode ser descrita como sendo a capacidade que a zircônia possui, quando na fase tetragonal, de impedir a propagação de pequenas trincas. Assim, as partículas da fase tetragonal absorvem a energia da trinca e se transformam em partículas monoclinicas que, ao aumentarem de tamanho ($\approx 4,5\%$ em volume), exercem tensões compressivas sobre a trinca impedindo-a de se propagar^{9,12,36, 48}.

Devido ao mecanismo descrito acima, as cerâmicas à base de zircônia são os materiais mais apropriados para resistir à elevada tensão que incide sobre próteses múltiplas sem metal, podendo ser utilizada para a confecção de estruturas com até cinco elementos⁴⁵, além de outras aplicações como implantes, pilares e braquetes

ortodônticos^{12, 28, 42, 45, 48}. Além da alta resistência à flexão e à fratura, a Y-TZP possui propriedades bastante interessantes como, boa biocompatibilidade, baixa radioatividade, elevada estética, alta dureza, resistência ao desgaste, bom comportamento friccional, ausência de magnetismo, alta resistência à corrosão em ácidos e álcalis, módulo de elasticidade similar ao aço e coeficiente de expansão térmica semelhante ao ferro^{12, 15, 36, 48}.

Entretanto, mesmo sendo um material em potencial para uso odontológico, algumas falhas, tais como a degradação em longo prazo, o lascamento e a delaminação ainda são relatadas^{4, 9, 27, 42, 43}. A degradação está associada ao contato prolongado com um meio aquoso (água, saliva, sangue, líquido sinovial) que favorece uma lenta transformação de fase $t \rightarrow m$ na superfície do material, a qual acarreta na perda de grãos, aumento da rugosidade, formação de microtrincas, além da diminuição da dureza e da resistência do material^{9, 23}.

Já os dois tipos de fratura, delaminação e lascamento, estão relacionadas à incompatibilidade térmica, defeitos mecânicos microestruturais na porcelana, áreas de porosidades, defeitos de superfície ou de suporte impróprio da infraestrutura, sobrecarga, fadiga e baixa resistência à fratura da cerâmica de cobertura^{2, 4, 13, 42, 44}. Ou seja, enquanto o lascamento resulta de falhas coesivas da porcelana de cobertura, a delaminação provém de falhas adesivas entre a infraestrutura de zircônia e a porcelana de cobertura^{4, 42}.

Na tentativa de melhorar a adesão da interface zircônia/porcelana de cobertura e com isso os problemas de delaminação e lascamento, a superfície da zircônia tem sido tratada com diferentes métodos, tais como jateamento, aplicação de *liner*, polimento, desgaste, condicionamento ácido, condicionamento por laser e silicatização^{13, 25, 26, 30, 31, 32, 38, 39}. A proposta destes tratamentos consiste na modificação da superfície da zircônia para aumentar a rugosidade ou para aumentar a energia superficial, melhorar a molhabilidade, e assim, favorecer a interface adesiva^{13, 30, 38, 39}.

Apesar de esses métodos serem estudados como alternativas para melhorar a adesão da porcelana, eles podem promover alterações que não são benéficas para a zircônia ao induzirem tensões que promovem grande transformação $t \rightarrow m$ ^{17, 18, 22, 26, 29, 40, 46}. Assim, apesar de tal transformação tenacificar a zircônia, poderá ao longo do tempo gerar efeitos negativos na estabilidade mecânica de próteses fixas

em função da perda total ou parcial da capacidade de o material impedir ou retardar a propagação de trincas, tornando-o criticamente friável^{12,18,22,24,26}.

Uma atenção especial deve ser dada à realização do desgaste, pois apesar de ser estudado como um tratamento de superfície é um procedimento comumente realizado pelo cirurgião-dentista nos ajustes das infraestruturas de zircônia^{7,26,32,33}. Independente do método de desgaste utilizado, as modificações podem ora favorecer, ora prejudicar as propriedades mecânicas e superficiais da zircônia, havendo resultados contraditórios a respeito do tema^{1,3,7,14,17,21,22,26,37,38}. As modificações podem aumentar a rugosidade, os defeitos superficiais e o volume percentual de transformação $t \rightarrow m$ do material^{1,3,7,17,21,26,35,38}, dependendo da severidade do desgaste, da temperatura desenvolvida localmente e da metaestabilidade da transformação $t \rightarrow m$ ^{17,21,22,26}. A zircônia que estará mais sujeita aos impactos da degradação e da diminuição da resistência mecânica em longo prazo será aquela com maior conteúdo monoclínico, maiores valores de rugosidade e maior quantidade de defeitos superficiais^{3,9,11,12,21,24,29,31}. Assim, diante de resultados contraditórios alguns autores salientam a importância de estudos em relação ao desgaste com diferentes instrumentos em alta e baixa rotação^{21,33,46,48}. Vários tipos de desgaste já foram estudados^{18,22,35,40,46}, porém pesquisas com novos instrumentos sempre são indispensáveis para o desenvolvimento de técnicas menos prejudiciais para a zircônia.

Considerando a transformação de fase promovida pelo desgaste e o possível comprometimento do material, um tratamento térmico previamente à aplicação da porcelana de cobertura pode ser indicado^{29,40,46}. Há a sugestão de que o aquecimento atuaria como um tratamento denominado “regenerativo”¹³ podendo induzir transformação reversa de fase ($m \rightarrow t$), retornando a zircônia a uma metaestabilidade^{29,40}.

Essa transformação reversa pode diminuir todos os problemas acima citados, tornando-se de suma importância para a durabilidade da prótese^{29,40,46}. Além desta transformação que torna o material mais estável do ponto de vista cristalográfico, a realização de um tratamento térmico regenerativo da zircônia após desgaste e antes da aplicação da porcelana de cobertura é importante porque este aquecimento também atuaria fechando as microtrincas superficiais provocadas pelo desgaste¹³,

agregando vantagens na realização desse tratamento e assegurando a durabilidade da zircônia.

Em associação com uma técnica menos invasiva de desgaste, um protocolo com parâmetros adequados de tratamento térmico tornaria o material mais estável e diminuiria os problemas já citados. Apesar de vários autores estudarem o tratamento térmico após o procedimento de desgaste^{11,13,14,17,26,29,40,46}, ainda não há na literatura um consenso a respeito de se realizar^{29,40,46} ou não^{11,13,14,17,26} este tratamento; isto pode estar relacionado a alterações inadequadas devido a falta de parâmetros de temperatura e tempo, tornando imprescindíveis mais estudos para elaboração de um protocolo para o tratamento térmico regenerativo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A zircônia vem sendo estudada para fins biomédicos desde a década de sessenta, tendo Helmer e Driskell²⁰ publicado em 1969 o primeiro trabalho sobre suas diferentes aplicações. Para avaliarem a biocompatibilidade da zircônia em relação aos implantes cirúrgicos ortopédicos, discos de zircônia foram implantados em fêmur de macacos. Segundos os autores não houve reações adversas, confirmando-se o caráter biológico do material e impulsionando as pesquisas para o desenvolvimento da zircônia como biomaterial.

Desde então, estudos vêm sendo realizados para melhor caracterização do material. Garvie e Nicholson¹⁵ (1972) ao estudarem a microestrutura da zircônia, observaram que este material possui polimorfos divididos em zircônia monoclínica, tetragonal e cúbica, com evidências de um mecanismo de alívio de tensões durante um choque térmico. Os autores defenderam o uso de uma zircônia parcialmente estabilizada ao invés de totalmente estabilizada ou pura, devido à maior resistência ao choque térmico.

Em 1999, Piconi e Maccauro³⁶ fizeram uma revisão de literatura acerca de propriedades mecânicas, microestruturais, de estabilidade e biocompatibilidade da zircônia. Dentre as vantagens do material, os autores salientam o mecanismo de tenacificação por transformação como principal responsável pelas propriedades mecânicas elevadas da zircônia; neste processo, a transformação de fase $t \rightarrow m$ tem a capacidade de selar microtrincas, tenacificando o material. Nenhuma reação adversa local ou sistêmica foi relatada pelos estudos avaliados. Fora concluído que as propriedades mecânicas e a estabilidade da zircônia estão associadas aos processos de fabricação, havendo a necessidade de uso de materiais com maior pureza.

Em 2000, Kosmac et al.²⁶ pesquisaram o efeito do desgaste e do jateamento na resistência à flexão e módulo de Weibull de cerâmicas à base de zircônia bem como o processo de envelhecimento e o tratamento térmico (900°C por 1h). Duas cerâmicas de mesma composição, mas com tamanho de grãos diferentes e uma terceira com 0,25% de alumina foram utilizadas. Desgastes com e sem irrigação foram feitos utilizando fresas diamantadas (150 μm e 50 μm), além de ser realizado

jateamento com partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) de $110\mu\text{m}$. O envelhecimento das amostras foi realizado em meio alcalino e em meio ácido por 16 horas. Os autores observaram que o desgaste diminuiu a resistência e o módulo de Weibull enquanto que o jateamento aumentou a resistência do material, porém diminuiu o módulo de Weibull além de ter promovido maior transformação de fase. Os grupos jateados foram submetidos ao tratamento térmico e foi observado que além de diminuir a quantidade dos grãos monoclinicos, o aquecimento também diminuiu a resistência a flexão das amostras desse grupo. Após envelhecimento, grande quantidade de fase monoclinica foi identificada por meio de difratometria de raios X, sendo o meio ácido o mais prejudicial para a zircônia. Os autores concluíram que a cerâmica contendo uma pequena quantidade de alumina mostrou uma maior tolerância ao desgaste e superior estabilidade em meio ácido, sendo um material promissor para o uso na área odontológica.

Em 2001, Wang et al.⁴⁹ investigaram a queima da ferramenta de corte e suas propriedades após desgastes. Os testes foram avaliados em ferramentas metalúrgicas com refrigeração utilizando um sistema de emissão acústica. Os autores salientam que o processo de desgaste faz com que ocorra um aumento de temperatura na região gerando um dano na superfície do material e da ferramenta de corte, atentando assim para uma refrigeração adequada da ferramenta de corte.

Guazzato et al.¹⁷ (2005) avaliaram a influência do jateamento, da orientação do desgaste, do polimento e do tratamento térmico sobre a resistência à flexão da zircônia. O jateamento foi realizado com Al_2O_3 ($110\mu\text{m}$), o desgaste com disco diamantado sob refrigeração ($91\mu\text{m}$), o polimento com discos diamantados de diferentes granulações e o tratamento térmico em dois ciclos, um a 930°C e o outro a 910°C com tempo de permanência de 1min para cada um. A resistência à flexão e o conteúdo de fase monoclinica foram: jateamento – 1540 MPa, 9,5%, jateamento e tratamento térmico - 955 MPa, 0,3%, desgaste paralelo – 1330 MPa, 8,3%, desgaste perpendicular - 1525 MPa, 8,3%, desgaste paralelo e tratamento térmico – 1225 MPa, 0%, desgaste perpendicular e tratamento térmico - 1185 MPa, 0%, polimento – 1095 MPa, 0,8% e polimento com tratamento térmico - 1165 MPa, 0%. Os resultados mostraram que tanto o aquecimento quanto os tratamentos de superfície influenciam a resistência à flexão da zircônia, sendo o grupo somente jateado o com maior valor

de resistência. Os autores defendem que o desgaste pode ser indicado para aumentar a resistência da zircônia, porém não recomendam o tratamento térmico posteriormente. Além disso, defendem que o polimento pode remover a camada de tensão compressiva superficial, diminuindo a resistência à flexão.

