

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

# **REGINA FURBINO VILLEFORT ROCHA**

EFEITO DE DUAS TÉCNICAS DE GRADAÇÃO DA ZIRCÔNIA NO LIMITE DE FADIGA DE PRÓTESES PARCIAIS FIXAS MONOLÍTICAS DE TRÊS ELEMENTOS

# **REGINA FURBINO VILLEFORT ROCHA**

# EFEITO DE DUAS TÉCNICAS DE GRADAÇÃO DA ZIRCÔNIA NO LIMITE DE FADIGA DE PRÓTESES PARCIAIS FIXAS MONOLÍTICAS DE TRÊS ELEMENTOS

Tese apresentada ao curso de Odontologia do Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP – Univ Estadual Paulista, Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA, Área de Prótese Dentária.

> Orientador: Prof. Assoc. Dr. Luiz Felipe Valandro Soares Coorientadora: Profa. Dra. Renata Marques de Melo Marinho

> > São José dos Campos 2016

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2016]. Disponível em http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao

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

Rocha, Regina Furbino Villefort Efeito de duas técnicas de gradação da zircônia no limite de fadiga de próteses parciais fixas monolíticas de três elementos / Regina Furbino Villefort Rocha. - São José dos Campos : [s.n.], 2016. 102 f. : il. Tese (Doutorado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em Odontologia Restauradora - Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista, 2016. Orientador: Luiz Felipe Valandro Soares Coorientadora: Renata Marques de Melo Marinho 1. Dióxido de silício. 2. Estresse mecânico. 3. Prótese dentária. 4. Vidro. 5. Zircônio. I. Soares, Luiz Felipe Valandro, orient. II. Marinho, Renata Marques de Melo, coorient. III. Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista. IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho'. V. UNESP - Univ Estadual Paulista. VI.

> Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Profa Leila Novaes - Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação (STATI) do ICT/UNESP. Dados fornecidos pelo autor

Título.

### **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Assoc. Dr. Luiz Felipe Valandro Soares (Orientador) Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Tit. Marco Antonio Bottino

UNESP - Univ Estadual Paulista Instituto de Ciência e Tecnologia Campus de São José dos Campos

Prof. Assoc. Dr. Paulo Francisco César USP - Universidade de São Paulo Faculdade de Odontologia

### Prof. Dr. Estevam Augusto Bonfante

USP - Universidade de São Paulo Faculdade de Odontologia de Bauru

### Prof. Dra. Lilian Costa Anami

UNESP - Univ Estadual Paulista Instituto de Ciência e Tecnologia Campus de São José dos Campos

São José dos Campos, 17 de junho de 2016.

## DEDICATÓRIA

Aos meus filhos **Henrique** e **Beatriz** que apoiaram minha decisão de estudar "um pouco longe" de casa. Orgulho-me ao ver que souberam usar os períodos em que estive ausente para desenvolverem autonomia nas tomadas diárias de decisões, aumentarem a auto-confiança e amadurecerem de forma saudável. Isso me deu paz, tranquilidade e segurança para seguir com o curso até o fim. Emociono-me ao ver que "brotaram-lhes asas", que crescerão e permitirão que eles sejam adultos preparados para voos de águia. Todo meu amor aos dois.

Aos meus pais Luiz Villefort e Maria Madalena Furbino Villefort, que com sabedoria ensinaram aos filhos: amar e respeitar ao próximo e valorizar a moral e ética. Valores que não aprendemos em bancos de escola, mas são essenciais a um cientista, e não tem preço. Eles também ensinaram-me que ser é infinitamente mais importante do que ter.

À minha "mãe" e mentora em São José dos Campos: **Marina Amaral.** Com poucas palavras e muitas ações, cuidou para que eu pudesse vencer obstáculos e seguir adiante na jornada acadêmica. Não há como expressar a dimensão de meu apreço, respeito e consideração.

Ao meu esposo **Arley** que assumiu os cuidados com os filhos e a administração da casa, nos dias em que não podia estar presente.

À minha irmã **Lila**, que silenciosa e anonimamente ofereceu-me ajuda e suporte para que eu pudesse sonhar e voar mais alto.

#### AGRADECIMENTOS

**Ao Deus de amor e de imensa bondade**, que proprocionou-me "bons encontros", tornando possível a realização de mais uma etapa de minha carreira acadêmica. "Porque Dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente".

Ao professor apaixonado pela odontologia, com carreira consolidada nacional e internacionalmente. Exemplo de dedicação à ciência e à pós-graduação, permitiu-me conhecer o curso para o qual trabalhou com afinco desde sua implementação, garantindo um lugar de destaque para a Odontologia Brasileira no cenário acadêmico mundial. Com um misto de orgulho e humildade absorve o conhecimento gerado por seus alunos e parceiros preocupando-se com a carreira de cada um deles. Agradeço imensamente ao professor titular **Marco Antonio Bottino** pela oportunidade que a mim foi dada, pelo incentivo à produção científica e pelas providências necessárias para que os projetos pudessem ser realizados, em meio a um cenário político-financeiro desfavorável ao desenvolvimento da ciência no país.

Ao professor que proporcionou-me crescimento intelectual e pessoal. Mais jovem do que eu, com carreira acadêmica (mpar, mostrou-me como é possível comandar um grupo de jovens pesquisadores, reconhecendo as qualidades e limitações de cada um. Exigente, estimula seus orientados a produzirem além do que se julgam capazes, ampliando o potencial de cada um. Comanda um laboratório onde se respira ciência e que funciona graças à sua capacidade em reconhecer talentos, em delegar funções e administrar questões político-administrativas. Tem um trabalho de base interessante e com intervenções precisas e visão ampla, possibilita produção científica de excelência, mesmo com poucos recursos financeiros. Ao professor Dr. Luiz Felipe Valandro Soares, meu orientador, exemplo de empenho para promoção do avanço da ciência em seu local de origem, minha gratidão.

À jovem professora, extremamente competente e gentil, que sem sombra alguma de soberba, gerencia os projetos de pesquisa, zelando pelo bom andamento dos trabalhos, com muito respeito aos seus superiores

e subordinados. Sempre calma e solícita, dedica-se à pesquisa num país onde a profissão não é devidamente reconhecida e onde as mulheres ainda lutam muito para mostrar seu trabalho. À professsora e pesquisadora Dra. **Renata Marques de Melo Marinho**, minha coorientadora, exemplo de que as mulheres conseguem conciliar com sucesso os papéis de esposa, mãe e profissional competente. Meus sinceros agradecimentos.

À nobre jovem que, tendo idade para ser minha filha, foi mais do que uma mãe para mim. Além de acolher-me em sua casa, orientou-me durante todo o curso, mostrando que menos pode ser mais, e que o perfeccionismo e minimalismo podem comprometer a exiquibilidade de um projeto. Foi um exemplo de competência profissional, firmeza, compromisso, determinação, condução ética, e manutenção do equilíbrio emocional em meio a turbilhões. Era doutoranda quando nos encontramos. Atualmente Dra. **Marina Amaral** é professora e está inserida com sucesso em um programa de pós-graduação. Foi um marco em minha vida. Ficará para sempre registrada em minha memória. Nunca cansarei de agradecer e reconhecer sua imensa contribuição para execução de minha tese.

Aos engenheiros, que conheci por intermédio da profa. Renata, e que tiveram papel fundamental na execução dos experimentos. Oriundos de instituições de ensino de qualidade internacional, o professor Dr. **Yu Zhang** (NYUCD) e o Dr. **Tiago Moreira Bastos Campos** (ITA), ampliaram meus horizontes na fronteira do conhecimento. Agradeço a parceria e a oportunidade de trabalho.

Ao gentil, humilde e extremamente competente professor que supervisionou parte da fase experimental na UFSM e contribuiu muito na descrição e discussão dos resultados. Sinceros agradecimentos ao alegre e prestativo professor Dr. **Gabriel Kalil Rocha Pereira**.

À jovem intrépida e extremamente focada que mostrou que agilidade e produção de qualidade são compatíveis. Sempre de olho no relógio, na parceria de projetos não permitiu que eu perdesse o "timing". *"Keep moving*" e "*just do it"* foram as palavras de ordem. Meu agradecimento à professora Dra. **Lilian**  **Costa Anami** que ensinou-me a produzir em ritmo acelerado.

Aos demais parceiros na elaboração de artigos, que contribuíram para meu crescimento e evolução nos processos de produção e escrita de artigos científicos: prof. Titular Dr. Clóvis Pagani, prof. Dr. Eduardo Bresciani, prof. Dr. Guilherme Saavedra, prof. Dr. Ivan Balducci, profa Titular Márcia Valera , profa. Dra. Mutlu Özcan, prof. Dr. Rodrigo Othávio, prof. Dr. Siegward Heintze, prof. Dr. Sigmar Rode e à doutoranda Érica Crastechini. Muito obrigada pelas parcerias e oportunidades de aprendizagem.

Aos docentes de disciplinas que ampliaram meu conhecimento técnico-científico e clínico: prof. Dr. Alexandre Borges, prof. Dr. Alberto Noriuki, prof. Dr. Guilherme Saavedra, prof. Dr. Renato Nishioka e prof. Dr. Rubens Tango. Em especial ao prof Alexandre por nos levar ao CTI Renato Archer onde pude conhecer de perto técnicas avançadas de rotas de processamento. E ao prof. Guilherme que nos deu oportunidades únicas de aquisição de conhecimentos voltados para a atividade clínica de excelência, trazendo palestrantes de alto gabarito e transmitindo seu conhecimento e experiência com dedicação.

Aos professores que se alegram em compartilhar experiências e transmitir conhecimento. São pesquisadores respeitados no meio acadêmico, mas extremamente acessíveis. Contribuíram para o enriquecimento de minha tese ao indicar leituras pertinentes e discutir tópicos importantes do trabalho. Com respeito e admiração agradeço aos jovens professores Dr. **Paulo Francisco César** e Dr. **Estevam Augusto Bonfante**.

À meiga e competente graduanda em Engenharia Química da UFSCar, **Luiza Villefort Bisinoti,** que me ciceroneou quando estive em São Carlos e também ajudou na seleção de termos apropriados para discorrer sobre os processos na engenharia de materiais. Obrigada sobrinha querida.

Aos colegas da turma MS 2014. Uma turma cheia de vigor e juventude. Eles tinham de nascido o tempo que eu tinha de profissão. Mas, foram eles que incluíram-me na turma, apresentaram-me ao sistema, e alegraram meus dias aqui em SJC. Aprendi muito com cada um desses jovens especiais: **Ana Flávia dos**  Reis, Leandro de Santis, Nayara Barchetta, Pollyanna Nogueira, Rafaela Canavezzi e Tabata Sato.

Aos alunos das turmas anteriores e posteriores à minha: Alecsandro, Aline Lins, Aline Barcelos, Amanda, Anna Karina, Ana Carolina, Carol Cotes, Carol Martinelli, Fernanda Campos, Fernanda Papaiz, Gabriela Nishioka, Gabriela Freitas, Hilton, João, Júlio, Lígia, Nathália, Patrícia, Pedro Corazza, Priscilla, Ronaldo, Sabrina, Sarina, Samia e Vinícius Anéas. Agradeço o apoio, a camaradagem, as dicas, as trocas de experiência e a agradável convivência. Agradecimento especial ao suporte que me deram no dia do meu EGQ.

Agradecimento carinhoso às meninas que, assim como a Marina, dividiram espaço comigo durante minha estadia em SJC: **Ana Carol, Carol, Daiane, Amanda, Daniela, Camila** e aos que calorosamente me hospedaram no RS: **Taiane, Catina, Vanessa,** e **Bernardo**. Sentirei saudades das conversas dos finais de tarde.

Impressionou-me na Unesp SJC a boa vontade dos servidores. Sempre atendendo com um sorriso no rosto e claras demonstrações de boa vontade. Em todos os ambientes, Biblioteca, Laboratórios de Prótese, Triagem, Esterilização, Núcleo de Informática, Escritório de Pesquisa, Portaria, Lanchonete, Secretaria da pós encontrei sempre pessoas dispostas a contribuir. Agradecimento especial à **Thaís** e **Márcio**, **Fernandinho Lilian e Marcão**, **Rose, Ivan, Bruno e Sandra, Carlos Guedes**, **Renata e Ângela, Juliana** e ao saudoso **Marcos Vestali**.

## AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na pessoa do prof. Dr. Estevão Tomomitsu Kimpara.

Ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia Restauradora que, sob coordenação da prof. Márcia Valera e do prof. Dr. Alexandre Luiz Souto Borges, ofereceu-me grandes oportunidades de aprendizagem em palestras ministradas por professores do Brasil e do exterior.

Ao Laboratório de Prótese e Materiais Dentários do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP SJC pelo uso de equipamentos indispensáveis à elaboração dos projetos. Agradecimento especial aos técnicos Marcos Vestali (*in memorian*) e Márcio Marques pelas inúmeras contribuições na solução de problemas e instrução no uso dos equipamentos durante execução dos projetos. À Dra.Thais Paradella que além de auxiliar nos ensaios, e no uso do sistema CAD/CAM, empenha-se na aquisição de "lindas imagens" para nossos projetos.

Ao Laboratório de Biomateriais e Biomimética da Universidade de Nova York onde parte dos experimentos foi realizada.

Ao Laboratório de Prótese da Universidade Federal de Santa Maria pelo uso de equipamentos para a execução do ensaio de fadiga.

Ao Laboratório de Bioengenharia do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNESP SJC, pelo uso de equipamentos.

À empresa VITA pelas condições especiais para aquisição do material.

A Coordenação de Aperfeiçoamento Profissional (CAPES) pela concessão da bolsa.

"Eu acredito na intuição e na inspiração. A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado, enquanto a imaginação abraça o mundo inteiro, estimulando o progresso, dando à luz à evolução. Ela é, rigorosamente falando, um fator real na pesquisa científica". Albert Einstein

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE QUADROS E TABELAS	. 19
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	20
RESUMO	22
ABSTRACT	23
1 INTRODUÇÃO	24
2 REVISÃO DE LITERATURA	. 27
2.1 Classificação dos materiais cerâmicos	. 27
2.2 Materiais com gradiente funcional	31
2.3 Restaurações em zircônia monolítica	40
2.4 Fadiga do material	42
2.5 Teste de fadiga	49
2.6 Análise fractográfica	51
3 PROPOSIÇÃO	54
4 MATERIAL E MÉTODOS	55
4.1 Material	55
4.2 Preparo dos corpos de prova	57
4.2.1 Confecção dos pilares	58
4.2.2 Desenho e fresagem assistidos por computador – CAD/CAM	58
4.2.3 Gradação e sinterização das PPFs	64
4.2.4 Cimentação	68
4.2.5 Inclusão dos pilares em poliuretano	72
4.3 Ensaios mecânicos	73
4.3.1 Ensaio monotônico	73
4.3.2 Teste de fadiga – Staircase test	74
4.4 Análises	75
4.4.1 Análise estatística	. 75

4.4.2 Análise das falhas	. 76
5 RESULTADO	. 77
5.1 Distribuição dos dados	. 77
5.2 Limite de fadiga – <i>Staircase test</i>	. 77
5.3 Análise das falhas e características topográficas	. 79
6 DISCUSSÃO	. 86
6.1 Método de pesquisa	. 86
6.2 Efeitos da gradação do material	. 87
7 CONCLUSÃO	. 91
B REFERÊNCIAS	. 92

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – A) Representação tridimensional de tetraedros de sílica: quatro átomos de oxigênio (representados em vermelho) ao redor de um átomo de silício; B) dióxido de silício com tetraedros de sílica arranjados de forma desordenada (estado vítreo); C) dióxido de silício no estado cristalino (quartzo). (Adaptado de Pereira MM et al., 2006)	28
Figura 2 - Diagrama representativo do sistema de classificação dos materiais cerâmicos e do tipo-cerâmicos proposto por Gracis et al. (2015), com alguns exemplos de marcas disponíveis comercialmente	30
Figura 3 - Representação da moderna hierarquia dos materiais. (Adaptado de Jha et al., 2013)	32
Figura 4 - Esquema representativo dos métodos de processamento para fabricação de <i>FGM</i> s. (Baseado em Myiamoto, 1999)	35
Figura 5 - Esquema representativo do processo de infiltração. Os átomos de silício (círculos claros) difundem-se na rede de zircônia (círculos escuros) quando o material é aquecido durante a sinterização	40
Figura 6 - Diferentes fases da vida em fadiga e fatores relevantes. (Baseado em Schijve, 2003)	43
Figura 7 – Diagrama representativo do cenário e dos vários aspectos envolvidos nos problemas de fadiga de estruturas. (Adaptado de Schijve, 2003)	44
Figura 8 – Gráfico de dispersão de Ashby mostrando relações resistência- tenacidade para materiais de engenharia. As linhas diagonais mostram o tamanho da zona plástica, $K_c^2 / \pi \sigma_y^2$ , onde $K_c$ é a tenacidade à fratura e $\sigma_y$ a	

Figura 21 - Redução dos defeitos cervicais após a sinterização. A) linha de término cervical do pilar 47 antes e B) após a sinterização......

Figura 22 – Tratamento de superfície dos pilares de G10. A) condicionamento com HF 10%; B) lavagem; C) aplicação do silano; D) pilares prontos para

Figura 29 - Padrões de fratura nos grupos experimentais. Apenas os grupos CTL e GZG apresentaram origem na face oclusal (amostras A e B respectivamente), sendo esse o padrão predominante no grupo GZG; C, D e E) amostras dos grupos controle (C), sílica sol-gel (D) e GZG (E), mostrando que em todos os grupos algumas fraturas tiveram origem no conector mesial. As fraturas iniciavam na face vestibular do conector mesial e corriam para oclusal e lingual. Em alguns casos ocorria evento secundário no conector distal (D e E). Esse foi o padrão predominante no grupo SSG; F, G e H) amostras dos grupos controle (F), sílica sol-gel (G) e GZG (H), com origem da fratura no conector distal. As fraturas iniciavam na face vestibular do conector distal e corriam para oclusal e lingual do pôntico e cervical do pilar 47. Em alguns casos ocorria evento secundário no conector distal e vento secundário no conector distal e vento secundário no conector distal e corriam para oclusal e lingual do pôntico e cervical do pilar 47. Em alguns casos ocorria evento secundário no conector distal e vento secundário no conector distal e vento secundário no conector distal e vento secundário no conector mesial e vento secundário no conector distal e corriam para oclusal e lingual do pôntico e cervical do pilar 47. Em alguns casos ocorria evento secundário no conector mesial (F G e H)....

Figura 30 - Sequência de análise da amostra 6 pertencente ao grupo GZG: A) remontagem dos fragmentos recuperados após a fratura; B) vista vestibular da área de conector distal; C) mesma área sem o fragmento interposto entre as porções vestibular e lingual do pôntico; D) pesquisa de marcas de fratura no fragmento, pintado com caneta à base d'água; E) vista lingual do pilar 45; F) mesma área após a remoção do fragmento maior. É possível observar os danos na região subjacente ao ponto de aplicação da carga; G) porção vestibular do fragmento mostra *cone cracks, compression curl* e *twist hackles*; H) vista oclusal do pôntico onde é possível identificar as marcas dos pontos de contato entre o pistão e a superfície, e a separação do pôntico em porções vestibular e lingual; I) porção lingual do pôntico; J) porção vestibular do pôntico após pintura com caneta à base d'água.

Figura 31 - Mapeamento da origem da fratura na amostra 7 do grupo controle. A) a remontagem dos fragmentos da amostra indica que a fratura correu de distal para mesial e o círculo amarelo delimita a região supeita de conter a origem da fratura; B) vista vestibular do pôntico na região de conector distal, com seta apontando a área investigada; C) vista interna do conector distal após a metalização, sendo que a região delimitada por linhas pontilhadas contém a origem da fratura; D) Fotomicrografia com aumento de 40x da área mostrada em

80

C; E) aumento de 100x da área delimitada por linhas pontilhadas em D, com setas indicando a direção de propagação da fratura, partindo do defeito iniciador;
F) semicírculo tranlúcido restringe a área suspeita sob investigação (magnificação de 400x); G) a estrela indica a origem da fratura (magnificação: 1000x)....

Figura 32 - Mapeamento da fratura na amostra 2 do grupo SSG. A) a remontagem dos fragmentos da amostra indica que a fratura correu de mesial para distal e o círculo azul delimita a região supeita de conter a origem da fratura; B) vista vestibular do pré-molar na região de conector mesial; C e D) vista vestibular e interna do conector mesial após a metalização, com seta apontando a área investigada; E) Fotomicrografia com aumento de 40x da área mostrada em D; F) Aumento da área delimitada por linhas pontilhadas em E, com setas indicando a direção de propagação da fratura, partindo do defeito iniciador (magnificação: 100x); G) semicírculo tranlúcido restringe a área suspeita sob investigação (magnificação de 400x); H) a estrela indica a origem da fratura (magnificação: 800x)....

Figura 33 - Mapeamento da fratura na amostra 15 do grupo GZG. A) a remontagem dos fragmentos indica que a fratura iniciou na oclusal, correu para distal e depois para mesial (setas); B) o círculo delimita a região supeita de conter a origem da fratura; C) vista interna do fragmento vestibular do pôntico após a metalização, com seta apontando a curva de compressão e asteriscos indicando *arrest line*; D) aumento da área delimitada por linhas pontilhadas em C; E) fotomicrografia com aumento de 40x da área mostrada em D; com seta indicando a região investigada; F) aumento da área delimitada por linhas pontilhadas em E, com setas indicando a direção de propagação da fratura, partindo do defeito iniciador (magnificação: 100x); G) semicírculo translúcido restringe a área suspeita sob investigação (magnificação de 400x); H) a estrela indica a origem da fratura (magnificação: 800x)....

Figura 34 – Características topográficas nas amostras dos diferentes grupos. A) amostra do grupo controle mostrando camada irregular de glaze que foi perdido

81

82

# LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Propriedades da zircônia infiltrada por vidro pelo método de Zhang e Kim (2009)	36
Quadro 2 - Autores, ano de publicação e tema principal dos estudos feitos com a zircônia graduada por infiltração de vidro	37
Quadro 3 - Dados técnicos fornecidos pelo fabricante da zircônia utilizada no presente estudo (VITA In-Ceram® YZ Vita for inLab®, Vita Zahnfabrik)	54
Quadro 4 - Nomes comerciais, fabricantes e número do lote de fabricação dos materiais utilizados para confecção dos corpos de prova	55
Quadro 5 - Nome comercial e composição química da zircônia e dos materiais utilizados para tratamentos de superfície, cimentação e gradação das PPFs	56
Quadro 6 - Origem da fraturas, descolamento dos pilares após fratura e local onde o remanescente de cimento ficou aderido	78
Tabela 1 - Média da carga para fratura monotônica (CF), parâmetros: carga inicial (C) e incremento (I); e os resultados: limite de fadiga (LF), desvio-padrão (DP), intervalo de confiança (IC) e decréscimo da carga para fratura (DCF) do teste <i>staircase</i> .	77

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$AI_2O_3$	<ul> <li>Alumina ou óxido de alumínio</li> </ul>		
AZT	= Alumina-toughned zirconia		
CAD/CAM	= Computer-Aided-Design/Computer-Aided-Manufacturing		
CaO	= Óxido de cálcio ou Cal		
CET	= Coeficiente de Expansão Térmica		
°C	= Grau Celsius		
СН	= Escala Centesimal Hahnemanniana		
CVD	= Chemical vapor deposition		
e-GZG	= Esthetic glass zirconia glass		
FDP	= Fixed dental prostheses		
FGM	= Functionally Graded Material		
GZG	= Glass Zirconia Glass		
HT	= High Translucent		
HTZ	= High Translucent Zirconia		
Hz	= Hertz		
IC	= Intervalo de Confiança		
kV	= Quilovolt		
K <sub>2</sub> O	= Óxido de potássio		
LTZ	= Low Translucent Zirconia		
MDP	= Metacriloxidecil fosfato di-hidrogênio		
MEV	<ul> <li>Microscopia Eletrônica de Varredura</li> </ul>		
MLE	= Maximum Likelihood Estimation		
Ν	= Newton		
Na <sub>2</sub> O	= Óxido de sódio		
рН	=Potencial hidrogeniônico		
PPFs	= Próteses parciais fixas		
PVD	= Pysical vapor deposition		
SFF	= Solid free form		
SiO <sub>2</sub>	= Óxido de silício ou sílica		

SPS	= Spark plasma	sintering

- TBZ = Tert-butóxido de zircônio
- $Tb_4O_7$  = Óxido de térbio
- TEOS = Ortosilicato de tetraetila
- Y-TZP = Yttria-stabilized tetragonal zirconia polycristal
- ZTA = Zirconia-toughned alumina

Rocha RFV. Efeito de duas técnicas de gradação da zircônia no limite de fadiga de próteses parciais fixas monolíticas de três elementos [tese]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2016.

### RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos de duas técnicas de gradação da zircônia no limite de fadiga de próteses parciais fixas (PPFs) de 03 elementos. Blocos pré-sinterizados de 3Y-TZP (zircônia policristalina parcialmente estabilizada por 3% mol de ítria) foram fresados para obter 69 PPFs, que foram divididas em 3 grupos (n = 23). O grupo controle (CTL) foi sinterizado e glazeado odedecendo os parâmetros usuais. Nos dois grupos experimentais as PPFs receberam sílica/vidro antes da sinterização. O grupo sílica sol-gel (SSG) foi graduado pela rota de processamento sol-gel, enquanto o grupo vidro-zircônia-vidro (GZG) foi graduado pela técnica de suspensão (slurry). Os grupos graduados não receberam a camada de glaze após a sinterização. Todas as PPFs foram cimentadas nos pilares de compósito com cimento resinoso de dupla polimerização, incluídas em poliuretano e armazenadas em água por cinco dias. A carga inicial do teste de fadiga foi calculada com base nos resultados do ensaio monotônico de três amostras de cada grupo. Para determinar o limite de fadiga 20 amostras de cada grupo foram submetidas ao método da escada ou staircase (100.000 ciclos/5 Hz). Os limites de fadiga (em Newton) foram: CTL = 1607,27; SSG = 1824,31; GZG = 2006,57 e o teste de Dixon e Mood indicou diferença estatística entre os grupos (intervalo de confiança de 95%). As infiltrações de sílica e vidro no corpo da zircônia, por dois diferentes métodos de gradação, aumentaram o limite de fadiga de PPFs em zircônia monolítica.

Palavras-chave: Ácido silícico. Dióxido de silício. Estresse mecânico. Prótese dentária. Vidro. Zircônio

Rocha RFV. Effect of two grading zirconia techniques on the fatigue limit of fullcontour 3-unit fixed dental prothesis [doctorate thesis]. São José dos Campos (SP): Institute of Science and Technology, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2016.

### ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the effects of two grading zirconia techniques on the fatigue limit of 3-unit fixed dental prostheses (FDPs). Presintered blocks of 3Y-TZP (3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal) were milled to obtain sixty-nine 3-unit FDPs, which were divided into three groups (n = 23). The control group (CTL) was sintered and glazed following the usual parameters. In the two experimental groups presintered FDPs received silica/glass before sintering. Silica sol-gel group (SSG) was graded by the sol-gel processing route, while the glasszirconia-glass group (GZG) was graded by a slurry technique. Graded groups did not receive a glaze layer after sintering. All FDPs were then luted with a dual-curing resin cement on composite abutments, embedded in polyurethane and stored in water for five days. The initial load of the fatigue test was calculated based on the results of the monotonic testing applied on three specimens of each group. To determine the fatigue limit, 20 samples of each group were subjected to staircase testing (100,000 cycles/5 Hz). The fatigue limits (in Newtons) were CT = 1607.27, SSG = 1824.31, and GZG = 2006.57, and the Dixon and Mood test indicated statistically significant differences among groups (95% confidence interval). The infiltration of silica and glass on zirconia bulk, by two different grading methods, increased the fatigue limits of monolithic zirconia FDPs.

Keywords: Glass. Dental prosthesis. Silicic acid. Silicon Dioxide. Stress, mechanical. Zirconium.

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) como infraestrutura de próteses dentárias fixas, unitárias ou múltiplas, está bem documentado na literatura científica, com taxas de sucesso semelhantes às das próteses metalocerâmicas (*gold standard*) (Raigrodski et al., 2012; Burke et al., 2013; Larsson, Wennerberg, 2014; Pjetursson et al., 2015, Rinke et al., 2015; Pang et al., 2015). Os relatos de fratura de infraestruturas são raros e as próteses baseadas em Y-TZP apresentam bom desempenho clínico (Pihlaja et al., 2014; Tartaglia et al., 2015; Moráguez et al., 2015), com baixo índice de falhas principalmente relacionadas ao lascamento da porcelana de cobertura (Koenig et al., 2013; Heintze, Rousson, 2010; Schley et al., 2010; Shi et al., 2015), cáries secundárias e complicações endodônticas (Anusavice, 2012; Burke et al., 2013; Pjetursson et al., 2015).