Denry e Holloway¹¹ (2006) avaliaram mudanças microestruturais e cristalográficas após desgaste da zircônia Y-TZP por meio de MEV e DRX. Avaliaram quatro grupos: controle, desgaste, desgaste seguido de polimento e desgaste seguido de aquecimento por 1h à 1000°C. O desgaste foi realizado com discos diamantados (30-40µm) sob irrigação por um minuto e o polimento feito com uma série de abrasivos e pasta diamantada até se chegar a uma rugosidade final de 0,5 µm. O DRX mostrou que o controle e o grupo que foi desgastado e aquecido possuíam somente fase tetragonal. Zircônia romboédrica sem identificação de fase monoclinica foi identificada nos grupos desgastados e polidos após desgaste. Defeitos superficiais com perda de grãos foram identificados, e segundo os autores, esses tipos de defeitos podem afetar o comportamento do material em longo prazo.

Fischer et al.,¹³ em 2008, avaliaram o efeito de diferentes tratamentos superficiais da zircônia na adesão de porcelanas de cobertura por meio de teste de cisalhamento. Foi avaliado o efeito do polimento, do jateamento, da silicatização, da aplicação de *liner* e do tratamento térmico (1000°C, 15min). Foram observadas mais falhas coesivas do que adesivas da porcelana de cobertura e diminuição da adesão da porcelana após o tratamento térmico. Os autores salientam que a adesão da porcelana na zircônia é um processo químico não havendo a necessidade de um pré-tratamento ou de um tratamento térmico regenerativo, além disso, afirmam que o aumento da resistência das porcelanas de cobertura seria a melhor maneira de se aumentar a resistência ao cisalhamento.

Neste mesmo ano, Sailer et al.⁴² fizeram uma revisão sistemática para avaliar o índice de sobrevivência de próteses e comparar as complicações das próteses fixas livres de metal com as metalocerâmicas. Os estudos incluídos na pesquisa foram os do tipo coorte com acompanhamento de no mínimo 3 anos. Os autores observaram que o índice de sobrevida das próteses metalocerâmicas era maior (94,4%) em relação às próteses livres de metal (88,6%). A frequência de fratura do material (infraestrutura e porcelana de cobertura, respectivamente) foi

significativamente maior para as próteses livres de metal (6,5% e 13%) em relação às metalocerâmicas (1,6% e 2,9%). Não houve diferença entre os dois tipos de próteses quando outros tipos de complicações (perda de retenção, cáries e perda de vitalidade pulpar) foram comparados. Os autores concluíram que o índice de sobrevivência das próteses metalocerâmicas é significativamente maior em relação às livres de metal, sendo a fratura da infraestrutura e do recobrimento as principais falhas das cerâmicas vítreas ou infiltradas de vidro. No entanto, quando a zircônia foi utilizada como infraestrutura, as razões das falhas eram primeiramente relacionadas a problemas biológicos e técnicos.

Karakoca et al.²² (2009) avaliaram a influência do desgaste e do jateamento na rugosidade superficial, mudanças de fases e resistência à flexão biaxial da zircônia. Três marcas foram utilizadas: Cercon (C), DentalCAD (DC) e Zirkonzahn (ZZ), e divididas em três grupos (controle, desgaste e jateamento). O desgaste foi realizado com fresa diamantada (100µm) sem irrigação e o jateamento com partículas de Al₂O₃ (110µm) por 15 segundos. A rugosidade teve comportamento diferente em relação a marca comercial. Para a marca C o desgaste e o jateamento aumentaram a rugosidade, para DC não houve diferença entre o grupo controle e o desgastado, porém o grupo jateado teve aumento estatístico significativo. Para o grupo ZZ a rugosidade foi estatisticamente menor após os tratamentos quando comparada com o controle. Observou-se aumento de fase monoclinica após os tratamentos com diminuição da resistência a flexão após desgaste e aumento após jateamento independentemente da marca comercial. Os grupos submetidos ao jateamento apresentaram módulo de Weibull menor que os desgastados, o que pode sugerir um futuro enfraquecimento do material, resultando em falhas inesperadas.

Em 2009, Vagkopoulou et al.⁴⁸, fizeram uma extensa revisão de literatura sobre a evolução, as propriedades físicas, químicas, biológicas, ópticas e mecânicas, os processos de envelhecimento, os efeitos de desgastes e polimentos, os tratamentos térmicos e a adesão com a porcelana de cobertura da zircônia. Segundo os autores a zircônia possui inúmeras utilidades na indústria, na medicina e na odontologia; com propriedades mecânicas interessantes como alta resistência à flexão e elevada dureza superficial, além de elevada tenacidade à fratura devido ao

mecanismo de tenacificação por transformação. Como problemas comuns da zircônia, os autores citam a delaminação e o lascamento da porcelana de cobertura, sendo a interface zircônia/porcelana a grande responsável pela origem destes problemas. Referente aos desgastes, os autores observaram que geralmente ocorre um aumento de resistência a flexão da zircônia, um aumento de tensão compressiva superficial e um aumento de grãos monoclinicos superficiais. Segundo eles, essa tensão compressiva pode impedir a propagação de microtrincas, mesmo promovendo mais defeitos superficiais. Os autores chamaram a atenção para a realização de um desgaste menos invasivo com ferramentas mais delicadas para uma menor indução de defeitos na superfície do material. Sobre o tratamento térmico, os autores afirmaram que os resultados são contraditórios na literatura, sendo necessários mais estudos sobre o tema.

Aboushelib et al.¹ investigaram em 2010 o efeito de 3 diferentes métodos de restauração de zircônia em sua resistência à flexão. Após polimento os espécimes foram divididos em dois grupos: jateamento com Al_2O_3 (110 μm) e desgaste com fresa diamantada em alta rotação sob irrigação. Amostras que foram somente polidas serviram como controle e as jateadas ou desgastadas receberam alguns tratamentos de acordo com o grupo experimental: polimento com ponta de óxido de alumínio (2 μm) e pasta diamantada; aplicação de uma camada de glaze e aplicação de um adesivo contendo o monômero MDP. Para o grupo desgastado, todos os tratamentos foram eficientes, sendo o melhor resultado de resistência à flexão obtido após o polimento. Para o grupo jateado, a aplicação de adesivo foi a única técnica efetiva. Para os autores os reparos dos danos de superfície aumentam a resistência à flexão da zircônia.

Cameron et al.⁶ (2010) avaliaram a importância de uma limpeza adequada do instrumento de corte. Foram avaliados a velocidade, vazão e sentido do jato de refrigeração. Como resultados, o sentido do jato mostrou não influenciar, porém observou-se que os jatos com muita vazão e velocidade foram prejudiciais para os instrumentos de corte. Segundo os autores, sem uma lubrificação adequada, o material desgastado pode impregnar na superfície do instrumento de corte causando um fenômeno chamado de empastamento. Este fenômeno pode fechar os poros do

instrumento, acelerando o aquecimento e danificando a superfície do material desgastado.

Kim et al.²⁴ (2010) estudaram a associação de desgaste e de jateamento na degradação da zircônia. A hipótese dos autores era a de que peças que recebiam ajustes ou jateamento eram mais susceptíveis ao processo de degradação. Como grupo controle os autores usaram amostras sem polimento ou desgaste. O desgaste foi realizado com diversos tipos de discos diamantados (200, 162 e 30 μm) e o jateamento com Al_2O_3 (50 μm , 10 mm; 5 s); todas as amostras foram posteriormente submetidas à degradação em autoclave a 122°C; com 2 bar de pressão por 20 horas. Após o envelhecimento a quantidade de fase monoclínica foi de 55% para o grupo controle, de 30% para o grupo jateado e de 15 a 20% para o grupo desgastado. O grupo controle mostrou uma maior degradação sendo tal fenômeno atribuído aos defeitos de fabricação do CAD/CAM e a falta de camada superficial compressiva gerada pelos outros tratamentos. Os autores salientam que a utilização da tensão compressiva para suprimir a degradação em longo prazo do material obtido por meio de desgastes ou jateamento pode comprometer a resistência com o passar do tempo.

Qeblawi et al.³⁸ (2010) avaliaram o efeito de tratamentos superficiais na zircônia, em relação à resistência à flexão e força de adesão a um cimento resinoso. Quatro grupos foram obtidos (controle, jateamento, silicatização e desgaste com irrigação). O grupo controle não recebeu nenhum tratamento, o jateamento foi realizado com Al_2O_3 (50 μm ; 10 mm; 10 s), a silicatização com partículas de Al_2O_3 modificadas com sílica (30 μm ; 10 mm; 10 s) e o desgaste sob irrigação em alta rotação com fresa diamantada (30 μm ; 10 s). Para o teste de adesão além dos tratamentos já citados houve uma associação de aplicação de ácido, aplicação de ácido e silano e aplicação de primer na zircônia. Todos os corpos de prova foram submetidos a envelhecimento em incubadora com 100% de humidade por 90 dias à 37°C, sendo submetidos à 2000 ciclos térmicos a cada 30 dias (5-55°C, 10 s). Como resultados, as amostras submetidas aos processos de jateamento e de desgaste tiveram sua resistência à flexão aumentada. O grupo com silicatização e silano obteve a maior força de adesão seguida do grupo desgastado e com primer. O envelhecimento diminuiu a força de adesão dos grupos silicatizados e dos com

primer. Os autores salientam que modificações mecânicas na superfície da zircônia aumentam a sua resistência à flexão e que uma associação entre condicionamento mecânico e químico pode aumentar a adesão.

Em 2010, Nakamura et al.³³ realizaram uma revisão sistemática sobre pilares protéticos de zircônia. Os artigos foram divididos em: propriedades mecânicas, tecido mole ao redor do componente, acúmulo de placa e taxa de sobrevida do componente. Em relação às propriedades mecânicas, os autores mostraram que pilares de zircônia são confiáveis para ser usados na região anterior. Não apresenta danos aos tecidos gengivais, ressaltando sua biocompatibilidade. Em relação à adesão de placa, a zircônia parece ser melhor que o titânio demonstrando menor adesão nas primeiras 48 horas. Apesar de poucos estudos terem sido incluídos nesta revisão, os mesmos não mostraram fratura dos pilares de zircônia e lesões peri-implantares num período de 4 anos. Os autores ressaltaram que a zircônia tem potencial para ser utilizada como pilar, porém mais estudos devem ser realizados abordando outros quesitos.

Anusavice⁴, em 2012, realizou uma revisão sistemática sobre lascamentos em zircônia a fim de mostrar para a comunidade científica a dificuldade em se padronizar a linguagem para classificar esse problema. O autor afirma que o lascamento é uma falha coesiva comum da porcelana de cobertura, mas que em muitas vezes é um problema de origem desconhecida e que uma padronização desses eventos ajudaria em uma melhor compreensão das propriedades da zircônia e a criar ações no futuro para prevenir ou reduzir significativamente a frequência das fraturas por lascamento. Anusavice defende a ideia de se usar o termo fratura por lascamento ao invés de somente lascamento da zircônia, uma vez que este termo quando usado isoladamente pode dar a sensação de um evento de menor consequência.