O uso da tecnologia CAD/CAM (computer-aided design/computer-aidedmanufacturing) tornou possível a produção de restaurações anatômicas em zircônia monolítica, que não necessitam da cobertura cerâmica (Hmaidouch, Weigl, 2013; Zhang Y et al., 2013; Gracis et al., 2015). Além disso, as restaurações em zircônia monolítica com 1 mm de espessura apresentam resistência à fratura semelhante ou coroas metalocerâmicas, dissilicato superior às е coroas de de lítio. respectivamente, e ainda preservam a estrutura dental (Sun et al., 2014; Johansson et al., 2014; Zhang Y et al., 2016). Em estudo retrospectivo, o índice de sobrevivência de restaurações em zircônia monolítica foi de 100% nos primeiros oito meses de acompanhamento (Belli et al, 2016), e a probabilidade de falha foi próxima a zero, mesmo após 10 anos, em estudo de simulação (Fischer et al., 2003).

Entretanto, os desafios em conseguir adesão entre zicônia e substrato (Edelhof, Özcan, 2007), envelhecimento (degradação hidrotérmica) (Kim HT et al., 2009, Kim JW et al., 2010a; Lughi, Sergo, 2010; Swain, 2014; Nakamura et al., 2015), e o desgaste do dente antagonista (Stober et al., 2014) tem limitado a indicação de restaurações em zircônia monolítica.

Revisões sistemáticas apontam a perda de retenção de próteses com infraestrutura de Y-TZP (Raigrodski et al., 2012), que ocorrem mais frequentemente

em próteses cimentadas com cimentos de fosfato de zinco e ionômero de vidro do que aquelas cimentadas com cimento resinoso (Le et al., 2015). Algumas técnicas foram propostas para melhorar a adesão à zircônia, como silicatização triboquímica (Blatz et al., 2007; Passos et al., 2010; Melo et al., 2015), glazeamento (Valentino et al., 2012; Bottino et al., 2014; Vanderlei et al., 2014), uso de agentes de união contendo MDP (10-*methacryloxydecyl dihydrogen phosphate*) (Özcan, Bernasconi, 2015), deposição de nanopartículas de sílica (Ogliari, 2012, Oliveira-Ogliari et al., 2015), e deposição de nanofilme de sílica por pulverização catódica por magnétron (Queiroz et al., 2011; Druck et al., 2015). Dentre elas, a que se mostra mais efetiva é a silicatização triboquímica seguida do uso de agentes com MDP, com a ressalva de que o jateamento promove defeitos na superfície da zircônia (Özcan, Bernasconi, 2015).

Quanto ao envelhecimento, a vantagem das restaurações de zircônia revestidas por porcelana é que a camada de cobertura protege a zircônia da exposição direta ao ambiente úmido, às alterações de temperatura e de pH e ao impacto de forças mastigatórias (Alghazzavi et al., 2012). Por outro lado, restaurações em zircônia monolítica recebem apenas o *glaze* em sua superfície. De fato, al-Wahdani e Martin (1998) mostraram que a aplicação do *glaze* impede a degradação hidrotérmica, mas temos que considerar que essa camada fina pode ser removida, por desgaste, durante a função (Lawson et al., 2014) e, consequentemente, zircônia estaria propensa ao envelhecimento novamente.

Pesquisas recentes mostram que a zircônia glazeada pode promover um aumento do desgaste do dente antagonista em comparação com a zircônia apenas polida (Sabrah et al., 2013; Lawsson et al., 2014). Entretanto, Hmaidouch e Weigl (2013) ponderaram que os estudos sobre esse tema estão sujeitos a vieses de avaliação e de confundimento, e que até aquele momento era impossível associar o desgaste dentário com qualquer agente causal específico. Além disso, faltam dados que apontem os efeitos do glaze sobre as propriedades mecânicas finais da zircônia.

Uma técnica promissora, recentemente proposta para aplicações odontológicas é a gradação da zircônia (Zhang Y, Kim, 2009; Du et al., 2013; Tsukada et al., 2014). O método de infiltração de vidro, proposto por Zhang Y e Kim (2009), na superfície da Y-TZP objetiva a melhor distribuição de tensões, resultando em aumento da resistência à flexão (Zhang Y, Ma, 2009). O módulo elástico da

zircônia graduada varia de 125 a 250 GPa no corpo da zircônia o que é a principal razão para uma melhor distribuição das tensões (Zhang Y, Kim, 2011; Zhang Y et al., 2012b). A camada externa de vidro também protege contra a degradação hidrotérmica, evita o desgate excessivo do dente antagonista e permite a variação de cor, melhorando a estética das restaurações em zircônia monolítica (Ren et al., 2011). Ao mesmo tempo, a camada de vidro na superfície de cimentação possibilita o condicionamento e a silanização da mesma, melhorando a adesão aos cimentos resinosos (Chai et al., 2015).

A principal característica de um material com gradiente funcional (*Functionally Graded Material - FGM*) é a variação gradual da composição ou das fases, e consequentemente, das propriedades do material (Miyamoto et al., 1999; Jha et al., 2013; Bohidar et al., 2014). A zircônia para uso em odontologia pode ser graduada pelo método descrito acima. Outra rota de processamento é a infiltração de sílica pelo método sol-gel, que permite a modificação da superfície da zircônia pela difusão reativa dos átomos de sílica na rede de zircônia durante o processo de sinterização. Esse método não requer tratamento térmico adicional e forma um silicato de zircônio, que altera as propriedades mecânicas do material (Campos et al., 2016).

Quando sujeitos à fadiga e à umidade, os materiais à base de zircônia sofrem corrosão e tem sua resistência comprometida (Studart et al., 2007; Kohorst et al., 2008; Alghazzawi et al., 2012; Swain, 2014). Entretanto, o comportamento desta nova geração de Y-TZP funcionalmente graduada sob fadiga, em próteses fixas múltiplas, ainda é desconhecido.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta revisão de literatura foram abordados os temas: classificação dos materiais cerâmicos aplicados em odontologia, materiais com gradiente funcional, restaurações em zircônia monolítica, fadiga da zircônia e testes de fadiga.

#### 2.1 Classificação dos materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos constituem uma extensa classe de materiais, incluindo vidros e vitrocerâmicas (Pereira MM et al., 2006). Tal extensão possibilita a existência de uma série de classificações. De acordo com Gracis et al. (2015), as diferentes classificações podem ser baseadas em indicações clínicas, composição, habilidade em ser condicionada, métodos de processamento, temperatura de fusão, translucidez e desgaste do dente antagonista. Entretanto, os autores observaram que tais classificações tendem a ser vagas e imprecisas, além de dificultarem a inclusão de novos materiais restauradores.

Segundo Anusavice (2005), cerâmica é um composto inorgânico com propriedades tipicamente não metálicas composta por elementos metálicos (ou semi metálicos) e não metálicos. Na cerâmica os átomos ocupam posições definidas e ordenadas, ligando-se em arranjos geométricos que se repetem, formando estruturas cristalinas. Giordano e McLaren (2010) salientaram que o termo "cerâmica" refere-se tecnicamente a um material cristalino, enquanto o termo "porcelana" designa uma mistura de vidro e componentes cristalinos. Portanto, um material de conteúdo não cristalino seria simplesmente um vidro, mas os dentistas costumam referir-se aos três tipos de material supracitados como cerâmicas dentais (Giordano, McLaren, 2010). A classificação de materiais cerâmicos proposta pelos referidos autores foi baseada na microestrutura (quantidade e composição das fases) e no processamento dos materiais (pó/líquido, prensagem, usinagem).

É importante ter em mente que o vidro é um sólido amorfo, formado por um arranjo de átomos que não apresenta um ordenamento periódico a médias e longas distâncias, e que exibe uma região de transição vítrea. Ele possui ligações cujas propriedades não permitem que os átomos se alinhem em estruturas cristalinas quando o líquido é resfriado. A mobilidade limitada de seus átomos, na forma líquida do material, impede a formação de um sólido cristalino. Mesmo materiais que são normalmente cristalinos como os metais, podem ser transformados em vidro pelo rápido resfriamento do material fundente à uma temperatura muito abaixo daquela de seu ponto de solidificação. Vidros também podem ser obtidos por processos que não envolvem o resfriamento a partir do líquido, como por exemplo, o processo solgel (Pereira MM et al., 2006). Portanto, qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea, é um vidro (Shelby, 1997).

O vidro de sílica é o mais comum dos vidros formados por um óxido simples. Nele cada átomo de silício é rodeado por quatro átomos de oxigênio, formando tetraedros de sílica (Figura 1A). Embora cada tetraedro possua isoladamente uma estrutura organizada e bem definida, no vidro de sílica estão arranjados de forma desordenada no espaço. Diferentes arranjos destes tetraedros no espaço dão origem às diversas estruturas cristalinas da sílica. Portanto, o dióxido de silício ou sílica (SiO<sub>2</sub>), pode apresentar-se em seu estado cristalino (por exemplo: quartzo q ou  $\beta$ , tridimita) ou no estado vítreo (sílica vítrea ou vidro de quartzo), como mostra a figura 1B e C. O quartzo, juntamente com o feldspato e o caulin são componentes básicos das porcelanas empregadas na odontologia. Em contraponto ao vidro de sílica, a maioria dos vidros é formada por mais de um óxido, formando silicatos, boratos, fosfatos e haletos (Pereira MM et al., 2006).



Figura 1 – A) Representação tridimensional de tetraedros de sílica: quatro átomos de oxigênio (representados em vermelho) ao redor de um átomo de silício; B) dióxido de silício com tetraedros de sílica arranjados de forma desordenada (estado vítreo); C) dióxido de silício no estado cristalino (quartzo). (Adaptado de Pereira MM et al., 2006).

O mais recente sistema de classificação dos materiais totalmente cerâmicos e tipo-cerâmicos utilizados em odontologia foi proposto por Gracis et al. (2015) e está representado pelo diagrama da figura 2. O critério utilizado pelos autores para diferenciar os materiais foi baseado na composição química da fase ou fases presentes. O sistema classifica os materiais em três famílias, de acordo com a presença ou ausência da fase vítrea, e ainda pela existência de uma matriz orgânica altamente reforçada por partículas cerâmicas (>50% em peso). Na definição das famílias, os autores consideraram cerâmicas de matriz vítrea os materiais cerâmicos, inorgânicos e não metálicos, que contém uma fase vítrea. A família das cerâmicas policristalinas, também é composta por materiais não metálicos e inorgânicos, porém, não apresentam nenhuma fase vítrea. Os materiais de matriz polimérica, contendo predominantemente compostos inorgânicos refratários, foram agrupados na família das cerâmicas de matriz resinosa. Por conterem matriz orgânica, teoricamente deveriam ser excluídos, mas a justificativa dada pelos autores para a inclusão dessa família, foi a recente codificação destes materiais pela American Dental Association (ADA). O novo código da ADA, a saber, Code on Dental Procedures and Nomeclature (CDT), definiu como "porcelana/cerâmica" os materiais prensados, fresados, queimados em forno ou polidos, com predomínio de compostos inorgânicos, incluindo porcelanas, vidros, cerâmicas e vitrocerâmicas Além disso, tais materiais devem possuir propriedades semelhantes às das cerâmicas.

No sistema de Gracis et al. (2015), a família das cerâmicas policristalinas foi subdividida em três subgrupos: alumina, zircônia estabilizada e zircônia tenacificada por alumina/alumina tenacificada por zircônia.

A zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada por 3% mol de ítria (3Y-TZP) pertence ao subgrupo das zircônias estabilizadas.

É importante destacar a diferença entre as cerâmicas infiltradas das tenacificadas. As infiltradas estão no grupo das cerâmicas de matriz vítrea enquanto as tenacificadas pertencem ao grupo das cerâmicas policristalinas. As tenacificadas estão descritas nos subgrupo alumina tenacificada por zircônia (do inglês *zirconia-toughned alumina – ZTA*) e zircônia tenacificada por alumina (do inglês *alumina-toughned zirconia – ATZ*).



Figura 2 - Diagrama representativo do sistema de classificação dos materiais cerâmicos e do tipocerâmicos proposto por Gracis et al. (2015), com alguns exemplos de marcas disponíveis comercialmente.

No sistema cerâmico alumina-zircônia (Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-Zr0<sub>2</sub>), a alumina tenacificada por zircônia tem como fase contínua a alumina (70-95%) e a segunda fase é de partículas de zircônia (5-30%). A transformação de fases da monoclínica para a tetragonal (*transformation toughening*) e a estabilização da fase tetragonal na zircônia por adição de um dopante adequado resulta no fortalecimento e tenacificação do sistema cerâmico (Myiamoto et al., 1999). As aluminas tenacificadas por zircônia devem ter um um percentual maior que 50% em peso de alumina, enquanto as zircônias tenacificadas por alumina devem ter mais de 50% em peso de zircônia.

Gracis et al. (2015) salientaram que as cerâmicas graduadas ainda não se encontram disponíveis comercialmente. Apesar de comentarem sobre algumas zircônias graduadas, os autores não as incluíram na classificação dos sistemas cerâmicos. Além da técnica experimental de infiltração de sílica pelo método sol-gel (Campos et al., 2016), descreveremos em seguida as zircônias graduadas com vidro (Zhang Y, Kim, 2009), com metal (Smirnov et al., 2013), com porcelana (Tsukada et al., 2014), em multicamadas (Niu et al., 2009) e com sílica (Ogliari, 2012; Samodurova et al., 2015; Oliveira-Ogliari et al., 2015).

#### 2.2 Materiais com gradiente funcional

O conceito de Materiais com Gradiente Funcional (do inglês Functionally Graded Materials - FGM), foi proposto inicialmente em 1984 no Japão, após um acidente com um ônibus espacial, provocado por falha no material de revestimento térmico. Durante o primeiro programa japonês de FGM (1987-1991) foram desenvolvidos processos de gradação para obter o relaxamento do estresse térmico em sistemas de proteção térmica para ônibus espaciais (Space Shuttle). Os primeiros processos de gradação foram: metalurgia do pó, deposição química e física de vapor, pulverização por plasma, síntese por combustão auto-sustentada a alta temperatura (SHS), e galvanoplastia (Myiamoto et al., 1999). A partir de 1991 surgiram novas rotas de processamento e, desde então, a possibilidade de combinar propriedades e funcionalidades não encontradas em materiais com estruturas convencionais tem atraído pesquisadores de áreas diversas como engenharia aeroespacial, indústria automobilística e engenharia tecidual. Um material com gradiente funcional pode ser definido como aquele que apresenta variação, discreta ou contínua de composição, estrutura e propriedades ao longo de sua estrutura, com o objetivo de apresentar propriedades superiores aos materiais de composições homogêneas. Os gradientes podem ser compostos de um mesmo material em escala microscópica ou serem formados por metais, polímeros, cerâmicas e compostos. As fases diferentes que surgem a partir da gradação dos constituintes apresentam diferentes funções (Jha et al., 2013; Bohidar et al., 2014). Os FGMs são materiais avançados que pertencem à família de compósitos de engenharia. A estrutura de desenvolvimento dos materiais modernos está representada no diagrama da figura 3.



Figura 3 – Representação da moderna hierarquia dos materiais. (Adaptado de Jha et al., 2013).

Os materiais com gradiente funcional também são encontrados na natureza. Alguns exemplos naturais de FGM são pele, ossos e dentes (Jha et al., 2013), que apresentam estruturas não homogêneas, nas quais a geometria muda de acordo com as condições de contorno e de carga defindas pelo ambiente, adequando-as à função (Henriques, 2013). Os mecanismos de fratura dos dentes ainda não estão completamente elucidados. É especialmente intrigante a constatação de que trincas surgem de modo relativamente fácil no esmalte dentário e se estabilizam de tal forma, que é necessário um aumento considerável na carga aplicada para que a fratura se complete (Lawn et al., 2013). Sabe-se porém, que um dos fatores responsáveis pela resistência à fratura dos dentes é a gradação funcional que acontece naturalmente nestes. A gradação possibilita a proteção contra o dano pela transferência de tensões para as camadas internas em dentina. Outros fatores são: a interseção das trincas do esmalte impedindo sua propagação, o auto-reparo com "cicatrização" de novas trincas pela intrusão de matéria orgânica no esmalte, o suporte de grande parte das cargas compressivas pelas paredes do esmalte e a configuração oclusal (Lucas et al., 2008; Chai et al., 2009).

Materiais bioinspirados e biomiméticos são desenvolvidos para áreas diversas com a engenharia civil e a medicina. Inspirados na natureza, os pesquisadores de biomateriais e materiais dentários buscam então, desenvolver materiais restauradores que mimetizem a gradação que acontece naturalmente nos dentes (Zhang Y, Kim 2009; Coldea et al., 2013; Du et al., 2013; Petrini et al., 2013; Tsukada et al., 2014). Para um melhor entendimento, abordaremos alguns conceitos e técnicas de processamento.

Os processos de manufatura dos *FGMs* são divididos em gradação (construção de uma estrutura não homogênea espacialmente) e consolidação (transformação dessa estrutura em um material).

Os processos de gradação podem ser classificados de maneiras distintas. A classificação de Mortensen e Suresh (1995) divide os processos em construtivos e de transporte de massa. Nos construtivos, o *FGM* é construído camada por camada, começando com uma distribuição adequada dos constituintes do *FGM*, muitas vezes em um precursor do componente. São chamados construtivos porque os gradientes são literalmente construídos no espaço. Os processos de transporte de massa são diferentes dos contrutivos, porque dependem de fenômenos naturais de transporte tais como fluxo de fluidos, difusão atômica ou condução de calor, para criar gradientes dentro de um componente. Os processos de fabricação de *FGM* podem ainda ser classificados em constitutivos, homogeinizadores e segregadores. Segundo Bohidar et al. (2014), os materiais com gradiente funcional podem ser obtidos por método centrífugo e método de fabricação de forma sólida livre.

A classificação sugerida por Myiamoto et al. (1999) divide os processos em quatro categorias: massa (*bulk*), camada (*layer*), pré-forma (*preform*) e massa fundida (*melt*). A principal diferença entre as categorias se dá no objeto dentro do qual o gradiente é introduzido. Os processos para alcançar o objetivo podem incluir um ou mais mecanismos construtivos ou de transporte de massa, ou uma combinação destes, bem como agregação de estados sólidos, líquidos ou gasosos. As categorias encontram-se descritas a seguir e foram resumidas no diagrama da figura 4.

a) Massa (*bulk*) - processamento de partículas e sólidos secos a granel. Utiliza os métodos que criam inicialmente um material a granel com porosidade, composição, ou configuração de fase graduadas. Isto é conseguido em grande parte através da formação de pilhas de pó, fibras, ou mesmo tecidos, por meio de gravidade normal, forças centrífugas ou fluxo de pressão induzida. As pilhas são, em seguida, consolidadas pela eliminação de poros, que resulta no seu encolhimento, ou por infiltração sem contração concomitante;

- b) Camada (*layer*) processamento em camadas. Pode ser obtido por deposição mecânica, que inclui laminação e aspersão térmica. Também pode ser conseguida pela deposição física ou química de moléculas ou átomos ou com mecanismos baseados em eletrotransporte ou reações químicas. A maioria dos métodos de deposição de camada também pode ser utilizada para a produção de *FGM* a granel se um tempo adequado for atribuído, ou se outros parâmetros de processamento específicos forem aplicados. Além disso, o processamento envolve camadas intercalares que podem, por exemplo, ser formadas pela ligação em fase líquida transiente de componentes a granel ou tecido;
- c) Pré-forma (*preform*) processamento de pré-forma. É aplicado para iniciar ou para modificar gradientes existentes num pré-molde. Os métodos de processamento convencionais são de estado sólido, em fase líquida ou difusão de vapor. Campos graduados podem ser utilizados para introduzir os gradientes no *FGM*. Os arcabouços podem ser porosos ou densos, homogêneos ou não homogêneos e podem conter ou não gradientes introduzidos intencionalmente;
- d) Massa fundida (*melt*) o processamento de massa fundida compreende tanto elementos de processamento construtivo como de transporte de massa. A separação gradual de fases sob gravidade normal ou aumentada pode ser tratada de forma semelhante à sedimentação no processamento de partículas. Métodos especiais de solidificação, tais como a técnica Verneuil (ou fusão em chama), para o crescimento de monocristais graduados pode ser tratada de forma semelhante à pulverização térmica, enquanto a formação de gradientes durante a solidificação de poças de fusão pode ser considerada como um mecanismo dominado pelo transporte de massa.

Existem ainda, técnicas avançadas de manufatura, como: fabricação de sólidos de forma livre (ou manufatura em camadas) pela técnica de prototipagem
rápida; empilhamento de fibra pelo processo sol-gel (técnica química); e soldagem por difusão utilizando superplasticidade. Existem várias técnicas de manufatura em camadas (*Solid Free From – SFF*) como: manufatura de objeto laminado, estereolitografia, sinterização seletiva a *laser*, impressão tridimensional, modelagem por fusão e deposição, fabricação de forma livre por extrusão. Podemos citar como exemplo, a obtenção de componentes em ZTA graduada pelo processo de impressão 3D.



Figura 4 – Esquema representativo dos métodos de processamento para fabricação de FGM. (Baseado em Myiamoto et al., 1999).

Algumas técnicas de obtenção de zircônia graduada estão descritas a seguir.

Em 2009, Zhang Y e Kim desenvolveram um tipo especial de vidro com coeficiente de expansão térmica (10,4 x  $10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>, de 25 a 450°C), semelhante ao da

zircônia Y-TZP (10,5 ×  $10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>, de 25 a 450°C). Os componentes mais importantes desse vidro (>1% em peso) são: SiO<sub>2</sub> (65,5 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11,7%), K<sub>2</sub>O (10,0 %), Na<sub>2</sub>O (7,3%), CaO (3,0 %) e Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (1,9 %). Para produzir o material com gradiente funcional, a 3Y-TZP é pré-sinterizada em ar, com temperatura variando entre 1100°C a 1400°C, com intuito de promover a formação de poros para posterior infiltração do vidro. O vidro é aplicado na forma de pó sobre as superfícies interna e externa da zircônia pré-sinterizada. A zircônia então é novamente levada ao forno e permanece sob temperatura de 1450°C por 2 horas em ar, para que os processos de infiltração do vidro e densificação da zircônia ocorram de forma simultânea. A taxa de aquecimento e de resfriamento é de 900°C/h. O objetivo de fazer a densificação e infiltração simultaneamente é evitar a desestabilização da fase tetragonal e o crescimento de grãos da zircônia.

A zircônia graduada produzida por eles foi caracterizada (Quadro 1) e testada em estudos posteriores (Zhang Y, Ma 2009; Zhang Y et al., 2010; Zhang Y, Kim, 2010; Kim JW et al., 2010a; Ren et al., 2011; Zhang Y et al., 2012a, 2012b., 2013; Chai et al., 2014, 2015; Srikanth et al., 2015).

Quadro 1 – Propriedades da zircônia infiltrada por vidro pelo método de Zhang Y e Kim (2009)

	Propriedade		
	Módulo de	Dureza (H)	
Camada	elasticidade (E)		
Camada residual de vidro ( <i>d</i> ≈50µm) nas	68,3 ± 2,9 GPa	8,2 ± 0,2 GPa	
superfícies interna e externa (n=12)*			
Camadas de zircônia graduada	137,2 GPa a	10,5 GPa a	
( <i>d</i> ≈120µm). Do exterior para o interior	212,7 GPa	16,0 GPa	
Interior da zircônia	240,8 ± 9,5 GPa	17,6 ± 0,5 GPa	
(n=49)*			

\*n= número de identações

O quadro 2 apresenta em ordem cronológica as publicações e o tema principal dos estudos feitos com a zircônia infiltrada por vidro.

Quadro	2 –	Autores,	ano	de	publicação	е	tema	principal	dos	estudos	feitos	com	а
zircônia	grad	duada po	r infilt	traç	ão de vidro								

Autor/Ano	Tema principal do estudo	Formato da amostra
(Zhang Y,	Resistência ao dano e carga crítica	Placas 20 mm x 20 mm
Kim, 2009)	para fratura radial	
(Zhang Y et	Nanoidentação das camadas	Placas 12 mm
al., 2010)		
(Zhang Y,	Distribuição de tensões no material	Barras 1,2 x 4 x 25 mm <sup>3</sup>
Ma, 2009)	graduado	
(Zhang Y,	Resistência ao dano por contato	Placas 12 x 12 x 2,5 mm e 12
Kim, 2010)	oclusal	x 12 x 1,5 mm.
(Kim JW et	Resistência ao contato deslizante	Placas 12 x 12 x 2,5 mm
al., 2010b)	friccional	
(Ren et al.,	Resistência ao dano por contatos	Placas 12 x 12 x 1,5 mm
2011)	cíclicos deslizantes	
(Zhang Y et	Resistência ao lascamento de	Coroas monolíticas de 1,5
al., 2012a)	coroas anatômicas feitas em	mm de espessura
	zircônia graduada	
(Zhang Y et	Viabilidade de fabricação de	Placas com 0,4; 0,7 e 1,0 mm
al., 2012b)	materias graduados com diferentes	de espessura
	módulos de elasticidade	
(Zhang Y et	Resistência à flexão e ao	Placas com1,0; 1,5 e 2,0 mm
al., 2013)	lascamento	de espessura
(Chai et al.,	Processo de fratura em sistemas de	Placas 30 x ,7 x 2,5
2014)	zircônia recoberta por porcelana	
(Chai et al.,	Energia de fratura interfacial	Barras 3,8 x 3,8 x 35 mm <sup>3</sup>
2015)		
(Srikanth et	Resistência à flexão (4 pontos) e	Placas com12 x 12 x 1,5 2,0
al., 2015)	aos contatos Hertzianos	mm
(Zhang Y et	Resistência à fratura	Coroas monolíticas
al., 2016)		

Ogliari (2012) e Oliveira-Ogliari et al. (2015) propuseram a deposição direta e indireta de nano-sílica sobre a zircônia estabilizada por ítria com intuito de melhorar a adesão aos agentes cimentantes. A técnica, considerada simples, consiste na deposição de precursores orgânicos de sílica (ortosilicato de tetraetila e de zircônia (tert-butóxido de zircônio), diluídos em hexano, sobre o substrato de zircônia, seguida por adequada calcinação e condensação da rede de siloxanos. Foram testados os efeitos da deposição sobre a zircônia antes e após a sinterização. No depósito pré-sinterização, a solução era aplicada sobre o material com auxílio de uma pipeta graduada e a amostra era levada ao forno com taxa de aquecimento de 100°C/h até 1350°C, sendo esta temperatura mantida por 2 h. Na deposição pós-sinterização a solução era aplicada sobre a zircônia previamente sinterizada e depois levada ao forno com taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C, sendo esta temperatura mantida por 2 h. Os autores fizeram avaliação microestrutural das amostras graduadas com MEV e energia dispersiva de raios X (EDS), e testaram a resistência ao cisalhamento da união entre a zircônia tratada e cimento resinoso. Foi observada diferença estatística nos valores de adesão entre os grupos experimentais e controle. Porém, não foi investigada a influência da gradação na resistência do material.

A incorporação de fases metálicas dúcteis na zircônia aumenta a tenacidade à fratura da mesma. Bartolomé et al. (2008) observaram que o reforço da 3Y-TZP com partículas de nióbio (20% vol) melhorou as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura, quando as amostras foram sujeitas ao teste de flexão. Os autores realizaram as análises das superfícies fraturadas em MEV, e concluíram que o aumento à tenacidade era justificado pelo *crack bridging* e pela deformação plástica das partículas metálicas, associado à deflecção das trincas e desunião na interface. Esse método enquadra-se na categoria de processamento de partículas (*bulk*).

Smirnov et al. (2013) estudaram a vida em fadiga e a propagação de trincas em um compósito de zircônia e nióbio. Para isso produziram uma zircônia 3Y-TZPcom incorporação de 20% de volume de partículas de nióbio (como descrito por Bartolomé et al. 2008). A sinterização do pó foi realizada a 1400°C por 1 h. As amostras foram submetidas ao ensaio de fadiga em máquina eletromagnética de testes, com frequência de 20 Hz e número de ciclos limitado a 10.000.000. Os valores médios do teste de flexão biaxial foi de 960 MPa para a 3Y-TZP/Nb e de 908 MPa para a 3Y-TZP monolítica (controle). A média da tenacidade à fratura também foi maior (15 MPa m<sup>1/2</sup>) para o compósito 3Y-TZP/Nb, quando comparado à monolítica (6 MPa m<sup>1/2</sup>). Os autores atribuíram o aumento da tenacidade à absorção da energia de propagação da trinca durante a fratura pelo mecanismo de *crack bridging* e pela deformação plástica das partículas metálicas. Além disso, relataram que a presença de soluções sólidas de óxidos pentavalentes como o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melhora a tranformabilidade da zircônia. Entretanto, ao submeterem o compósito 3Y-TZP/Nb ao teste de fadiga, os autores observaram que o limite de fadiga do compósito foi inferior (400 MPa) ao limite de fadiga da zircônia monolítica (930 MPa). Os autores creditaram a redução do limite de fadiga ao acúmulo de dano durante a ciclagem mecânica.