Işeri et al.²¹ (2012) compararam a resistência biaxial de uma zircônia depois de diferentes desgastes e mensuraram a temperatura oriunda desse procedimento. As amostras foram divididas em quatro grupos variando-se o desgaste com alta (fresa diamantada, 150 µm) ou baixa rotação (carbeto de silício, 220 µm), contínuo ou intermitente, todos sem irrigação. Observaram que todos os procedimentos de desgaste diminuíram a resistência à flexão, sendo que a média de resistência do

grupo desgastado com alta rotação (815 MPa) foi maior que o de baixa rotação (718 MPa). A temperatura gerada na amostra desgastada com baixa rotação (127°C) foi maior do que a com alta rotação (63°C). Os autores salientam que desgastar a zircônia diminui sua resistência à flexão e indicam o desgaste contínuo com alta rotação causar menor redução.

Queiroz et al.³⁹ (2012) avaliaram a hipótese de que múltiplas queimas e a deposição de sílica na superfície da zircônia influenciam na adesão da porcelana. Metade das amostras tiveram deposição de sílica e a outra metade não recebeu tratamento nenhum antes da aplicação de porcelana. O ângulo de contato foi mensurado (20°C; 15 µL; 20 s) antes e após a aplicação da sílica. A porcelana foi aplicada e as amostras foram submetidas a duas ou três queimas; totalizando quatro grupos. Observaram que as amostras submetidas à três queimas obtiveram maiores valores de adesão do que as com duas queimas. O ângulo de contato foi menor para as amostras com sílica (abaixo de 20°) em comparação às amostras sem tratamento (71,2°), mas essa diferença não teve influência sobre a adesão da porcelana. As amostras foram avaliadas em microscópio óptico após a realização da fratura e mostraram que a maioria delas se iniciou na linha de união zircônia/porcelana e se propagaram pela porcelana. Os autores destacam que mesmo não alterando a adesão, a deposição de sílica aumentou o módulo de Weibull da zircônia.

Lee et al.²⁹ (2012) investigaram o efeito dos tratamentos de superfície no envelhecimento de zircônias. Foram utilizadas quatro marcas comerciais de zircônia Y-TZP (Cercon Base, Lava, ZioCera, Rainbow) e uma com alumina (ZirAce). Em relação aos tratamentos de superfície as amostras foram divididas em três grupos: aquecimento (1200°C, 2 h) após polimento especular, desgaste (disco diamantado – 180 µm) e jateamento com Al₂O₃ (250 µm; 10 s; 10 mm; 4 bar de pressão). Todas as amostras foram posteriormente autoclavadas à 134°C por 1, 3, 5, 10 e 15 h. Após esse envelhecimento, as amostras de todos os grupos foram submetidas a aquecimento. Observou-se que para todas as zircônias, com exceção da zircônia com alumina, o tamanho de grão influenciou na degradação, sendo as com grãos maiores mais susceptíveis. O desgaste e o jateamento promoveram transformação para a fase monoclinica em todas as amostras, principalmente no grupo zircônia-

alumina. Foi encontrada uma grande diferença de fase monoclinica foi quando comparados os grupos jateados e desgastados com o grupo polido com tratamento térmico, sendo a quantidade do grupo com tratamento térmico aproximadamente 4x menor; além disso, o tratamento térmico conseguiu reverter a transformação $t \rightarrow m$ ocorrida após a degradação. Os tratamentos afetaram diferentemente o processo de envelhecimento, porém com padrões diferentes deste processo.

Amaral et al.³ (2013), avaliaram as influências de tratamentos de superfície na zircônia em relação à degradação em longo prazo. Foram testados quatro grupos, sendo metade das amostras de cada um submetidas a envelhecimento. Os grupos foram: controle; jateamento com partícula de alumínio modificado com sílica (30 μm ; 20 s; 10 mm; 2,5 bar de pressão); jateamento com Al_2O_3 (30 μm ; 20 s; 10 mm; 2,5 bar de pressão) e desgaste com discos diamantados (150 μm). O envelhecimento foi feito em autoclave (127°C; 1,5 bar de pressão; 12 h). Todos os grupos envelhecidos exibiram aumento de fase monoclinica. Houve transformação de fase no grupo controle, porém com um aumento de resistência à flexão. O grupo desgastado também apresentou um aumento na resistência à flexão e baixa rugosidade inicial o que segundo os autores suprimiu a degradação. Ambos os grupos que receberam jateamento exibiram elevada quantidade de fase monoclinica no início e um pequeno aumento após o envelhecimento, contudo, sem alteração de resistência à flexão. Segundo os autores, o envelhecimento é dependente da rugosidade da superfície, sendo as superfícies mais lisas menos afetadas, e da quantidade de fase monoclinica inicial, sendo os grupos com maior quantidade de fase monoclinica os menos afetados.

Monaco et al.³¹ (2013) avaliaram o efeito do jateamento antes e após sinterização da zircônia. Foram avaliadas dureza, densidade, tamanho de grão, porosidade e tenacidade à fratura da zircônia Y-TZP. O jateamento foi realizado com Al_2O_3 (50 e 110 μm) e alumina com sílica (30 μm) por 10 s, a 15 mm de distância com 2 bar de pressão. As amostras foram divididas em sete grupos: controle, três na condição pré-sinterizada e três sinterizadas. Independente do tamanho de partícula utilizada, o jateamento aumentou a rugosidade, sendo que quanto maior o tamanho da partícula, maior a rugosidade; para a zircônia pré-sinterizada os valores foram sempre maiores que para as sinterizadas. Os autores concluíram que jatear a

zircônia pré-sinterizada resulta em rugosidades maiores e que os grãos monoclinicos oriundos da abrasão são totalmente transformados em tetragonais após a sinterização. Nas zircônias sinterizadas os jateamentos originaram superfícies menos rugosas, com grãos monoclinicos e tensão compressiva superficial, o que foi associado com o tamanho da partícula utilizada. Os autores salientam que o aumento da partícula abrasiva aumenta o dano no material e a transformação $t \rightarrow m$, sendo essas modificações fatores que afetam o processo de envelhecimento do material.

Al-Amleh et al.², em 2014, avaliaram a influência da espessura da porcelana de cobertura em molares em relação ao estresse residual após resfriamento rápido e lento. As grupos foram divididos em espessuras de 1, 2 e 3 mm; sendo que metade das amostras receberam resfriamento lento e o restante resfriamento rápido. Observou-se que no resfriamento rápido houve estresse compressivo enquanto que no lento houve estresse de tensão. O maior estresse residual foi observado na cúspide de 1 mm com resfriamento rápido, seguido da de 2 e 3 mm também resfriados rapidamente. Nenhuma diferença significativa foi encontrada nas diferentes espessuras para as amostras resfriadas lentamente. Segundo os autores, o modo de resfriamento e a espessura da porcelana possuem influências no estresse residual.

Fonseca et al.¹⁴ (2014) avaliaram o efeito do desgaste e do jateamento na resistência biaxial e na transformação de fases de uma zircônia e também se a queima da porcelana de cobertura inviabilizaria o tratamento térmico previsto pelo fabricante. Parte das amostras foram desgastadas com fresas diamantadas sob irrigação e receberam ou não tratamento térmico (1000°C por 30 min). Metade das amostras desgastadas foi submetida ao tratamento térmico antes da simulação de um ciclo de queima de porcelana de cobertura e a outra metade não. Posteriormente, as amostras não desgastadas sem nenhum tratamento térmico, as amostras desgastadas com tratamento térmico e as desgastadas sem tratamento térmico foram submetidas à simulação de queima da porcelana de cobertura. Posteriormente, todas as amostras foram submetidas ao jateamento, dando origem a outros três grupos (Al_2O_3 com 120 μm e Al_2O_3 modificado por sílica com 30 μm e com 110 μm). Os autores observaram que os três tipos de jateamento não

influenciaram na resistência biaxial dos grupos não tratados termicamente, porém influenciou no que foi tratado. No entanto, todos iniciaram transformação de fase, resultando em aumento de fase monoclínica nas amostras. O desgaste diminuiu a resistência das amostras sem promover transformação de fase, o tratamento térmico não alterou a resistência do grupo desgastado, porém diminuiu o módulo de Weibull. Os grupos jateados apresentaram maior quantidade de fase monoclínica, e os grupos desgastados e controle foram semelhantes em conteúdo. Os autores salientam que mesmo com irrigação o desgaste comprometeu a resistência da Y-TZP e que o jateamento influenciou na resistência da zircônia quando submetido a tratamento térmico. Concluíram ainda que o tratamento térmico previamente à aplicação da porcelana de cobertura é desnecessário, pois segundo eles, o ciclo de queima da porcelana de cobertura já atua como um tratamento térmico.

Pereira et al.³⁵ (2014) compararam os efeitos do desgaste na morfologia superficial, transformação de fases, resistência à flexão biaxial e módulo de Weibull da zircônia Lava, utilizando discos de diamante e fresas. Os grupos foram: sem tratamento, desgastados com fresas (25 μm e 181 μm) ou desgastados com discos diamantados (25 μm e 160 μm). Os desgastes com fresas foram realizados com peça de mão e contra ângulo com 170.000 rpm, enquanto que para os discos foi utilizado uma politriz, ambos com refrigeração. Análises da morfologia mostraram padrões diferentes entre desgaste com fresas e discos, independente da granulação. As amostras desgastadas com baixa granulação foram estatisticamente semelhantes entre si e com resistência à flexão maior que o controle (917,58 MPa). Para desgastes com alta granulação, as desgastadas com fresa apresentaram maiores valores de resistência à flexão (1136,32 MPa) do que as com discos (727,47 MPa). O Módulo de Weibull foi semelhante entre os grupos. Os autores destacaram que, de um ponto de vista metodológico, discos de diamante não deveriam ser empregados para simular a abrasão feita por fresas diamantadas.

Subaşı et al.⁴⁶ (2014) investigaram a influência de alguns procedimentos na superfície da zircônia e o efeito de queimas no conteúdo monoclínico e resistência à flexão e rugosidade da zircônia antes da cimentação. Barras de zircônia foram divididas em controle, desgaste com fresa (110 μm) e jateamento com Al_2O_3 (110 μm). Foram realizadas 2 ou 10 queimas (900°C – 1min) para mimetizar a aplicação

da porcelana de cobertura. Os autores observaram uma rugosidade aumentada e maior quantidade de fase monocínica nas amostras após os tratamentos. A resistência à flexão não foi afetada pelo desgaste ou jateamento nem pelas queimas, mas o módulo de Weibull das jateadas diminuiu após a décima queima. O autores destacam que as queimas podem ser feitas para reversão de fase, mas a probabilidade de fratura pode aumentar em superfícies rugosas após várias queimas.

Chavali et al.⁸ (2015) avaliaram o brilho, a rugosidade e a produção de calor em zircônia Y-TZP após testarem dois sistemas de polimento e três velocidades. Como controle utilizou-se um grupo sinterizado sem polimento e com glaze. Para os outros grupos, primeiramente as amostras foram desgastadas com fresa diamantada sob irrigação e depois polidas com dois sistemas diferentes (*ZR Polishing Kit* ou *CeraMaster Polishing Kit*). Cada kit foi testado nas velocidades de 5.000, 15.000 e 40.000 rpm. Os autores observaram que 15.000 rpm produziu maior brilho e menores valores de rugosidade. Nenhum sistema produziu temperaturas maiores que 41°C. Os dois sistemas foram capazes de deixar as amostras com brilho e rugosidade semelhante ou superior ao grupo controle. Como conclusão os autores afirmam que a velocidade de 15.000 rpm é uma velocidade ótima para polimento e que, seguindo-se os passos de cada fabricante é possível se obter bons valores de brilho e rugosidade.

Ainda em 2015, Güngör et al.¹⁸, avaliaram o efeito de tratamentos de superfície na resistência à flexão biaxial, transformação de fase e rugosidade média da zircônia bilaminada (Kavo e Noritake). Os grupos foram: controle, jateamento, desgaste e desgaste com jateamento. O jateamento foi realizado com partícula de Al_2O_3 (110 μm) e o desgaste com fresa diamantada (100 μm). Foi encontrada maior quantidade de fase monocínica e maiores rugosidades para ambos os materiais nos grupos desgaste e jateamento. Maior valor de resistência foi encontrado após jateamento para a marca Kavo, porém com menor valor de módulo de Weibull. Os autores frisam que os tratamentos de superfície afetam a transformação de fase, rugosidade superficial e a resistência à flexão dos materiais estudados.

Canneto et al.⁷ (2016) avaliaram danos superficiais e subsuperficiais em diferentes cerâmicas: 3Y-TZP (Lava), Al_2O_3 densa (In-Ceram AL), alumina infiltrada

de vidro (In-Ceram Alumina) e alumina-zircônia infiltrada de vidro (In-Ceram Zircônia) após desgaste com disco diamantado (75 μm , 54 μm e 18 μm) e estimaram a perda de resistência à flexão baseada nas trincas. O desgaste foi avaliado com MEV para a observação de lascamentos. O desgaste afetou todas as zircônias avaliadas sendo que para a 3Y-TZP observou-se lascamento na superfície com profundidade de 12,7 μm e perda de 12% na resistência à flexão, para a alumina densa lascamento com profundidade de 48,2 μm e 49% de perda de resistência, para a alumina infiltrada de vidro 62,4 μm e 38% de perda de resistência e para a alumina-zircônia infiltrada de vidro 56,8 μm com 34% de perda de resistência. As maiores alterações foram obtidas com os discos de 75 μm , já para desgastes de 18 μm não houve lascamento em nenhum grupo.

Ramos et al.⁴⁰ (2016) estudaram o efeito do desgaste na rugosidade, resistência à flexão, módulo de Weibull antes e após tratamento térmico. Sete grupos foram testados, sendo o controle e outros seis grupos desgastados com discos diamantados (200 μm , 160 μm e 25 μm) sendo que desses desgastados metade recebeu aquecimento por 2 h à 1200°C. Não foi observada correlação entre a rugosidade e a resistência à flexão. O módulo de Weibull não foi afetado pelo desgaste ou pelo aquecimento, mas a resistência característica foi maior depois do desgaste. Os dados de difratometria de raios X mostraram maior fase monoclinica após o desgaste e uma reversão de fase após o aquecimento. Após o aquecimento a maioria dos grupos apresentou maiores valores de resistência. Além disso, os autores destacam que quando a zircônia precisa ser ajustada, uma superfície mais lisa pode ser obtida empregando-se discos mais finos, porém um tratamento de aquecimento após o ajuste é indicado para a reversão da fase e diminuição da degradação do material.

3 PROPOSIÇÃO

Este estudo teve como objetivo avaliar a superfície da zircônia após desgaste com pedra diamantada com e sem irrigação com relação às fases cristalinas, composição química, morfologia superficial, rugosidade e molhabilidade e também determinar o tempo e a temperatura necessários para reversão de fase a fim de se determinar um protocolo de uso de um tratamento térmico regenerativo.

A hipótese nula é que o desgaste com pedra diamantada não provoca alterações na superfície da zircônia em relação à cristalografia, morfologia, rugosidade média e molhabilidade.

4 MATERIAL E MÉTODO

Composição dos grupos experimentais

A composição dos grupos experimentais está representada na Tabela 1.

Tabela 1- Nomenclatura adotada para os grupos experimentais

Grupo	Condição
PS	Zircônia pré-sinterizada
C	Zircônia sinterizada, não desgastada - controle
DS	Zircônia sinterizada, desgastada sem irrigação - desgaste a seco
DI	Zircônia sinterizada, desgastada com irrigação - desgaste sob irrigação

Fonte: Elaboração própria

Obtenção dos espécimes de zircônia

Blocos de zircônia Y-TZP (Lava™ Frame Zircônia, 3M ESPE AG, Seefeld, Alemanha) pré-sinterizados foram usinados em cortadeira metalográfica de alta precisão (ISOMET 1000, Buehler, Lake Bluff, Illinois, EUA) utilizando-se disco diamantado (Series 15LC Diamond, Buehler, Illinois, EUA) sob irrigação com água com o intuito de se obter espécimes pré-sinterizados com as configurações: 10mm X 10mm X 1,9mm para os grupos submetidos ao desgaste (DS e DI) e 10mm X 10mm X 1,5mm para o grupo controle (C).

Após o corte, os espécimes receberam acabamento com pontas de silicone (Exa-cerapol, Edenta, Labordental, Hauptstrasse, Suíça) para remoção de irregularidades das margens oriundas da usinagem. As margens foram biseladas, e as superfícies sequencialmente polidas com lixas de carbetto de silício #1200, #1500 e #2000 (401Q, 3M ESPE, Sumaré, SP, Brasil) com o intuito de padronizar a rugosidade média inicial das superfícies.

Os espécimes foram mensurados em paquímetro digital (500-144B, Mitutoyo Sul Americana, Suzano, SP, Brasil) e levados ao forno (Lava Furnace 200, Dekema Dental-Keramiköfen, Freilassing, Alemanha) para a sinterização durante 8 horas a 1500°C. As dimensões após a contração volumétrica de sinterização ($\approx 20\%$) foram iguais a: 8mm X 8mm X 1,2mm para C e 8mm X 8mm X 1,5mm para DS e DI.

Formas de desgaste da zircônia

Com auxílio de um aparelho padronizador de desgaste desenvolvido na Faculdade de Odontologia de Araraquara - UNESP (Figura 1) foram desgastados 0,3 mm de zircônia dos grupos DS e DI, variando-se o uso ou não de irrigação. Este aparelho é capaz de controlar a quantidade de desgaste e a velocidade de rotação (≈ 20.000 rpm)^{21,46}.

Uma única pedra diamantada cilíndrica (MasterCeram®, MCE 133 104, Eurodental Comercial Importadora Ltda, São Paulo, SP, Brasil) foi utilizada para o desgaste dos corpos de prova de um mesmo grupo. Durante o desgaste a pedra permaneceu com seu longo eixo paralelo ao longo eixo da amostra (Figura 1b). Desgastes controlados foram realizados uma vez que o equipamento estabilizou a amostra enquanto um cabeçote móvel automatizado movimentava o micro motor elétrico (Micro Motor Elétrico de Bancada para Prótese LB 100, Beltec, Araraquara, SP, Brasil). Para cada passada da pedra houve a retirada de 0,01 mm de zircônia. Para o grupo DI foram realizados desgastes sob irrigação com água destilada por meio de uma seringa tríplice (Figura 1c).

Figura 1- a) Máquina de desgaste, b) desgaste sem irrigação e pedra diamantada, c) desgaste com irrigação e pedra diamantada

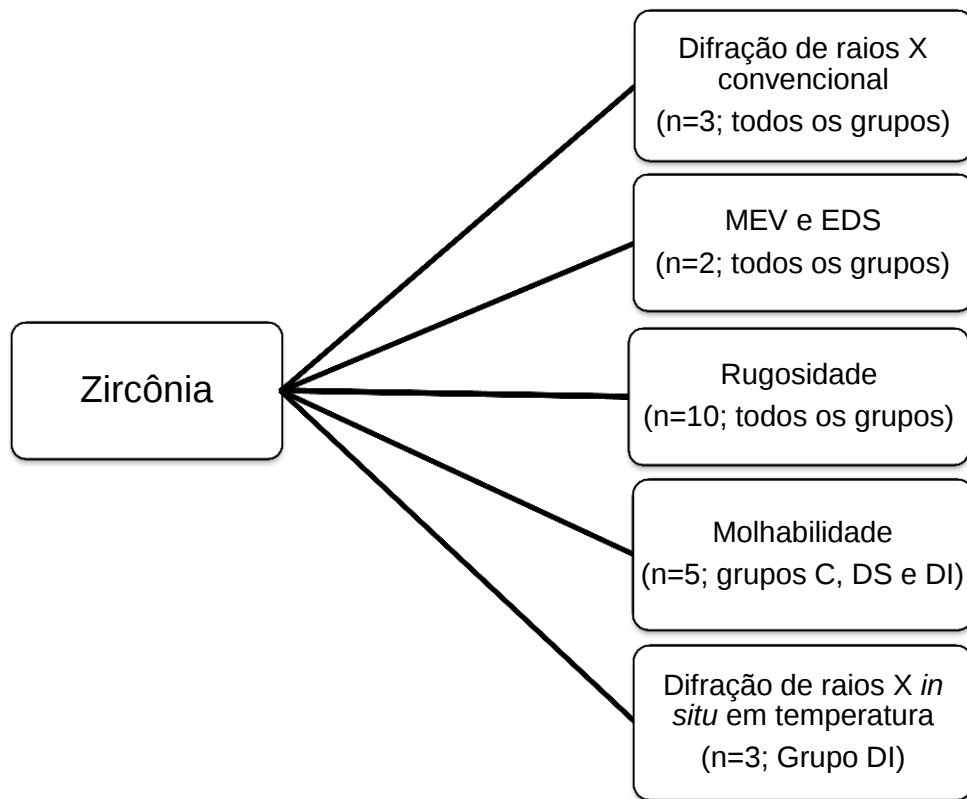


Fonte: Acervo pessoal

Propriedades de superfície

As técnicas realizadas para caracterização da superfície da zircônia com o tamanho da amostra (n) em cada grupo experimental estão especificadas na Figura 2.

Figura 2- Técnicas realizadas e número de corpos de prova utilizados segundo os grupos experimentais



Fonte: Elaboração própria

Difração de raios X convencional e in situ em temperatura

Com o intuito de identificar a estrutura cristalina realizou-se análise em difratômetro de raios-X (Bruker D8 Advance, Karlsruhe, Alemanha), utilizando-se ânodo de Cobre $\lambda K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$ e $K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_1} = 0,5$, com varredura entre 20° e 80° , passo angular de $0,02^\circ$ e 3 segundos de varredura contínua. As fases monoclinica e tetragonal foram identificadas segundo as estruturas cristalinas descritas por Gualtieri et al.¹⁶ e Bondars et al.⁵ Para a execução da difração de raios X in situ em temperatura utilizaram-se os mesmos parâmetros anteriormente descritos em difratômetro de raios X com câmara de aquecimento acoplada. A taxa de aquecimento adotada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os difratogramas foram medidos em 0,5

segundos no modo contínuo nas temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900°C. O tempo total das medidas foram aproximadamente 4 horas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Energia Dispersiva de raios X (EDS)

Para caracterização morfológica e química qualitativa da superfície, as amostras receberam recobrimento com carbono e foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (Inspect F50, FEI, Achtseweg Noord 5, Eindhoven, Holanda) associado com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

Rugosidade média (Ra)

A rugosidade média (Ra) foi mensurada em rugosímetro (Mitutoyo SJ 400, Mitutoyo Corporation, Yokohama, Kanagawa, Japão) com precisão de leitura de 0,01 μm , comprimento de leitura de 2,5 mm, velocidade da ponta ativa de 0,5 mm/s, e raio da ponta ativa de 5 μm . Três medidas foram realizadas em cada corpo de prova para obtenção de uma média final. Para os grupos desgastados as leituras foram feitas no sentido perpendicular ao desgaste.