Tsukada et al. (2014) propuseram a gradação da zircônia pelo método da sinterização por plasma (do inglês *Spark Plasma Sintering*). O processo permite a sinterização em temperaturas mais baixas e em tempo menor. Os autores criaram diferentes composições a partir de partículas de 3Y-TZP com tamanho médio de 40 nm e porcelana de alta fusão com partículas de tamanho médio de 12,23 µm. Após a mistura, o tamanho médio das partículas foi de 0,53 µm, que foram misturados em diferentes proporções nos grupos experimentais. A taxa de aquecimento foi de 88°C/min e a permanência na temperatura de sinterização aos 1350°C foi de apenas 4 min. Os autores observaram aumento da resistência à flexão dos compósitos YZ/porcelana. Porém, o comportamento do material sob fadiga não foi avaliado.

Samodurova et al. (2015) infiltraram amostras de 3Y-TZP com sílica sol sintetizada *in situ* pelo método sol-gel a partir da hidrólise de uma solução precurssora à base de siloxano oligomérico (Dynasylan 6490). As amostras eram imersas em uma mistura de etanol absoluto com a solução à base de siloxano e a hidrólise acontecia pela adição de amônia (25% em peso) em temperatura ambiente. As amostras eram sujeitas a um ciclo único de imersão por 30 min, lavadas em etanol, secas em temperatura ambiente por 24 h e pirolizadas a 800°C por 1,5 h com taxa de aquecimento de 120°C/h. A sinterização final era realizada a 1450°C por 4 h com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. Os autores observaram que pequenas quantidades de sílica ou de alumina não alteraram drasticamente a densidade, o tamanho dos grãos e nem as propriedades mecânicas da 3Y-TZP.

Os precursores à base de silício são investigados desde 1939 (Livage, 1997). Porém, a técnica de infiltração de sílica na zircônia pelo método sol-gel descrita por Campos et al. (2016) e utilizada no presente estudo é recente e encontra-se em fase experimental. Para a obtenção de filmes sol-gel a zircônia présinterizada deve ser imersa na solução de partida (ácido silícico), que é armazenada durante cinco dias a fim de garantir suficiente formação de grupos silanóis. Após a imersão o material é submetido a um processo denominado cura. Neste processo os grupos silanóis reagem com os hidróxidos metálicos, formando as ligações metalo siloxano, e entre si, formando ligações siloxano, as quais possibilitam a geração de uma rede de sílica acima da superfície. Posteriormente, a zircônia é sinterizada segundo o ciclo recomendado pelo fabricante. Nesse processo não há incorporação de fase amorfa/vítrea no material cerâmico. A formação de um silicato de zircônio cristalino se dá pela reação de difusão dos átomos de silício na rede de zircônia, como mostra o esquema da figura 5.



Figura 5 – Esquema representativo do processo de infiltração. Os átomos de silício (círculos claros) difundem-se na rede de zircônia (círculos escuros) quando o material é aquecido durante a sinterização.

#### 2.3 Restaurações em zircônia monolítica

Restaurações em zircônia monolítica foram propostas com intuito de reduzir os problemas de delaminação e lascamento da porcelana de cobertura nas peças protéticas do tipo bicamadas (Hmaidouch, Weigl, 2013; Gracis et al., 2015). PPFs em zircônia monolítica apresentaram alta taxa de confiabilidade mecânica a longo prazo no estudo de simulação feito com o pós processador da NASA chamado *CARES/LIFE - Ceramic Analysis and Reliability Evaluation of Structure Life Prediction.* O programa calcula a confiabilidade tempo-dependente dos componentes cerâmicos submetidos ao carregamento mecânico. Os autores encontraram uma probabilidade de falha das PPFs de zircônia próxima de zero, mesmo após 10 anos (Fischer et al., 2003). A zircônia utilizada pelos autores para fazer a simulação foi a 3Y-PSZ (zircônia parcialmente estabilizada por 3% mol de ítria), o índice de Poison (v) atribuído foi de 0,31 e o módulo de Young (E) foi 205 GPa.

A zircônia possui propriedades mecânicas e biológicas comprovadamente compatíveis para uso na cavidade bucal. Porém, não atende aos requisitos de

excelência estética. Como a zircônia é opaca, a indústria desenvolveu zircônias com maior translucidez para serem utilizadas com forma anatômica correta, sem a cobertura de porcelana. Estas zircônias policristalinas de alta translucidez que requerem desgaste mínimo da estrutura dental encontram-se disponíveis para comercialização desde 2011 (Gracis et al., 2015; Belli et al., 2016). Segundo Zhang (2014), o aumento da translucidez da zircônia Y-TZP nas últimas décadas foi possível graças ao aumento da densidade da zircônia e à eliminação dos aditivos de sinterização de alumina pelos fabricantes. Entretanto, as zircônias conhecidas comercialmente como de alta translucidez (do inglês *high translucent* - HT) permanecem predominantemente opacas quando em espessura superior a 0,5 mm e, por ainda apresentarem limitações estéticas, não são indicadas para dentes anteriores. A redução do percentual dos aditivos de sinterização de fase tetragonal para monoclínica, mas não se sabe ainda se esse fato é relevante clinicamente.

A resistência da Y-TZP é dependente da habilidade de transformação de fases e a adição de dopantes, como por exemplo 3% mol de ítria, influencia essa habilidade. Para melhorar a translucidez, alguns fabricantes tem alterado o tamanho dos grãos e os dopantes (Zhang Y, 2014; Nordhal et al., 2015), e isso pode afetar as propriedades mecânicas do material. A resistência à fratura de coroas de zircônias translucentes (*high translucent zirconia*) foi avaliada por Nordhal et al. (2015) e comparada com as coroas de zircônia de baixa translucidez (*low translucent zirconia*) e com as de dissilicato de lítio. As coroas de zircônia, com alta ou baixa translucidez, apresentaram resistência superior às de dissilicato. Entretanto, não foi encontrada diferença de resistência entre os dois tipos de zircônia.

A espessura mínima para coroas de zircônia monolítica foi objeto de estudo de Sun et al. (2014). Os autores submeteram coroas de zircônia monolítica com 1,5 mm, 1,2 mm, 1,0 mm, 0,8 mm e 0,6 mm de espessura ao ensaio monotônico e compararam com coroas metalocerâmicas, coroas monolíticas em dissilicato e coroas de zircônia revestidas por porcelana. Concluíram que coroas de zircônia monolítica com 1 mm de espessura apresentam resistência à fratura similar às coroas metalocerâmicas (*gold standard*) e superior às coroas de dissilicato de lítio.

Zhang Y et al. (2016) testaram coroas monolíticas anatomicamente corretas

em zircônia, dissilicato de lítio, e resinas compostas nano-reforçadas. Os autores observaram que as coroas de zircônia apresentaram a maior resistência à fratura, enquanto as de dissilicato apresentaram resistência intermediária. As de resina tiveram resistência à fratura semelhante à do esmalte dos dentes naturais.

Oilo et al. (2016) compararam a resistência à fratura monotônica de coroas de zircônia monolítica com contorno anatômico, com coroas bicamadas com e sem colar cervical de zircônia. Foi observado que as coroas monolíticas com formato anatômico suportaram cargas maiores que as coroas bicamadas tradicionais, com *coping* de zircônia. As coroas de zircônia bicamada com colar cervical apresentaram resistência maior que as de desenho convencional, porém, menor do que as coroas de zircônia monolítica.

Por terem sido lançadas há pouco tempo, os resultados de estudos clínicos com restaurações em zircônia monolítica são escassos. Porém, em um estudo retrospectivo, no qual foram coletados dados de restaurações manufaturadas em um centro de fresagem de escala industrial, as zircônias monolíticas apresentaram desempenho clínico promissor, com taxa de sucesso de 100% nos primeiros oito meses de acompanhamento (Belli et al., 2016).

### 2.4 Fadiga do material

A fadiga de estruturas tornou-se evidente no século 19, após a revolução industrial e foi considerada como um problema de engenharia. Na época foi reconhecida como um fenômeno de fratura que ocorria após um grande número de carregamentos cíclicos, onde uma carga única de mesma magnitude não seria capaz de provocar qualquer dano. Por outro lado, a fadiga como problema do material começou a ser investigada no início do século 20, com os estudos microscópicos sobre o aparecimento e a propagação de trincas. Desde então, o estudo da fadiga vem evoluindo, principalmente devido ao desenvolvimento de computadores e programas que facilitam a análise de tensões nos experimentos (Schijve, 2013). As falhas por fadiga muitas vezes ocorrem repentinamente, com resultados catastróficos. Quando uma estrutura é carregada, uma trinca será

nucleada (*crack nucleation*) em uma escala microscópica. Essa trinca crescerá (*crack growing*) e ocorrerá então a falha completa da amostra. Todo o processo constitui a vida em fadiga do componente em questão, e está ilustrada na figura 6. A correlação entre o crescimento de trincas e os fatores de concentração e de intensidade de tensões foi estabelecida nas décadas de 50 e 60. De acordo com Schijve (2003), uma previsão razoável de fadiga para o projeto ou análise só pode ser feito se a fadiga não for vista apenas como um problema de engenharia, mas também como um fenômeno do material, que é um processo que envolve um início de trinca em escala micro até que ocorra uma falha por fadiga em escala macro.



Figura 6 - Diferentes fases da vida em fadiga e fatores relevantes. (Baseado em Schijve, 2003)

O autor propôs um diagrama (Figura 7) no qual demonstra a complexidade e os muitos aspectos da fadiga de estruturas. Modelos preditivos são encontrados na literatura e em programas disponíveis comercialmente. A predição da performance de uma estrutura sob fadiga é o resultado de várias etapas dos procedimentos adotados, e em geral uma série de estimativas/assunções plausíveis estão envolvidas. Portanto, a precisão do resultado final pode ser limitada, ainda mais se variáveis estatísticas forem consideradas. A confiabilidade da previsão deve ser cuidadosamente avaliada, o que exige um julgamento profundo, e também o chamado "julgamento de engenharia", a experiência e a intuição. O autor enfatiza que a compreensão física dos fenômenos de fadiga é essencial para a avaliação de previsões de fadiga e não se pode simplesmente confiar na validade de equações. Isso porque, atrás de uma equação está um modelo físico e a questão é se o modelo é fisicamente relevante para o problema considerado. Isto implica que cada tópico da figura 7 também deve ser um assunto relevante para a investigação e que

o número de variáveis que podem afetar o comportamento de fadiga de uma estrutura é grande. Sem um entendimento satisfatório de aspectos envolvidos, as previsões sobre a fadiga tornam-se inconcebíveis.



Figura 7 – Diagrama representativo do cenário e dos vários aspectos envolvidos nos problemas de fadiga de estruturas. (Adaptado de Schijve, 2003).

Posto isto, ficam evidentes os cuidados que devemos ter ao planejarmos um ensaio de fadiga. Na cavidade bucal, a região de molares é a que está sujeita ao maior esforço mastigatório, e é a região onde incidem 69% dos contatos oclusais (Shinogaya et al., 2001; Hattori et al., 2009). Por esse motivo, em estudos de simulação por modelos numéricos e nos ensaios laboratoriais os pesquisadores costumam fazer uso de molares (Bonfante et al., 2010; Lin KR et al., 2011; Schmitter et al., 2012). Durante a mastigação, as pontas das cúspides funcionais tocam as vertentes internas das cúspides do antagonista, deslizam em direção ao centro da face oclusal, desocluem e voltam a contactar, fazendo um movimento que reproduz a forma de uma gota. A carga raramente é aplicada perpendicular à superfície oclusal. Pelo contrário, geralmente é oblíqua.

Para simular o que ocorre na mastigação, os ensaios de fadiga são

realizados com as amostras inclinadas em relação ao solo (Kim JW et al., 2008; Ren et al., 2011). Kou et al. (2015) utilizaram um novo modelo computacional em 3D para analisar o comportamento da fratura de infraestruturas de pontes cerâmicas sujeitas a cargas oblíquas. Os autores aplicaram as cargas com angulação de 30°, 45°, 60°, 75° e 90° em relação à superfície oclusal, nas cúspides vestibulares e linguais. O programa permite o acompanhamento passo a passo da fratura e os autores puderam identificar diferenças nos padrões de fratura. A capacidade de carga e rigidez da infraestrutura foram menores quando a carga foi aplicada com inclinação de 30°.

A umidade e a incidência frequente de forças mastigatórias fazem com que a cavidade bucal seja considerada um ambiente hostil (Alghazzawi et al., 2012; Swain, 2014). Quando sujeitos a alterações de pH, de temperatura, ciclos mastigatórios e umidade, os materiais restauradores podem sofrer degradação e sua resistência à fratura pode ser diminuída (Swain, 2014). Kohorst et al. (2008) testaram, in vitro, a influência da fadiga cíclica em água sobre PPFs de zircônia revestidas por porcelana e observaram redução da resistência à fratura em até 40%.

Segundo Studart et al. (2007), os materiais à base de zircônia, apesar de alta resistência característica, quando sujeitos às cargas funcionais na cavidade bucal sofrem fadiga e o crescimento lento de trincas pode reduzir sua resistência com o passar do tempo.

Alghazzawi et al. (2012) ponderaram que, apesar de não existir um mecanismo universalmente aceito para explicar a origem da transformação de fase tetragonal para monolítica na presença de umidade, existem 3 teorias para explicar tal fenômeno. A primeira (proposta por Lange et al., 1986) seria que a água (H<sub>2</sub>O) reagiria com a ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), formando hidróxido de ítrio [Y(OH)<sub>3</sub>], que exaure os óxidos estabilizadores de modo suficiente para causar a transformação para a fase monoclínica. O segundo mecanismo (Yoshimura et al., 1987) seria que a água atacaria as ligações Zr-O, levando à um acúmulo de tensões devido ao movimento de –OH na estrutura cristalina. Esse movimento geraria defeitos no reticulado cristalino que atuaria como agente de nucleação para a subsequente transformação de fases de tetragonal para monoclínica. A terceira teoria seria que o oxigênio –O<sub>2</sub>, e não a hidroxila (OH-) da dissociação da água ocuparia as lacunas da rede.