Molhabilidade

A molhabilidade das amostras foi determinada por meio da mensuração do ângulo de contato estático com água destilada pelo método da gota séssil em goniômetro automático (Dataphysics, OCA20, Filderstadt, Baden-Württemberg, Alemanha)³⁹.

A leitura foi realizada em temperatura controlada (20°C) após o tempo de acomodação (20 s) da gota de água destilada (15 μL)³⁹. A média do ângulo de contato foi calculada a partir de três leituras realizadas na superfície de cada amostra. Antes de cada leitura as amostras permaneceram em dissecador por 7 dias.

Tratamento térmico regenerativo

As amostras com maior conteúdo monoclinico identificado pelo DRX (Grupo DI) foram submetidas a tratamento térmico regenerativo em forno convencional para cerâmica (AluminiPress, EDG Equipamentos e Controles Ltda, São Carlos, SP, Brasil), adotando-se tempos e temperaturas compatíveis com os resultados de DRX in situ, que foram 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, com tempos de 30 ou 60 minutos para cada temperatura. Mesmo a análise em DRX in situ ter indicado transformação total de fase antes de 900°C, optou-se também por realizar a queima a 1000°C por 30 minutos devido à presença de trabalhos na literatura^{11,13} que usaram essa temperatura e tempo. Após o tratamento as amostras foram removidas do forno e resfriadas em bancada até a temperatura ambiente. A estrutura cristalina após tratamento térmico regenerativo foi avaliada em DRX convencional.

Análise dos resultados

Os resultados de MEV e EDS foram submetidos à análise descritiva. Os dados de DRX convencional e DRX in situ foram analisados pelo método de Rietveld. A rugosidade média (R_a), o ângulo de contato e a quantidade de fases monoclinica e tetragonal tiveram a normalidade conferida pelo teste de Shapiro-Wilk ($\alpha=0,05$). A comparação entre grupos referente à quantidade de fases e às médias de ângulo de contato foram realizadas por meio do teste ANOVA *one way* seguido de Tukey ($\alpha=0,05$). As médias de R_a foram submetidas ao teste de Kruskal-Wallis seguido de Dunn ($\alpha=0,05$).

5 RESULTADO

Difração de raios X convencional (DRX convencional)

A quantificação da estrutura cristalina das amostras, referentes às análises por DRX são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Percentuais de fases monoclinica e tetragonal da Y-TZP

Grupo	Monoclínica	Tetragonal
PS	$8,5 \pm 0,2^d$	$91,5 \pm 0,2^a$
C	$0,0 \pm 0,0^a$	$100,0 \pm 0,0^d$
DS	$3,6 \pm 0,3^b$	$96,4 \pm 0,3^c$
DI	$5,6 \pm 0,3^c$	$94,4 \pm 0,3^b$

Letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística significativa entre as linhas ($p < 0,01$)

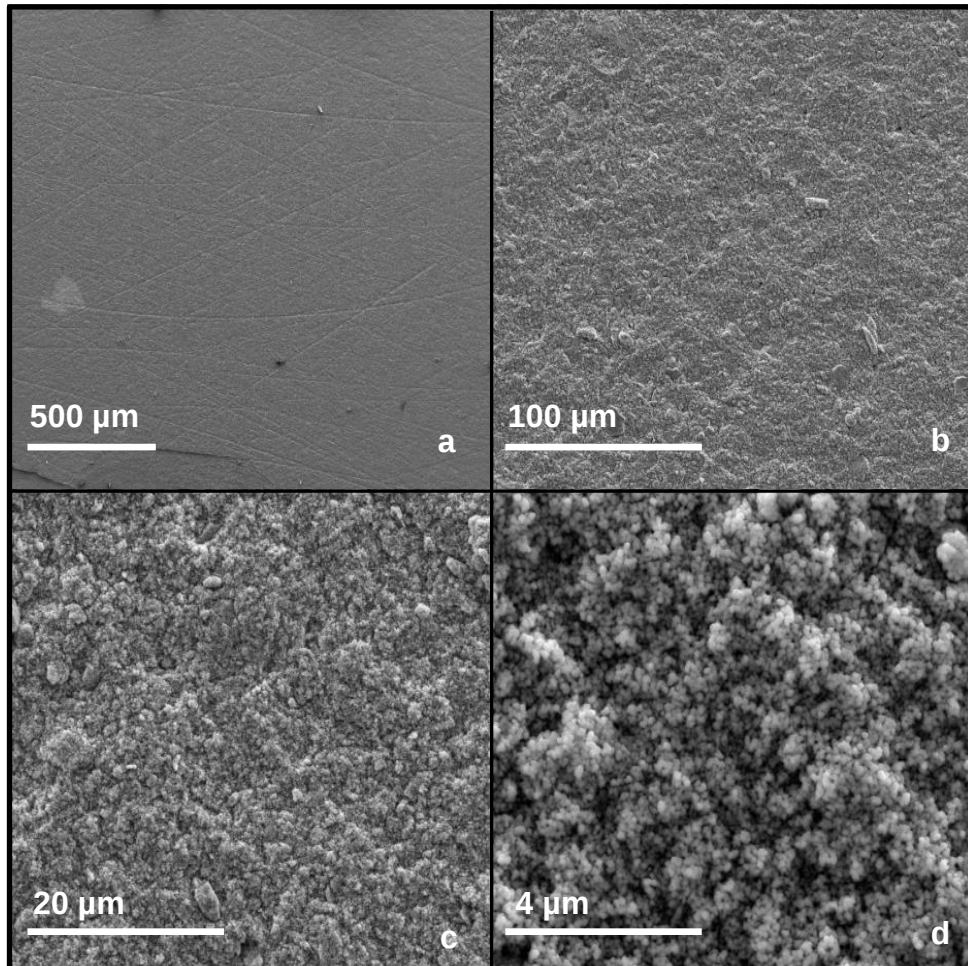
Fonte: Elaboração própria

Como pode ser observado na Tabela 2, a sinterização eliminou a fase monoclinica. O grupo desgastado com irrigação com água destilada (DI) apresentou maior transformação de fase ($t \rightarrow m$) do que quando o desgaste foi realizado sem irrigação (DS). Desta forma, amostras do grupo DI, por possuírem mais quantidade de fase monoclinica, foram utilizadas para a execução do DRX in situ.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Energia Dispersiva de raios X (EDS)

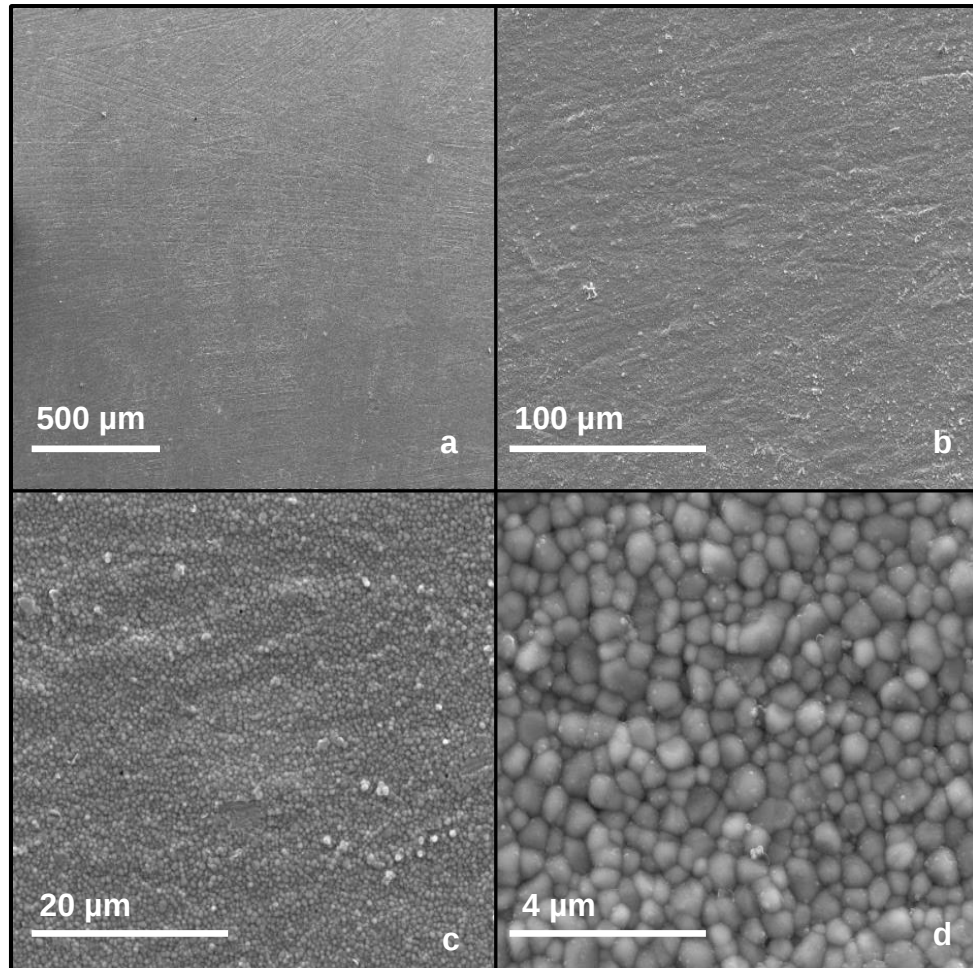
As imagens da superfície dos corpos de prova de zircônia obtidas em MEV estão apresentadas nas Figuras 3, 4, 5, 6 e 7.

Figura 3- Morfologia da superfície da zircônia pré-sinterizada em diferentes aumentos. (a) 100x, (b) 500x, (c) 3.000x e (d) 15.000x.



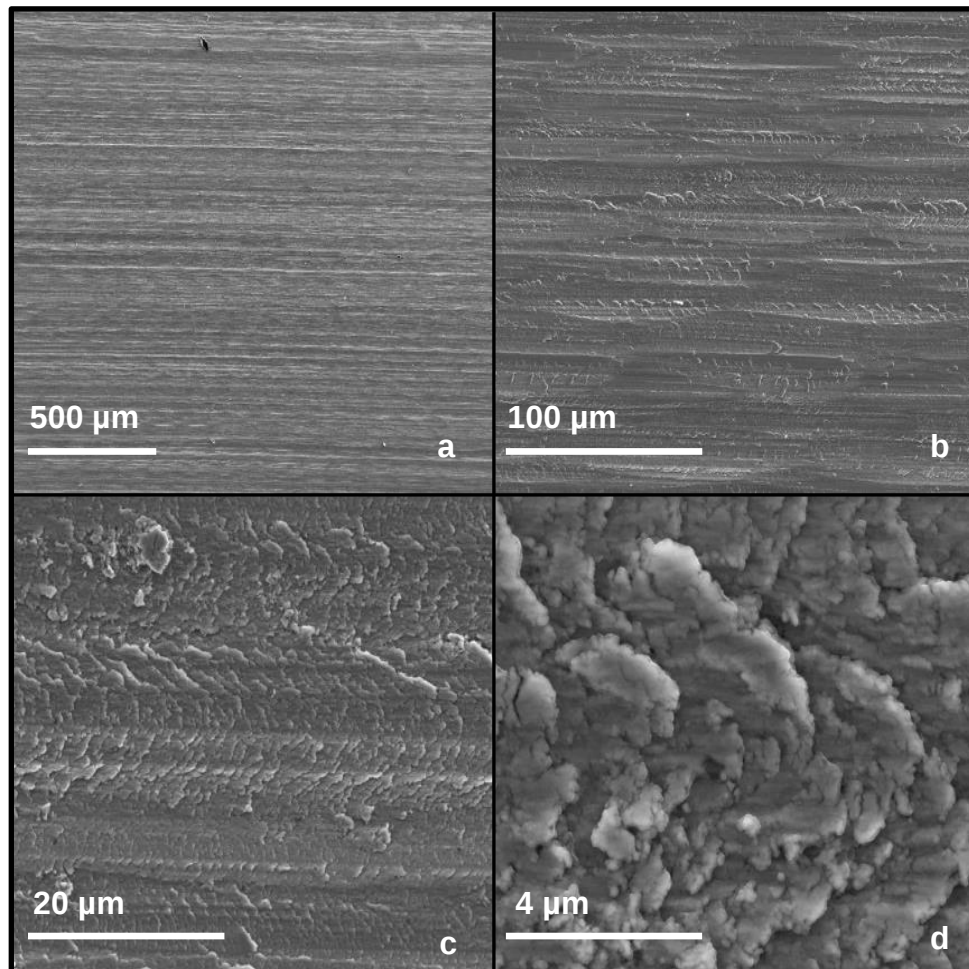
Fonte: Acervo pessoal

Figura 4- Morfologia da superfície da zircônia sinterizada sem desgaste (C) em diferentes aumentos. (a) 100x, (b) 500x, (c) 3.000x e (d) 15.000x



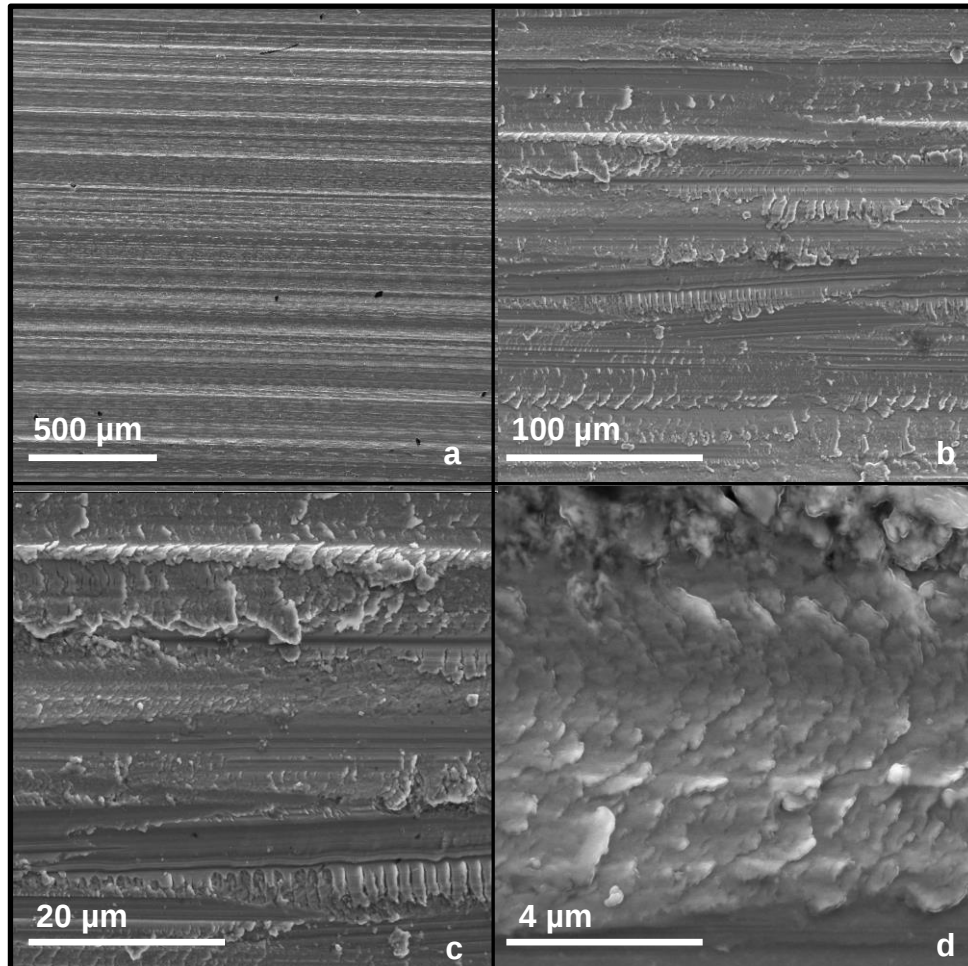
Fonte: Acervo pessoal

Figura 5- Morfologia da superfície da zircônia sinterizada e desgastada sem irrigação (DS) em diferentes aumentos. (a) 100x, (b) 500x, (c) 3.000x e (d) 15.000x



Fonte: Acervo pessoal

Figura 6- Morfologia da superfície da zircônia sinterizada e desgastada com irrigação (DI) em diferentes aumentos. (a) 100x, (b) 500x, (c) 3.000x e (d) 15.000x

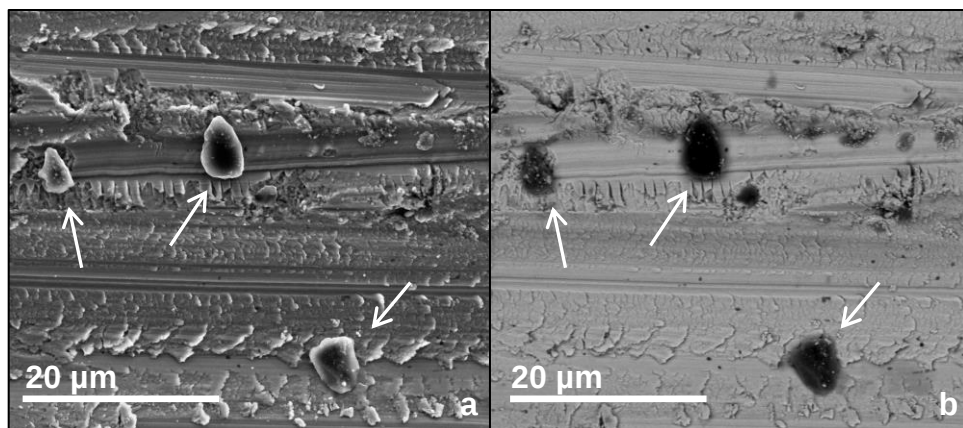


Fonte: Acervo pessoal

Com base na análise da morfologia da superfície das amostras de zircônia (Figuras 3 a 6), observou-se grande crescimento e acomodação dos grãos, havendo o preenchimento dos espaços vazios nas amostras após a sinterização (Figura 4). No grupo DS (Figura 5) verificou-se que o desgaste promoveu riscos longitudinais paralelos ao sentido de movimentação da pedra diamantada e a presença de uma estrutura irregular em lascas, sem a evidenciação de grãos. No grupo DI (Figura 6) observaram-se padrões de desgaste semelhantes aos observados na Figura 5, porém com profundidade de vales maiores, inferindo que a lubrificação da ponta

diamantada promoveu maior desgaste, além de provocar perda de grãos da pedra diamantada (Figura 7).

Figura 7- Morfologia da superfície do grupo DI. (a) MEV executado no método convencional, (b) MEV executado no modo BSE (Back Scattered Electrons). As setas apontam para estruturas compatíveis com parte oriunda da pedra diamantada. Aumento de 3.000x.



Fonte: Acervo pessoal

Os resultados referentes às análises por energia dispersiva de raios X estão representados na Tabela 3. Nenhuma diferença foi encontrada na composição química qualitativa dos grupos experimentais, demonstrando que o desgaste não influencia nessa composição.

Tabela 3- Porcentagens em peso e em mol de Y_2O_3 e ZrO_2

Grupo	Elemento	Peso%	Mol%
PS	Y_2O_3	6,67	3,75
	ZrO_2	93,33	96,26
C	Y_2O_3	6,70	3,77
	ZrO_2	93,30	96,23
DS	Y_2O_3	6,79	3,82
	ZrO_2	93,21	96,18
DI	Y_2O_3	6,27	3,52
	ZrO_2	93,73	96,48

Fonte: Elaboração própria

Rugosidade média (Ra)

A Tabela 4 apresenta os valores de rugosidade média (Ra) dos corpos de prova de zircônia de todos os grupos experimentais.

Tabela 4- Medianas e desvios padrão de Ra (μm) dos corpos de prova de acordo com os grupos experimentais

Grupo	Ra
PS	$0,15 \pm 0,02^a$
C	$0,14 \pm 0,02^a$
DS	$1,44 \pm 0,13^b$
DI	$3,24 \pm 0,75^c$

Letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística, $p < 0,01$.

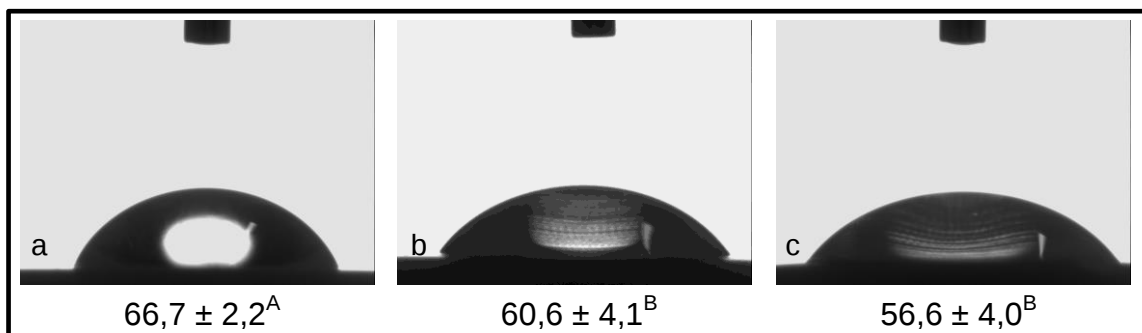
Fonte: Elaboração própria

O desgaste, com ou sem irrigação, aumenta a rugosidade de superfície, corroborando com as morfologias apresentadas nas Figuras 4, 5 e 6.

Molhabilidade superficial

As imagens, médias e desvios padrão do ângulo de contato dos corpos de prova estão apresentados na Figura 8. Foram encontradas diferenças significantes, ou seja, aumento de molhabilidade, após o desgaste.