Samodurova et al. (2015) avaliaram o efeito de dois dopantes (alumina e

sílica) na resistência a LTD. Os autores infiltraram sílica sol em amostras présinterizadas de 3Y-TZP com baixo teor de alumina (0,05 e 0,25% em peso). Após a sinterização submeteram as amostras ao envelhecimento em água destilada a 134°C por 6 a 48 h. Por meio de difração de RX quantificaram a transformação de fases de tetragonal para monoclínica. Os autores também fizeram análise microestrutral da camada que sofreu transformação com microscopia eletrônica de varredura (MEV). Realizaram ainda teste de identação de Vickers e de resistência à flexão. Concluíram que pequenas quantidades de sílica ou de alumina não alteram drasticamente a densidade, o tamanho dos grãos e nem as propriedades mecânicas da 3Y-TZP. Entretanto os dopantes reduzem significantemente a LTD. A adição de ambos, sílica ou alumina, tem pontencial para influenciar a nucleação e a propagação de trincas na região onde induziram transformação, mas de maneiras e com extensões diferentes. A zircônia dopada com alumina exibiu fratura predominantemente transgranular, limitando microtrincas da camada transformada. Por outro lado, a zircônia dopada com sílica apresentou grãos arredondados, com fase vítrea nas junções dos grãos, reduzindo as tensões internas. Segundo os autores do estudo, os dois aditivos tem modos diferentes de desaceleração de LTD da 3Y-TZP, mas a combinação desses mecanismos aumenta a resistência à degradação sem reduzir a tenacidade à fratura da zircônia.

A engenharia de materiais busca soluções para o conflito entre resistência (*strength*) x tenacidade (*thoughness*) e dureza (*hardness*) x ductilidade (*ductility*) e almeja materiais que apresentem tolerância ao dano aumentada (Demetriou et al., 2011; Ritchie, 2011). Dentre o novos materiais de engenharia podemos citar os vidros metálicos a granel (*bulk metallic glass material – BMGs*). Na verdade, uma das melhores combinações de resistência e tenacidade em um material estrutural foi conseguida em vidros de Zr-Ti-Nb-Cu-Be contendo 42-67% em volume de dendritas, que apresentaram tenacidade à fratura de 100-160 MPa m<sup>1/2</sup>, em tensões de escoamento de 1,1-1,5 GPa (Figura 8).

A tenacidade extrínseca é a fonte principal, e em muitos casos a única fonte, de tenacidade em materiais frágeis. Nas cerâmicas monolíticas, como carboneto de silício (SiC), nitreto de silício e alumina por exemplo, a tenacidade intrínseca exigiria mudar a resistência (o que é inviável), mas estes materiais podem ser facilmente tenacificados extrinsecamente através da promoção de deflexão de trincas e pontes de grãos. A fratura intergranular é, geralmente, um requisito essencial para a operação de tais mecanismos.



Figura 8 – Gráfico de dispersão de Ashby mostrando relações resistência-tenacidade para materiais de engenharia. As linhas diagonais mostram o tamanho da zona plástica,  $K_c^2/\pi\sigma_y^2$ , onde  $K_c$  é a tenacidade à fratura e  $\sigma_y$  a tensão de escoamento. Os pequenos círculos na cor púrpura indicam os compósitos de vidros metálicos. As cerâmicas de engenharia e os silicatos apresentam menor tenacidade à fratura e estão na parte inferior do gráfico. (Adaptado de Demetriou et al., 2011).

A tenacidade à fratura do SiC, é de aproximadamente 2-3 MPa m<sup>1/2</sup> quando fratura transgranularmente, ao passo que pode aproximar-se de 10 MPa m<sup>1/2</sup> para a fratura intergranular. A característica microestrutural chave para tal diferença é a presença de filmes vítreos frágeis em nanoescala ao longo das fronteiras dos grãos, que promovem a quebra das regiões de fronteiras, ponte de grãos e, consequentemente, maior tenacidade.

O resumo dos mecanismos de tenacidade intrínseca e extrínseca são apresentados na figura 9. A blindagem da trinca pode ocorrer pela deposição de óxidos na trinca, pelas pontes de grãos e de fibras. O esquema ilustrativo mostra a competição entre os mecanismos intrínsecos de dano, que atuam à frente da ponta da trinca promovendo a progressão da mesma e mecanismos extrínsecos de blindagem da trinca, que atuam principalmente atrás da ponta da trinca para impedir a sua propagação. A tenacidade intrínseca resulta essencialmente da plasticidade e aumenta a inerente resistência ao dano do material; como tal, aumenta a resistência ao aparecimento e ao crescimento da trinca. A tenacidade extrínseca atua na redução de tensões locais na ponta da trinca. Uma vez que depende da presença de uma trinca, afeta apenas a resistência ao crescimento da mesma, especificamente através da geração de uma elevação na curva R.



Por trás da ponta da trinca

Figura 9 - Esquema ilustrativo de como a resistência e o comportamento da fratura podem ser considerados em termos de mecanismos de tenacidade intrínseca (plasticidade) versus tenacidade extrínseca (blindagem) associados à extensão da trinca. (Adaptado de Ritchie, 2011).

Embora tenacidade e resistência sejam propriedades mutuamente excludentes, existem mecanismos para obter ambas as propriedades em um mesmo material, tornando-os mais tolerantes ao dano. Um exemplo é uma cerâmica bioinspirada, tipo madrepérola, com 85% de alumina em fase de polimetilmetacrilato (PMMA), que tem tenacidade acima de 30 MPa m<sup>1/2</sup>.

## 2.5 Teste de fadiga

Como dito anteriormente, as falhas por fadiga ocorrem devido à aplicação de tensões flutuantes que são muito menores do que a tensão requerida para causar falha durante uma única aplicação de tensão. Estima-se que a fadiga contribua para aproximadamente 90% das falhas mecânicas. A observação de fraturas de materiais submetidos a cargas repetidas levou ao aperfeiçoamento do estudo da fadiga e estão disponíveis vários desenhos como: vida infinita, vida segura, livre de falha e tolerância ao dano (ASM, 2008).

O método da escada (ou *staircase*, ou ainda *up-and-down*) é utilizado para determinar as propriedades estatísticas de um limite de fadiga. Primeiro, deve-se estimar o limite de fadiga e então um teste de uma vida em fadiga é conduzido com esse nível de tensão. Se a amostra falhar antes da vida infinita (10<sup>7</sup> ciclos), a próxima amostra deverá ser testada com um nível de tensão mais baixo. Se a amostra não falhar dentro do limite de 10<sup>7</sup> ciclos, o novo teste é executado em um nível de tensão mais elevado. Portanto, cada ensaio é dependente dos resultados dos ensaios anteriores, e os testes devem continuar deste modo, em sequência, com o nível de tensão sendo aumentado ou diminuído pelo incremento selecionado.

Normalmente são utilizados dois métodos de redução dos dados, para determinação da distribuição estatística dos resultados do teste *staircase*: Dixon e Mood (1948) e Zhang J e Kececioglu (1998). O método de Dixon e Mood está baseado na estimativa da probabilidade máxima (do inglês *maximum likelihood estimation - MLE*) e fornece fórmulas para calcular a média e o desvio padrão do limite de fadiga. O método assume que o limite de fadiga segue a distribuição normal e que os incrementos fixos devem variar entre metade a duas vezes o desvio padrão. O método de Zhang J e Kececioglu (1998) assume que o limite segue a distribuição de Weibull. Os autores preconizam o uso de itens suspensos e *MLE* para testar os dados. Esse método é utilizado quando não é possível utilizar o primeiro, porque o limite de fadiga não segue a distribuição normal e não pode ser transformado em normal, ou quando os incrementos não são idênticos nos diferentes níveis de tensão, ou ainda, quando o incremento é duas vezes maior que

o desvio padrão (Lin SK et al., 2001).

As vantagens do método *staircase* são a redução da ordem de 30% a 40% do número de observações necessárias e a facilidade de se tratar os dados estatisticamente. Existem variações nos métodos de avaliação dos dados do teste *staircase* e o *MLE* é mais efetivo se usado no domínio de vida com modelos de regressão vida (Grove, Campean, 2008).

O método empregado para o desenho do teste de fadiga e tratamento estatístico dos dados do presente estudo foi o proposto por Collins (1993). O autor salienta que a carga inicial é arbritária e não influencia o resultado. Porém é recomendável iniciar com um nível de carga mais alto do que a média estimada, para otimizar o tempo. Se a carga inicial for muito baixa, o teste vai demandar mais tempo, visto que uma amostra precisa falhar para o teste ser considerado iniciado. A média estimada de resistência e desvio padrão são empregados para calcular o valor do incremento a ser somado ou diminuído conforme as amostras forem falhando ou sobrevivendo à carga aplicada. É recomendável executar o teste com 15 a 30 amostras. O registro de falha e sobrevivência das amostras gera o padrão de escada característico, que dá nome ao teste. Completado o teste, deve-se construir uma tabela com cinco colunas, onde serão inseridos: I) os valores de carga nos quais ocorreu o evento (nesse caso a fratura); II) um índice de ordenação (i); III) o número de corpos-de-prova utilizados dentro de cada carga (ni); IV) os produtos i\*ni; V) o índice de ordenação multiplicado pelo número de amostras em cada carga (i2\*ni) e as letras N, A e B (a soma de ni, i\*ni e i2\*ni, respectivamente). Com esses dados é possível determinar o limite de fadiga (LF) e desvio padrão (SD) a partir de equações:

Para média estimada da resistência à fadiga utiliza-se:

## $S_m = S_0 + d (A/N \pm 1/2)$

onde:

S<sub>0</sub>=menor carga com a qual o evento menos frequente ocorreu;

d= valor do incremento de carga;

A= soma da coluna IV;

N= número total de eventos menos frequentes.

O sinal do interior dos parênteses será de adição (+) se o evento menos frequente for sobrevivência. Caso o evento menos frequente seja falha, o sinal será de subtração (-).

Para o cálculo do desvio padrão emprega-se a fórmula:

σ<sup>^</sup>=1,62\*d((NB-A<sup>2</sup>)/N<sup>2</sup> + 0,029)

Para o cálculo de intervalo de confiança:

Sm - 1,96\*σm ≤ μ ≤ Sm - 1,96\*σm

## 2.6 Análise fractográfica

A análise de falhas inclui o exame do componente fraturado a fim de investigar as circunstâncias que cercam o evento, na expectativa de elucidar a causa do mesmo. De acordo com Quinn G (2007), as marcas da propagação da fratura em uma superfície permitem a avaliação do estado de estresse que levou à falha do material, da velocidade da trinca que se propagou, do local e possível motivo da falha. Quanto maior a tensão no local, maior é a energia acumulada e maior é o número de marcas de fratura. Quando há pouca energia acumulada, existem poucas marcas e normalmente o material é quebrado em apenas dois fragmentos.

Além de identificar a origem da falha, a análise fractográfica pode ser utilizada na determinação da tenacidade à fratura e contribuir para o entendimento do comportamento mecânico do material. Por meio de análise fractográfica quantitativa e qualitativa, Ramos et al. (2016) mostraram que a tenacidade à fratura e a resistência de cerâmicas Y-TZP podem estar relacionadas com as características microestruturais das mesmas.

Dentre as diversas marcas fractográficas podemos citar:

- a) origem da fratura: conhecida por falha ou defeito crítico, é onde se originou a fratura do material. As falhas podem ser superficiais ou internas, oriundas de processamento ou fabricação do material;
- b) espelho: região relativamente plana centrada na origem da fratura. É uma marca muito comum em vidros puros, mas difícil de ser determinada em cerâmicas, especialmente nas de microestrutura heterogênea. O tamanho da área de espelho pode ser mensurado (*mirror size*) e utilizado para estimar o estresse no momento da fratura;
- c) curva de compressão: um sinal importante de que a amostra foi carregada principalmente em flexão ou teve um forte componente de flexão. Ocorre imediatamente antes da fratura completa;
- d) hackle: são linhas correndo na superfície da fratura em direção ao local de início da falha. São comumente formadas quando a trinca se move rapidamente;
- e) wake hackles: são excelentes indicadores da direção de propagação da trinca. Ocorre quando a trinca encontra uma singularidade em seu caminho, como uma inclusão ou poro, ela tende a se dividir e passar pelo obstáculo, muitas vezes em diferente plano, gerando um aspecto de cauda. Essa cauda pode desaparecer rapidamente ou persistir por alguma distância;
- f) twist hackles: são geradas pela trinca primária, especialmente quando ela contorna cantos ou geometrias irregulares, ou quando as condições de estresse mudam. Normalmente a propagação ocorre da região mais fina e delicada para a região mais grossa do *hackle*. Os segmentos mais ou menos paralelos apontam na direção da propagação da trinca;
- g) wallner lines: constituem um bom indicador da fratura, e são normalmente curvadas na direção da propagação da trinca. Possuem um contorno em forma de onda causada por uma excursão da trinca para fora do plano, em resposta a uma inclinação do eixo de tensão principal. Pode também ser causada pela passagem da trinca em uma região com campo de tensão deslocado;
- h) arrest lines: também são indicadores de direção de propagação de trinca.
  O começo da trinca está sempre localizado no lado côncavo da primeira

arrest line. É uma linha bem definida na superfície de fratura onde trinca parou momentaneamente e continuou sob uma configuração de estresse mais ou menos alterado.

# **3 PROPOSIÇÃO**

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da infiltração de sílica e de vidro no limite de fadiga de PPFs de três elementos, confeccionadas em 3Y-TZP monolítica. A hipótese nula foi que o limite de fadiga das PPFs não é afetado pela infiltração de sílica/vidro.

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

Encontram-se descritos neste capítulo os materiais utilizados para confecção dos corpos de prova, as técnicas de infiltração de sílica e de vidro, os ensaios mecânicos, os testes estatísticas e os métodos para análise fractográfica.

## 4.1 Material

Os dados técnicos referentes às propriedades do material, fornecidos pelo fabricante da 3Y-TZP (VITA In-Ceram<sup>®</sup> YZ Vita for inLab<sup>®</sup>, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) utilizada no estudo estão listados no quadro 3.

Quadro 3 – Dados técnicos fornecidos pelo fabricante da zircônia utilizada no presente estudo (VITA In-Ceram® YZ Vita for inLab®, Vita Zahnfabrik)

Propriedade	Valor	Unidade de medida
Coeficiente de expansão térmica (CET)	10,5	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Densidade após sinterização	6,05	g/cm <sup>3</sup>
Dureza Vickers	1200	HV
Módulo de elasticidade (E)*	210	GPa
Ponto de fusão	2706	°C
Resistência à flexão	>900	MPa
Solubilidade química (ISO 6872)	<20	μg/cm <sup>2</sup>
Tamanho das partículas pós-sinterização	-500	nm
Tenacidade à fratura - K <sub>IC</sub> (SEVNB)**	5,9	MPa-√m

\*Método de ressonância

\*\*SEVNB: Single-Edge-V-Notched-Beam.

Os nomes comerciais, número do lote e dados dos fabricantes de todos os materiais utilizados no estudo estão no quadro 4.

Quadro 4 – Nomes comerciais, fabricantes e número do lote de fabricação dos materiais utilizados para confecção dos corpos de prova

Material	Nome comercial	Fabricante	Lote
Ácido			
Fuorídrico			
2%	Ác. fluorídrico 2%	Fórmula e Ação	1290-2
	gel	Farmácia	
5%			
	Ác. fluorídrico 5%	Fórmula e Ação	1294-0
	gel	Farmácia	
10%	CondAc Porcelain	Dentscare Ltda	
Adesivo	Single Bond™	3M do Brasi Ltda	1306600524
	Universal		
	Single Bond	3M do Brasil Ltda	509461
	Universal - OPC		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30 μm	Rocatec Soft	Odontopar Comércio	1304010478/
revestidas por		de Produtos	506373
sílica		Odontológicos	
Bastões de fibra	Nema Grade G10	Accurate Plastics Inc	
de vidro em			
resina epóxica			
Cimento resinoso	Variolink II	Ivoclar Vivadent	S09089
Gesso		Sirona	
antireflexivo			
Glaze	VITA Akzent	Vita Zahnfabrik	22601 (F)
	Glaze		077750 (P)
Poliuretano	F 16 Polyol	Axon Technologies	0010018040
	F 16 ISO		0015031021
Silano	RelyX™Ceramic	3M ESPE	N387580
	Primer		
Silicone de	Express XT	3M do Brasil	
adição	-		
Vidro em pó		Zhang e Kim	Patente
Zircônia 3Y-TZP	VITA In-Ceram <sup>®</sup>	Vita Zahnfabrik	36950
	YZ Vita for inLab <sup>®</sup>		36520

Os dados fornecidos pelos fabricantes sobre a composição química da zircônia e dos materiais utilizados para cimentação e infiltração das pontes estão descritos no quadro 5. Quadro 5 – Nome comercial e composição química da zircônia e dos materiais utilizados para tratamentos de superfície, cimentação e infiltração das pontes

Nome comercial	Composição química
VITA In-Ceram <sup>®</sup>	Dióxido de zircônio (ZrO <sub>2</sub> ): 92,642 %mol; óxido de ítrio (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ):
YZ Vita for	5,3% em peso; óxido de háfnio ( $H_fO_2$ ): < 3% em peso; óxido de
inLab <sup>®</sup>	alumínio $(Al_2O_3)$ : < 1% em peso; óxido de silício $(SiO_2)$ : < 1%
	em peso
<b>RelyX™Ceramic</b>	Álcool etílico, água, metacril-oxipropil-trimetoxi silano
Primer	
Single Bond™	Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato (BIS-GMA), metacrilato de
Universal	2-hidroxietila, sílica tratada com silício, álcool etílico,
	decametileno dimetacrilato, água, 1,10-decanodiol fosfato
	metacrilato, copolímero de acrílico e ácido itacônico,
	canforoquinona, N.N-dimetilbenzocaína, metacrilato de 2-
	dimetilamonoetilo, metil etil cetona.
Single Bond	Álcool etílico, p-toluenosulfonato de sódio, metil etil cetona
Universal - OPC	
Variolink II	Matriz de monômero: Bis-GMA, dimetacrilato de uretano e
	trietilenoglicoldimetacrilato. Carga: vidro de bário, trifluoreto de
	itérbio, vidro de fluorsilicato de bário e alumínio e óxidos mistos
	esferoidais. Catalisadores, estabilizadores e pigmentos
CondAc	Ácido fluorídrico, água, agente espessante, tensoativo e
Porcelain	corante.
HF 2% e 5%	
Rocatec Soft	30 um óxido de alumínio (de elevada pureza) revestida com
	sílica ou dióxido de silício
Vidro produzido	SiO <sub>2</sub> (65,5 %), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (11,7%), K <sub>2</sub> O (10,0 %), Na <sub>2</sub> O (7,3%), CaO
por Zhang e	(3,0 %) e Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (1,9 %).
Kim	
Ácido silícico	$[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$ .
VITA Akzent	111-29-5 pentano-1,5-diol
Plus Glaze	

Foram utilizados sessenta e nove blocos de zircônia policristalina parcialmente estabilizada por 3% mol de ítria - 3Y-TZP (VITA In-Ceram® YZ Vita for inLab®, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha), com dimensões de 40 x 15 x 14 mm. Cada bloco foi fresado para obtenção de uma ponte fixa posterior de três elementos (um pôntico suportado por dois pilares).

## 4.2 Preparo dos corpos de prova

### 4.2.1 Confecção dos pilares

Para simular uma ponte fixa de três elementos que se estende de segundo molar inferior ao segundo pré-molar inferior direito, foram preparados pilares de malha de fibra de vidro contínuas unidas por resina epóxica (NEMA grade G10, Accurate Plastics Inc., Falmouth, MA, EUA), que possui propriedades elásticas e adesivas semelhantes à dentina (Kelly et al., 2010). Os bastões de G10 foram usinados com pastilha de vídia em torno industrial convencional a seco (CECOMPI, São José dos Campos, SP, Brasil), de modo que os preparos fossem padronizados e fiéis às especificações do desenho apresentado na figura 10: chanfro circunferencial (120°) com raio de curvatura de 0,5 mm; paredes axiais com ângulo de convergência de 6° e altura de 6 mm. Todas as transições das paredes axiais para superfície oclusal foram arredondadas e a superfície oclusal repetiu a inclinação das cúspides da coroa anatômica. A vista oclusal do preparo mostra formato circular em ambos os pilares.



Figura 10 - (A e D) Projetos dos pilares mesial e distal; (B e C) pilares 45 e 47 fabricados com material análogo à dentina (NEMA grade G10). (Baseado em Corazza et al., 2013).

#### 4.2.2 Desenho e fresagem assistidos por computador – CAD/CAM

O modelo master foi obtido a partir da moldagem de um conjunto de dois pilares (um pré-molar e um molar) incluídos em poliuretano (PUR) (F 16 e F 16 ISO, Axson Technologies, Eaton Rapids, MI, USA), com material de moldagem do tipo silicona de adição (Express XT, 3M). O vazamento de gesso especial antireflexivo

(Sirona, Benshein, Alemanha) possibilitou a obtenção de modelos fidedignos dos pilares, que permitiu a digitalização dos pilares com *scanner* óptico (InEos, Sirona, Benshein, Alemanha), como mostra a figura 11.



Figura 11 – A) *Scanner* óptico com modelo master posicionado na base. A área delimitada por linhas pontilhadas foi ampliada e pode ser vista em B; B) vista ampliada do modelo master assentado na base. A área delimitada por linha pontilhada foi ampliada e é mostrada em C; C) troquéis vazados em gesso antireflexivo.

O modelo biogenérico da biblioteca do programa foi utilizado para o desenho da ponte fixa com forma anatômica simplificada, sem sulcos secundários e com conectores do tipo anatômicos, como mostra a figura 12. O desenho foi elaborado com programa de *CAD* - do inglês *computer-aided-design-* (inLab SW4.0, Sirona, Benshein, Alemanha) e está representado na mesma figura.



Figura 12 – A) Vista oclusal do modelo biogenérico da ponte fixa obtido com programa inLab SW4.2, com anatomia simplificada; B) vista vestibular dos desenhos dos elementos 46 e 47 e imagem do pilar do 45 em gesso. A seta indica o desenho conector do tipo anatômico.

Foi utilizada a forma básica posterior, que foi adaptada para obedecer as especificações de restaurações monolíticas (*full-contour*). Todas as PPFs obedeceram os parâmetros descritos a seguir: espessura mínima da parede axial 0,5 mm; espessura mínima na região de istmo e de mesa oclusal de 0,7 mm; espessura mínima no término cervical 0,2 mm e área mínima de conector de 9 mm<sup>2</sup>. A figura 13 mostra o desenho obtido pelo CAD e sua disposição virtual no bloco de 3Y-TZP.

O desenho CAD foi enviado para a fresadora de 03 eixos CEREC InLab MC XL (Sirona, Benshein, Alemanha) e os blocos de zircônia pré sinterizada (VITA InCeram<sup>®</sup> YZ Vita for inLab, VITA Zahnfabrik, Säckingen, Alemanha) foram fresados com auxílio de computador (CAM *computer-aided- machining*) segundo as recomendações do fabricante. O jogo de 02 pontas diamantadas (*Step bur* 20 e *Cylinder Pointed bur* 20) foi substituído sempre que o programa indicou. Para compensar a contração que ocorre após a sinterização final, as pontes foram fresadas com dimensões maiores, variando entre 20% a 30%. O percentual de aumento foi determinado pelo programa, após leitura do código de barras de cada bloco e cada ponte foi fresada individualmente (Figura 14).



Figura 13 – Desenho da PPF de 3 elementos (45 a 47) auxiliado por computador. A) vista lingual; B) vista vestibular; C) localização virtual da ponte no interior do bloco de 3Y-TZP; D) vista interna dos pilares; E) vista oclusal.



Figura 14 – Bloco de zircônia pré-sinterizada e PPF de 03 elementos fresada com dimensões superiores para compensar a contração do material provocada pela sinterização final.

Concluída a fresagem a ponte fixa foi separada do montador metálico com auxílio de disco de carborundum e a área foi planificada com pontas diamantadas com granulação fina (Figura 15).



Figura 15 – Fresagem dos blocos de 3Y-TZP: A) inserção do bloco na fresadora; B) processo de fresagem concluído; C e D) separação da ponte do montador metálico com disco de carborundum; E) acabamento da face mesial do pré-molar; F) pontas diamantadas utilizadas para regularização da área de separação.

Após a fresagem, as amostras foram avaliadas em estereomicroscópio (Zeiss Discovery V20, Zeiss, Göttingen, Alemanha) com aumentos de 7,5 x e 25 x, por um único examinador e as imagens capturadas pelo sistema AxioVision 4.2 (Zeiss, Göettingen, Alemanha). Observou-se um padrão de defeitos e

irregularidades promovidas pelo processo de fresagem e pela separação da amostra do montador metálico. As principais irregularidades foram observadas em quatro regiões: uma área de maior dano na superfície mesial da coroa do pré-molar (região onde o montador estava inserido); defeitos na região vestibular da área de conector mesial e na região cervical de ambos os pilares 45 e 47, como mostra a figura 16. Os defeitos estavam presentes nas amostras dos três grupos experimentais como consequência do processo de fresagem. Como nenhuma amostra apresentou trinca ou fratura, não foram excluídas.



Figura 16 - Irregularidades nas amostras antes da sinterização. A) face mesial do pré-molar com dano provocado por pontas diamantadas após a sepação do montador; B) face vestibular do pré-molar mostrando defeito causado pelo processo de fresagem na área de conector; C e D) defeitos na linha de término cervical das coroas de pré-molar e molar.

Em seguida foram limpas em água destilada grau 3, em cuba ultrassônica, por 10 min (Digital Dental Ultrasonic CD-4820, Shenzhen Codyson Electrical Ltd, Guangdong, China).

## 4.2.3 Gradação e sinterização das PPFs

As 69 PPFs fresadas foram divididas em três grupos experimentais (n = 23), conforme os processos de gradação e sinterização da zircônia, representados no diagrama da figura 17.



Figura 17 – Processos de gradação e sinterização das PPFs dos três grupos experimentais.

As PPFs do grupo controle foram limpas e sinterizadas em forno calibrado (Vita Zyrcomat T, Vita Zahnfabrik, Alemanha) sob temperatura de 1530°C por 2 h. Após o resfriamento, a adaptação marginal e a integridade das PPF foram avaliadas sob magnificação de 25x, e se necessáro, ajustadas com pontas diamantadas de granulação fina, sob baixa pressão e abundante irrigação. Após o resfriamento receberam uma camada de *glaze* (VITA Akzent Plus Glaze, Vita Zahnfabrik, Alemanha). A queima do *glaze* foi realizada sob temperatura de 950°C por 1 min.

Após a limpeza, as PPFs do SSG foram infiltradas por sílica pelo método sol-gel, seguindo a técnica proposta por Campos et al. (2016) e sob sua supervisão direta, no laboratório de Prótese e Materiais Dentários do Instituto de Ciência e Tecnologia da Unesp SJC. O ácido silícico foi obtido por passagem de metassilicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) em solução aquosa (10% m/m) através de uma resina de troca iônica (IR120 - Rohm and Haas). As PPFs foram colocadas em um recipiente plástico, com a face oclusal voltada para baixo e 450 ml da solução de ácido silícico 0,5 mol/l foi vertida lentamente até que as pontes ficassem completamente submersas, deixando 1 cm de líquido sobrenadante, para assegurar que as PPFs permaneceriam submersas até se completar o período de infiltração de 120 horas. O recipiente foi fechado hermeticamente para evitar evaporação da solução e armazenado em temperatura ambiente por cinco dias. Completadas 120 h, as pontes foram removidas do gel e deixadas em temperatura ambiente para secarem, com a face oclusal voltada para cima (Figura 18). Em seguida foram sinterizadas no mesmo forno (Vita Zyrcomat T, Vita Zahnfabrik, Alemanha) segundo o programa descrito acima. As pontes inflitradas por sílica não receberam aplicação de glaze.



Figura 18 – Infiltração das PPFs pelo método sol-gel. A) PPFs submersas com a face oclusal voltada para baixo; B e C) líquido sobrenadante; D) secagem com face oclusal voltada para cima.

A infiltração por vidro das amostras do Grupo GZG seguiu o protocolo de Zhang e Kim (2009), e foi realizada no laboratório de Biomateriais e Biomimética da Universidade de Nova York, como descrito em seguida. As PPFs de zircônia présinterizada foram pré-aquecidas a 1400°C por 1 h, e resfriadas. Após o resfriamento, uma suspensão de silicato de vidro SiO<sub>2</sub> (65,5 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11,7%), K<sub>2</sub>O (10,0 %), Na<sub>2</sub>O (7,3%), CaO (3,0 %) and Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (1,9 %) foi pincelada sobre as superfícies internas e externas. A composição do vidro foi especialmente desenvolvida para que o vidro e a zircônia tivessem coeficiente de expansão térmica (CTE) semelhantes. As PPFs revestidas por vidro foram sinterizadas a 1530°C por 2 h e não receberam aplicação de glaze.