Figura 8- Espalhamento da gota de água destilada acompanhado com as médias e desvios padrão dos ângulos de contato. (a) grupo C, (b) grupo DS e (c) grupo DI

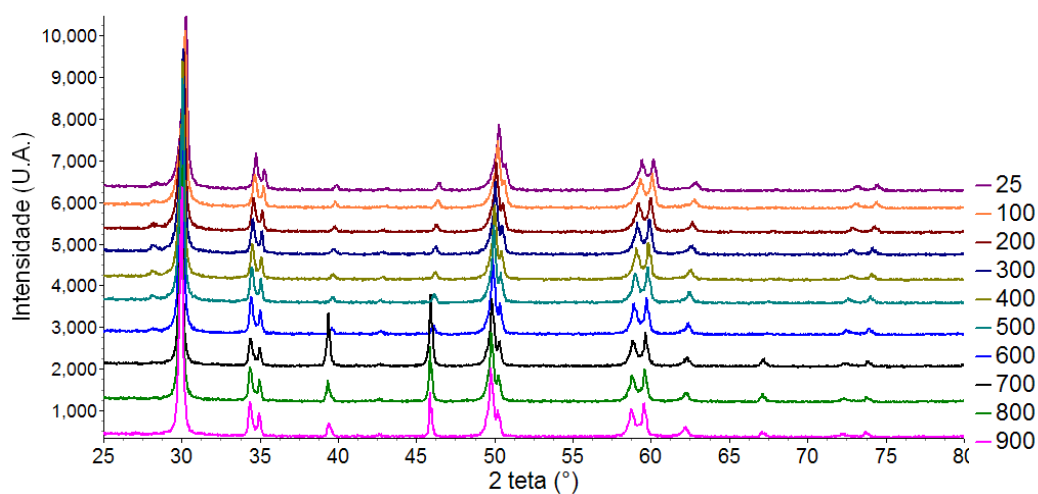


Letras sobrescritas diferentes indicam diferença estatística, $p < 0,01$.

Fonte: Acervo pessoal

DRX in situ em temperatura

A Figura 9 e a Tabela 5 mostram a presença de fases tetragonal e monocínica identificadas durante o DRX in situ em temperatura, destacando-se ausência de fase monocínica (reversão $m \rightarrow t$) a partir de 700°C .

Figura 9- Difratoograma *in situ* em temperatura do grupo DI

Fonte: Elaboração própria

Tabela 5- Porcentagem de fases tetragonal e monoclinica em função da temperatura de aquecimento obtidas em DRX *in situ*

Temperatura (°C)	Tetragonal (%)	Monoclínica (%)
25	94,6 ± 0,3	5,4 ± 0,3
100	95,2 ± 1,7	4,8 ± 1,7
200	91,6 ± 4,0	8,4 ± 4,0
300	92,1 ± 2,4	7,9 ± 2,4
400	91,6 ± 2,0	8,4 ± 2,0
500	94,4 ± 1,5	5,6 ± 1,5
600	96,0 ± 0,4	4,0 ± 0,4
700	100,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
800	100,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
900	100,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0

Fonte: Elaboração própria

Com base nos resultados apresentados acima, realizou-se o tratamento térmico regenerativo com variações de temperatura e tempo. Para tanto, corpos de prova foram aquecidos a 700°C, 800°C, 900°C ou 1000°C, durante 30 e 60 minutos. O DRX in situ chegou apenas à temperatura de 900°C, porém optou-se também por realizar queimas em temperatura de 1000°C, devido à trabalhos prévios que utilizaram essa temperatura e tempo. Os resultados referentes à quantificação de fases destas amostras encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6- Porcentagem de fases monoclinica (m) e tetragonal (t) em função da temperatura e tempo (em minutos) de aquecimento referentes ao tratamento térmico regenerativo

Temperatura	Tempo (min)	Conteúdo	
		Monoclínico	Tetragonal
700°C	30	1,7	98,3
	60	0,8	99,2
800°C	30	1,0	99,0
	60	0,0	100,0
900°C	30	0,5	99,5
	60	0,0	100,0
1000°C	30	0,0	100,0
	60	0,0	100,0

Fonte: Elaboração própria

6 DISCUSSÃO

Embora as infraestruturas de zircônia sejam obtidas pelo sistema CAD/CAM, a realização de desgastes, seja pelo dentista ou pelo laboratório, ainda é necessária^{7,40}. Enquanto a maioria dos estudos avaliam os efeitos de desgastes com fresas diamantadas^{1,18,35}, há outras opções como por exemplo, o uso de pedras diamantadas em baixa rotação, que devem ser avaliadas no que diz respeito à possibilidade de alterações na superfície da zircônia.

Assim, este estudo avaliou a superfície da zircônia após desgaste com pedra diamantada com ou sem irrigação em relação às fases cristalinas, morfologia de superfície, composição química, rugosidade média e molhabilidade. Além disso, determinar a temperatura e o tempo necessários para a reversão de fase ($m \rightarrow t$) a fim de propor parâmetros para determinar um protocolo para um tratamento térmico regenerativo. A hipótese nula foi negada visto que segundo os resultados obtidos, após o desgaste, alterações significativas de cristalografia, morfologia, rugosidade média e molhabilidade foram observadas.

Fatores como granulação, tempo de desgaste, pressão exercida, eficiência da ferramenta de corte, calor gerado no momento do desgaste, podem causar diferentes alterações no material^{1,18,24,35,40}, as quais estão geralmente associadas com a transformação de fase ($t \rightarrow m$) e suas consequências.

A transformação de fase $t \rightarrow m$ ocorre concomitantemente a um processo de tenacificação onde grãos tetragonais modificam sua geometria espacial, aumentando seu tamanho e tornando-se monoclinicos, geralmente devido à energia gerada durante o procedimento de desgaste, jateamento e/ou tratamento químico^{18,22,46}. Essa transformação pode aumentar a resistência à flexão do material,⁴⁰ porém pode causar perda da capacidade do material de impedir as trincas em seu interior^{21,37}, favorecer a degradação em longo prazo, além da possibilidade de comprometer a adesão da porcelana de cobertura^{2,13,22,35,42}.

Como visto na Tabela 2, o desgaste com pedra diamantada com (DI) ou sem irrigação (DS) promoveu transformação de fase ($t \rightarrow m$) na superfície das amostras, havendo uma maior transformação no grupo DI. Apesar da ausência de estudos que avaliem o efeito do desgaste com pedra diamantada sobre as fases cristalinas da

zircônia, tais resultados estão de acordo com relatos de outros autores que afirmam que o desgaste promove um aumento de fase monoclinica^{18,22,40,46} quando se utiliza fresa diamantada. Sugerindo, desta forma, que o desgaste com pedra diamantada em baixa rotação promove mudanças cristalográficas semelhantes ao desgaste realizado com fresa diamantada em alta rotação.

As diferenças encontradas em relação à quantidade de transformação mensurada nos grupos DS e DI podem ser atribuídas ao poder de corte da pedra diamantada nestas diferentes situações, uma vez que a severidade do desgaste está diretamente relacionada à quantidade de transformação $t \rightarrow m$ ^{48,17}. Foi observado durante o desgaste com irrigação que a água atuou como um agente de limpeza, retirando o pó da pedra, aumentando sua capacidade de corte e por consequência, propiciando um desgaste mais severo. Segundo Wang et al.⁴⁹ (2010) a irrigação aumenta a função do desgaste, tornando o instrumento de corte mais eficiente. Por outro lado, a ausência de lubrificação da pedra durante o desgaste (Grupo DS) contribui para a impregnação do pó da zircônia na ferramenta, fenômeno descrito como empastamento na área de engenharia⁶.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram o efeito do desgaste na superfície do material. Pode ser observado para os grupos DS e DI que o desgaste promoveu riscos paralelos no sentido longitudinal do movimento da pedra diamantada e a presença de uma estrutura irregular sem evidenciação dos grãos (Figuras 5 e 6). No grupo desgastado com irrigação foram observados vales mais profundos (Figura 6) e estruturas compatíveis com parte da pedra diamantada (Figura 7). A técnica *Back Scattered Electrons (BSE)* mostrou grande diferença de coloração entre as partículas que se assemelhavam à estrutura do carbono, principal componente da pedra, e eram diferentes da superfície da zircônia (mais clara). Além disso, as estruturas tinham tamanhos compatíveis com os vales causados pelo desgaste, demonstrando que o material da pedra diamantada fora depositado sobre a superfície durante o desgaste.

Com relação à rugosidade, maiores valores foram mensurados nas superfícies desgastadas sob irrigação. Tais resultados corroboram com as micrografias, demonstrando a influencia dos vales mais profundos e da deposição de partículas provenientes da pedra diamantada sobre esta propriedade. O desgaste

sem irrigação originou uma superfície menos irregular e com menor transformação de fase devido ao polimento propiciado pela ferramenta de corte, tal como descrito anteriormente. A função de polimento da ferramenta utilizada no presente estudo foi estudada por Chavali et al.⁸ (2015) que observaram uma boa função de polimento da pedra à uma rotação de aproximadamente 15.000 rpm sem irrigação.

O desgaste promoveu um aumento da molhabilidade das amostras (Figura 8) ($p < 0,05$), no entanto não houve diferença no espalhamento da gota em função da irrigação, diferentemente do que aconteceu com a rugosidade média das amostras, ou seja, a diferença de Ra entre os grupos DS e DI não foi suficiente para modificar o padrão do molhamento na zircônia. A diferença entre as medianas de rugosidade dos grupos DS e DI foi de aproximadamente 1,8 μm , enquanto que entre o grupo C e DS foi de 1,3 μm . Essa não diferença de molhamento entre os grupos desgastados, mesmo com uma maior alteração de rugosidade, pode estar relacionada ao padrão superficial e não somente ao valor numérico de Ra. Entre os grupos desgastados, mesmo com um maior valor de Ra, a mudança de padrão superficial foi menor do que a mudança observada entre os grupos desgastados e o controle.

Segundo Noro et al.³⁴ (2012) além da morfologia superficial, a físico-química do material também interfere na molhabilidade; portanto, além do padrão de rugosidade, a contaminação da superfície das amostras do grupo DI por partes pertencentes à pedra diamantada (Figura 7) e possivelmente pela presença de hidrocarbonetos naturais presentes na atmosfera⁴¹ pode ter feito com que o espalhamento da gota fosse semelhante entre os grupos DS e DI. Mesmo com , foi a limpeza em ultrassom, estes compostos podem ter ficado impregnados nos vales mais profundos observados em DI. É observado que compostos químicos constituídos de carbono diminuem a molhabilidade da superfície da Y-TZP^{34,41}.

Como já mencionado, grãos monoclinicos podem aumentar a degradação da zircônia em longo prazo. Têm sido sugerido por alguns fabricantes e pesquisadores procedimentos capazes de induzirem uma transformação reversa ($m \rightarrow t$). Tal transformação tornaria a zircônia mais estável do ponto de vista cristalográfico, contribuindo para a resolução dos problemas já mencionados, como a degradação da zircônia, delaminação e lascamento da porcelana de cobertura^{11,21,40}.

Já é antiga a sugestão de um tratamento térmico após o procedimento de desgaste, Denry e Hollaway¹¹(2006) obtiveram reversão total de fase $m \rightarrow t$ após um aquecimento usando temperatura de 1000°C por 1 h. No entanto, várias sugestões de temperaturas entre 500°C e 1200°C e tempos entre 15 min e 1 h^{11,13,14,17,26} estão presentes na literatura.

No presente estudo, utilizando um método in situ foi possível observar a faixa exata de transformação de fase após o procedimento de desgaste (Figura 9 e Tabela 5). Foi observado que nos espécimes do grupo com irrigação, que possuíam maior conteúdo monoclinico, a transformação reversa ($m \rightarrow t$) ocorria completamente a partir de 700°C, sugerindo uma temperatura nesta faixa para o tratamento térmico.

Assim, a temperatura de 700°C serviu de guia para estudo de um protocolo de tratamento térmico. Quando o tratamento foi realizado em uma temperatura de 700°C, tanto em 30 como em 60 minutos, observou-se que a fase monoclinica, eliminada quando da mensuração in situ, permaneceu na superfície das amostras. Isso pode ser explicado pelo tempo de permanência da amostra em altas temperaturas durante o DRX in situ, a amostra permaneceu no equipamento durante quatro horas até atingir temperatura de 700°C. Tempos maiores que 1 h seriam inviáveis para a elaboração por parte do protético. A reversão total de fase monoclinica foi obtida a partir da temperatura de 800°C por um tempo de 1 h; valores menores do que presentes na literatura. Para 900°C a reversão total foi observada em 1 h, corroborando com o estudo de Kosmac et al.²⁶ (2000) que sugere um tratamento por 1 h em 900°C. Essa faixa de temperatura é inferior a proposta por Denry e Hollaway¹¹(2006) e Fischer et al.¹³ (2008) de 1000°C por 15 minutos. Para Denry e Hollaway¹¹ (2006), temperaturas abaixo de 1000°C não seriam capazes de reverter fase, enquanto que para Fischer et al.¹³ (2008), temperatura de 1000°C poderia transformar fases mas não seria capaz de fechar microtrincas na superfície do material, o autor inferiu isso devido ao baixo valor de adesão com a porcelana de cobertura observado em seu estudo, devido à isso o autor sugere novos estudos na área.

Segundo o fabricante*, a pedra diamantada utilizada na pesquisa é para utilização sem irrigação, porém testou-se o desgaste com irrigação para tentar promover um procedimento menos agressivo, assim como proposto por estudos que afirmam que desgastes com refrigeração causam menos defeitos superficiais, além de promover uma camada compressiva superficial adequada na zircônia^{26,48}. Porém, devido aos achados deste estudo, desgastar com água tornou-se mais prejudicial para a zircônia, sendo a MasterCeram indicada para desgastes sem irrigação com aproximadamente 20.000 rpm. Além disso, do ponto de vista cristalográfico, torna-se oportuno realizar tratamentos térmicos regenerativos de 800°C, 900°C por 60 minutos ou 1000°C por 30 minutos.

* Informação fornecida pelo fabricante. G & Z Instruments Katalog Labor. MasterCeram diamond grinders. Dia Schleifer. Alemanha. 2013. Disponível em: <http://www.g-z-i.at/files/GZ-Instrumente-Katalog-Labor.pdf>

7 CONCLUSÃO

O desgaste da zircônia deve ser feito com pedra diamantada sem irrigação por causar menores alterações superficiais quando comparado ao desgaste com irrigação. Efetuar tratamentos térmicos de 800°C e 900°C por 1h ou 1000°C por 30 minutos após desgaste são eficientes para reversão total de fase *m-t*.

REFERÊNCIAS*

1. Aboushelib MN, Wang H. Effect of surface treatment on flexural strength of zirconia bars. *J Prosthet Dent*. 2010; 104(2): 98-104.
2. Al-Amleh B, Neil Waddell J, Lyons K, Swain MV. Influence of veneering porcelain thickness and cooling rate on residual stresses in zirconia molar crowns. *Dent Mater*. 2014; 30(3): 271-80.
3. Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza RO. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2013; 101(8):1387-92.
4. Anusavice KJ. Standardizing failure, success, and survival decisions in clinical studies of ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. *Dent Mater*. 2012; 28(1): 102-11.
5. Bondars B, Heidemane G, Grabis J. Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia. *J Mater Sci*. 1995; 30(6): 1621-5.
6. Cameron A, Bauer R, Warkentin A. An investigation of the effects of wheel cleaning parameters in creep-feed grinding. *Int J Mach Tool Manu*. 2010; 50(1) :126-30.
7. Canneto JJ, Cattani-Lorente M, Durual S, Wiskott AH, Scherrer SS. Grinding damage assessment on four high-strength ceramics. *Dent Mater*. 2016; 32(2): 171-82.
8. Chavali R, Lin CP, Lawson NC. Evaluation of different polishing systems and speeds for dental zirconia. *J Prosthodont*. 2015 Nov 30. [Epub ahead of print].
9. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006; 27(4):535-43.

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

10. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res*. 1989; 23(1): 45-61.
11. Denry IL, Holloway JA. Microstructural and crystallographic surface changes after grinding zirconia-based dental ceramics. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2006; 76(2): 440-8.
12. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*. 2008; 24(3): 299-307.
13. Fischer J, Grohmann P, Stawarczyk B. Effect of zirconia surface treatments on the shear strength of zirconia/veneering ceramic composites. *Dent Mater J*. 2008; 27(3): 448–54.
14. Fonseca RG, Abi-Rached Fde O, da Silva FS, Henriques BA, Pinelli LA. Effect of surface and heat treatments on the biaxial flexural strength and phase transformation of a Y-TZP ceramic. *J Adhes Dent*. 2014; 16(5):451-8.
15. Garvie RC, Nicholson PS. Structure and thermomechanical properties of partially stabilized zirconia in Cao-Zro₂ system. *J Am Ceram Soc*. 1972; 55: 152-7.
16. Gualtieri A, Norby P, Hanson J, Hriljac. Rietveld refinement using synchrotron X-ray powder diffraction data collected in transmission geometry using an imaging-plate detector: application to standard m-ZrO₂. *J Appl Cryst*. 1996; 29(6): 707-13.
17. Guazzato M, Quach L, Albakry M, Swain MV. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. *J Dent*. 2005; 33(1): 9-18
18. Güngör BM, Yılmaz H, Karakoca SN, Turhan BB, Aydın C. Effect of surface treatments on the biaxial flexural strength, phase transformation, and surface roughness of bilayered porcelain/zirconia dental ceramics. *J Prosthet Dent*. 2015; 113(6): 585-95.

19. Hayashi K, Matsuguchi N, Uenoyama K, Sugioka Y. Reevaluation of the biocompatibility of bioinert ceramics in vivo. *Biomaterials*. 1992; 13(4): 195-200.
20. Helmer JO, Driskell TD. Research on bioceramics. Symposium on use of ceramics as surgical implants. South Carolina: Clemson University; 1969.
21. Işeri U, Ozkurt Z, Kazazoğlu E, Küçükoğlu D. Influence of grinding procedures on the flexural strength of zirconia ceramics. *Braz Dent J*. 2010; 21(6): 528-32.
22. Karakoca S, Yilmaz H. Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2009; 91(2): 930-7.
23. Kawai Y, Uo M, Wang YM, Kono S, Ohnuki S, Watari F. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation. *Dent Mater J*. 2011; 30(3): 286-92.
24. Kim JW, Covel NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y. Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM zirconia. *J Dent Res*. 2010; 89(1): 91-5.
25. Komine F, Fushiki R, Koizuka M, Taguchi K, Kamio S, Matsumura H. Effect of surface treatment on bond strength between an indirect composite material and a zirconia framework. *J Oral Sci*. 2012; 54(1): 39–46.
26. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res*. 2000; 53(4): 304-13.
27. Larsson C, Wennerberg A. The clinical succes of zirconia-based crowns: a systematic review. *Int J Prosthodont*. 2014; 27(1): 33-43.
28. Lee MH, Ohi KS, Kim YK, Yim HB, Lee DY, Oh NS. Base-coated zirconia brackets for orthodontics. *Key Eng Mater*. 2007; 330-2(19): 1421-4.

29. Lee TH, Lee SH, Her SB, Chang WG, Lim BS. Effects of surface treatments on the susceptibilities of low temperature degradation by autoclaving in zirconia. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2012;100(5):1334-43.
30. Liu D, Matinlinna JP, Tsoi JK, Pow EH, Miyazaki T, Shibata Y, et al. A new modified laser pretreatment for porcelain zirconia bonding. *Dent Mat.* 2013; 29(5): 559–65.
31. Monaco C, Tucci A, Esposito L, Scotti R. Microstructural changes produced by abrading Y-TZP in presintered and sintered conditions. *J Dent.* 2013; 41(2): 121-6.
32. Mosharraf R, Rismanchian M, Savabi O, Ashtiani AH. Influence of surface modification techniques on shear bond strength between different zirconia cores and veneering ceramics. *J Adv Prosthodont.* 2011; 3(4): 221-8.
33. Nakamura K, Kanno T, Milleding P, Ortengren U. Zirconia as a dental implant abutment material: a systematic review. *Int J Prosthodont.* 2010; 23(4): 299-309.
34. Noro A, Kaneko M, Murata I, Yoshinari M. Influence of surface topography and surface physicochemistry on wettability of zirconia (tetragonal zirconia polycrystal). *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2013; 101(2):355-63.
35. Pereira GK, Amaral M, Simoneti R, Rocha GC, Cesar PF, Valandro LF. Effect of grinding with diamond-disc and -bur on the mechanical behavior of a Y-TZP ceramic. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2014; 37: 133-40.
36. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999; 20(1): 1-25.
37. Preis V, Behr M, Hahnel S, Handel G, Rosentritt M. In vitro failure and fracture resistance of veneered and full-contour zirconia restorations. *J Dent.* 2012; 40(11): 921-8.

38. Qeblawi DM, Munoz CA, Brewer JD, Monaco EA. The effect of zirconia surface treatment on flexural strength and shear bond strength to a resin cement. *J Prosthet Dent.* 2010; 103(4): 210-20.
39. Queiroz JR, Benetti P, Massi M, Junior LN, Della Bona A. Effect of multiple firing and silica deposition on the zirconia-porcelain interfacial bond strength. *Dent Mater.* 2012; 28(7):763-8.
40. Ramos GF, Pereira GK, Amaral M, Valandro LF, Bottino MA. Effect of grinding and heat treatment on the mechanical behavior of zirconia ceramic. *Braz Oral Res.* 2016;30(1): 1-8.
41. Rupp F, Scheideler L, Olshanska N, de Wild M, Wieland M, Geis-Gerstorfer J. Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. *J Biomed Mater Res.* 2006; 76(2):323–34
42. Sailer I, Pjetursson BE, Zwahlen M, Hämmerle CH. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part II: Fixed dental prostheses. *Clin Oral Implants Res.* 2007; 18(3): 86-96.
43. Sax C, Hämmerle CH, Sailer I. 10-year clinical outcomes of fixed dental prostheses with zirconia frameworks. *Int J Comput Dent.* 2011;14(3):183-202.
44. Sonza QN, Della Bona A, Borba M. Effect of the infrastructure material on the failure behavior of prosthetic crowns. *Dent Mater.* 2014; 30(5): 578-85
45. Studart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ. In vitro lifetime of dental ceramics under cyclic loading in water. *Biomaterials.* 2007; 28(17): 2695-705
46. Subaşı MG, Demir N, Kara Ö, Ozturk AN, Özel F. Mechanical properties of zirconia after different surface treatments and repeated firings. *J Adv Prosthodont.* 2014; 6(6):462-7.

47. Taira M, Nomura Y, Wakasa K, Yamaki M, Matsui A. Studies on fracture-toughness of dental ceramics. *J Oral Rehabil.* 1990; 17(6): 551-63.
48. Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur J Esthet Dent.* 2009; 4(2): 130-51.
49. Wang Z, Willet P, Deaguiar PR, Webster J. Neural network detection of grinding burn from acoustic Emission. *Int J Mach Tool Manu.* 2001; 41 (2): 283-309.

Autorizo a reprodução deste trabalho

(Direitos de publicação reservado ao autor)

Araraquara, 07 de abril de 2016

LUCAS MIGUEL CANDIDO