A redução das dimensões das pontes (da ordem de 20% a 30%) devido ao processo de densificação que ocorre durante a sinterização final é ilustrada pela figura 19.



Figura 19 - Comparação das dimensões da PPF antes e após a sinterização, ilustrada por uma amostra após a fresagem e uma amostra do grupo controle após da sinterização final. A) vista oclusal; B) vista vestibular; C) PPF sinterizada apoiada sobre a ponte não sinterizada, mostrando a redução das dimensões.

A inspeção visual (macroscópica) das PPFs após o processo de sinterização revelou diferenças tanto em relação à textura superficial, quanto à coloração e translucidez. As PPFs infiltradas por vidro (GZG) apresentaram-se mais lisas e brilhantes do que os grupos controle (CTL) e as infiltradas por sílica (SSG). Foi observada uma pequena diferença de tonalidade entre os pilares e os pônticos no grupo GZG, sendo os pônticos mais claros. O grupo SSG apresentou opacidade aumentada, se comparado ao grupo CTL (Figura 20).



Figura 20 - A inspeção visual pós-sinterização mostrou diferença na cor e no brilho superficial.

A observação em estereomicroscópio mostrou redução de defeitos localizados nas margens cervicais de ambos os pilares, molar e pré-molar (Figura 21).



Figura 21 - Redução dos defeitos cervicais após a sinterização. A) linha de término cervical do pilar 47 antes; e B) após a sinterização.

## 4.2.4 Cimentação

Os pilares de G10 foram condicionados com ácido fluorídrico a 10% (CondAC porcelana, FGM Produtos Odontológicos Ltda, Joinville, SC, Brasil) por 60 s, lavados em água corrente, secos com jatos de ar livres de óleo e silanizados (RelyX<sup>™</sup> Ceramic Primer, 3M ESPE, St. Paul, MN, USA). A figura 22 ilustra a

sequência do tratamento de superfície dos pilares de G10 antes da aplicação do agente cimentante.



Figura 22 – Tratamento de superfície dos pilares de G10. A) condicionamento com HF 10%; B) lavagem; C) aplicação do silano; D) pilares prontos para cimentação.

A superfície interna das PPFs de zircônia foram tratadas seguindo os protocolos (Figura 23) descritos a seguir :

Jateamento com partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica com tamanho médio de 30 µm (Rocatec Soft, 3M ESPE) e aplicação do agente silano (RelyX<sup>™</sup> Ceramic Primer, 3M ESPE, St. Paul, MN, USA), para o grupo CTL.

No grupo SSG o condicionamento das PPFs foi feito com ácido fluorídrico a 2% (Fórmula e Ação Farmácia, São Paulo, SP, Brasil) por 15 s. O adesivo e otimizador de cimentação (OPC, 3M do Brasil Ltda, São José do Rio Preto, SP, Brasil) foram manipulados por 05 s, obedecendo a proporção de 1:1, e aplicados ativamente por 20 s (Radii-cal High Powered LED, SDI Limited, Victoria, Australia). O excesso foi removido com jatos de ar livre de óleo e a polimerização foi feita por 10 s.

O grupo GZG foi condicionado com ácido fluorídrico a 5% (Fórmula e Ação Farmácia, São Paulo, SP, Brasil) por 60 s, lavado e seco. Aplicação da mistura, obedecendo a proporção de 1:1, do adesivo (Single Bond Universal, 3M do Brasil Ltda, São José do Rio Preto, SP, Brasil) e otimizador de cimentação (OPC, 3M do Brasil Ltda, São José do Rio Preto, SP, Brasil). O adesivo e otimizador de cimentação foram manipulados e polimerizados como descrito anteriormente.



Figura 23 - Tratamento de superfície das PPFs conforme grupos experimentais. A) silicatização com Rocatec de uma amostra do grupo controle; B) aplicação de ácido fluorídrico 5% na amostra do grupo GZG; C) aplicação de ácido fluorídrico 2% na amostra do grupo SSG; D) agente silano e E) sistema adesivo empregados em todos os grupos experimentais.
As PPFs foram cimentadas antes da inclusão em poliuretano. Dessa forma foi possível cimentar um pilar por vez, evitando problemas por falta de paralelismo dos pilares (Figura 24). Após o tratamento de superfície dos pilares de G10 e da superfície interna das coroas, porções iguais das pastas base e catalisadora do cimento resinoso dual (Variolink II, Ivoclar Vivadent AG, Liechtenstein) foram manipuladas sobre bloco de papel com espátula plástica por 10 s. O cimento foi aplicado na superfície do pilar de G10, e a ponte foi mantida em posição sob um peso de 750 g. Os excessos de cimento foram removidos e as faces vestibular, lingual e oclusal foram fotopolimerizadas por 40 s cada (Radii-cal High Powered LED). Passados cinco min, as pontes foram armazenadas em água destilada grau 3 até o início do processo de inclusão em poliuretano.



Figura 24 - Cimentação de uma ponte nos pilares de G10. A) cimentação do pré-molar; B) remoção dos excessos de cimento; C) aplicação do cimento no pilar distal; D) cimentação concluída.

#### 4.2.5 Inclusão dos pilares em poliuretano

Uma matriz retangular em alumínio foi confeccionada para possibilitar a inclusão dos pilares de G10 em poliuretano (PUR), com dimensões padronizadas. Cada conjunto de dois pilares com uma PPF cimentada foi posicionado no centro da matriz previamente isolada com vaselina sólida. Porçoes iguais de PUR (polyol + isocyanate) proporção 1:1 F 16 e F 16 ISO (Axson Technologies, Eaton Rapids, MI, USA) foram manipuladas com auxílio de espátula e recipiente plásticos. A mistura foi vertida dentro da matriz até o limite de 1 mm abaixo da linha de término de preparo das coroas. O conjunto era mantido em posição por uma haste metálica, posicionada no centro do pôntico, até que se completasse o processo de cura do PUR. Finalizada a cura, a matriz era desmontada e o conjunto removido e armazenado em água destilada grau 3 por cinco dias, até o início do ensaio (Figura 25).



Figura 25 - Matriz de alumínio para padronização dos corpos de prova. A) matriz desmontada; B) parafuso que possibilitava a abertura da matriz para remoção do bloco de poliuretano; C) aplicação de vaselina sólida com pincel antes da inclusão em poliuretano; D) ponte fixa cimentada sobre pilares de G10, sendo posicionada para inclusão em poliuretano.

### 4.3 Ensaios mecânicos

### 4.3.1 Ensaio monotônico

Para estabelecer a carga inicial do ensaio de fadiga foi necessário calcular a média da carga de fratura monotônica para três amostras de cada grupo. As amostras foram submetidas ao teste de compressão a 30° em relação ao longo eixo, em uma Máquina de Testes Universal (EMIC, São José dos Pinhais, Brasil). A carga foi aplicada por uma ponta esférica de tungstênio-carbide (6 mm de diâmetro) na vertente interna das cúspides mésio-vestibular e vestíbulo-mediana (célula de carga 1000 Kgf; velocidade 1 mm/min), com a amostra imersa em tanque de água, até fraturar (Figura 26).



Figura 26 – Ensaio monotônico em máquina de testes universal. A) pistão aplicador de força em tungstênio-cabide; B) posicionamento do pistão na vertente interna da cúspide vestibular do primeiro molar inferior (pôntico); C) dispositivo com inclinação de 30° submerso em tanque de água destilada; D) amostra fraturada.

#### 4.3.2 Teste de fadiga – Staircase test

Foi determinado para esse estudo que a carga inicial para o teste de fadiga pelo método da escada corresponderia a 70% da média da carga de fratura do ensaio monotônico. Os incrementos aplicados corresponderam a 5% da carga inicial, que foi calculada para cada um dos três grupos experimentais.

Os blocos de poliuretano foram montados em uma base inclinada de modo que a mesa oclusal das PPFs ficasse com inclinação de 30° em relação ao solo. O dispositivo foi acoplado a uma máquina de testes dinâmicos (Instron Electropuls E 3000, Instron, Glenview, IL, EUA) com célula de carga de 5 KN (Dynacell, Instron, Glenview, IL, EUA) e submetidos ao teste *staircase* até ocorrer a falha. O número de ciclos foi limitado a 100.000 e a frequência empregada foi de 5 Hz. O teste era suspenso quando completados os 100.000 ciclos, mesmo que a amostra sobrevivesse.

A primeira amostra de cada grupo foi testada com 70% da média da carga do ensaio monotônico. Se a amostra sobrevivesse, seria feito um incremento de 5%. Caso fraturasse a carga seria reduzida em 5%. Esse procedimento foi feito até que se completasse 20 amostras de cada grupo. Foi testado uma amostra de cada vez, e quando ocorria fratura todos os fragmentos eram recolhidos e armazenados para posterior análise de falhas. Os dados foram tabulados em planilha Excel (Microsoft, Seattle, WA, EUA). A figura 27 mostra o posicionamento de uma amostra na máquina de ensaio (Instron Electropuls E 3000), para teste *staircase*.



Figura 27 – Posicionamento de uma amostra para teste *staircase*. A) verificação da posição do pistão no sentido vestíbulo-lingual; B) verificação da posição do pistão no sentido mésio-distal; C) espécime a ser testado submerso em água destilada; D) máquina de ensaio com dispositivo angulado em posição.

### 4.4 Análises

# 4.4.1 Análise estatística

Os testes de Kolmogorov-Smirnov e Grubbs foram aplicados para verificar se os dados de carga aplicada seguiam a distribuição Gaussiana e a presença de outliers, respectivamente. Em seguida, os dados foram tratados estatisticamente pelo método de Dixon e Mood. Dixon e Mood utilizam técnicas de estimativa de probabilidade máxima para resolver analiticamente o problema de determinar a média e o desvio-padrão (Collins, 1993; Pollak et al., 2006).

### 4.4.2 Análise das falhas

Os fragmentos de cada uma das amostras fraturadas foram recolhidos e identificados para possibilitar a análise da fratura. Esses fragmentos foram remontados e avaliados macroscopicamente para identificar o provável modo como a fratura correu. Para a análise fractográfica, a superfície de fratura foi observada em esteromicroscópio (Zeiss Discovery V20) sem pintura. Em seguida os fragmentos foram pintados com caneta à base de água com ponta de feltro e tinta verde (Paper Mate® Flair M, Atlanta, GA, EUA) para facilitar a identificação da origem (Scherrer et al., 2008). Fragmentos suspeitos de conter a origem em amostras representativas dos grupos foram selecionados para análise por microsocopia eletrônica de varredura (MEV) (Quinn G, 2007; American Society for Testing and Materials, 2015). As amostras selecionadas foram limpas em álcool isopropílico em cuba ultrassônica (Digital Dental Ultrasonic CD-4820, Shenzhen Codyson Electrical Ltd, Guangdong, China) por 10 min, secas e metalizadas com camada de ouro de aproximadamente 12 nm (Emitech SC7620, Quorum Technologies Ltd, Laughton, UK). Em seguida foram examinadas em microscópio eletrônico de varredura (INSPECT S50, FEI, Brno, República Tcheca) para mapeamento da fratura, em alto vácuo, operando com 15 kV e distância de trabalho de 15 a 25 mm. Foram utilizados aumentos de 40x a 800x.

Este capítulo apresenta os resultados dos ensaios mecânicos e o tratamento estatístico dos dados. Também apresenta as análises de falha e os achados fractográficos.

### 5.1 Distribuição dos dados

O teste de Kolmogorov-Smirnov indicou que não houve violação do pressuposto de normalidade. Não foram encontrados *outliers* a um nível de significância de 5% quando aplicado o teste de Grubbs.

### 5.2 Limite de fadiga – Staircase test

A distribuição normal dos dados, os valores dos incrementos (fixos para cada grupo) situados entre metade e duas vezes o desvio padrão (0,5  $\sigma$  a 2,0  $\sigma$ ), o número de amostras por grupo superior a 15 e o fato de termos três ou mais níveis de carga tanto para falha como para sobrevida permitiram que a análise dos dados fosse feita pelo método de Dixon e Mood, com baixo risco de viés (Lin SK et al., 2001; Pollak et al., 2006; Grove, Campean, 2008; Azeez, 2013). A tabela 1 contém os parâmetros e os resultados do teste staircase com intervalo de confiança de 95%.

Pode-se observar que os três grupos diferiram estatisticamente entre si. O menor limite de fadiga foi encontrado no grupo controle e o maior no grupo GZG. O grupo CTL apresentou o menor decréscimo em relação à carga inicial para fratura (15,8% de decréscimo), e o grupo GZG apresentou um decréscimo de quase 40% em relação à carga inicial (Tabela 1). O grupo SSG apresentou o menor desvio-padrão.

Tabela 1 - Média da carga para fratura monotônica\* (CF), parâmetros: carga inicial\* (C) e incremento\* (I); e os resultados: limite de fadiga\* (LF), desvio-padrão\* (DP), intervalo de confiança (IC) e decréscimo da carga para fratura (DCF) do teste *staircase.* (\* valores em Newtons)

	P	arâmetros	6	Resulta			
Grupos	CF (N)	C (N)	I (N)	LF	DP	IC (95%)**	DCF
GZG	3235,50	2264,85	113,24	2006,57	104,20	1934,3 – 2078,7 <sup>a</sup>	37,9
SSG	2619,17	1833,42	91,67	1824,31	69,7	1759,5 – 1889,1 <sup>b</sup>	30,3
CTL	1907,66	1335,36	66,77	1607,27	91,4	1542,9 – 1671,6 <sup>c</sup>	15,8

\*\*Letras diferentes indicam diferença estatística.

Os perfis gerados pelo teste staircase são mostrados na figura 28.



Figura 28 - Perfis *staircase* gerados após o teste, para cada grupo. Formas geométricas vazias representam amostras fraturadas durante o teste.

# 5.3 Análise das falhas e características topográficas

O quadro 6 traz a compilação dos dados sobre a localização da origem da fratura, se houve descolamento dos pilares após a fratura e onde o remanescente de cimento ficou predominantemente aderido.

Quadro 6 - Origem da fraturas, descolamento dos pilares após fratura e local onde o remanescente de cimento ficou aderido

	Origem da fratura			Descolamento (após fratura)			Cimento aderido ao	
Grupo	СМ	0	CD	PM	PD	Ambos	G10	Coping
CTL	03	02	02	-	-	1	-	1
SSG	07	-	03	3	1	2	-	10
GZG	01	06	04	4	1	1	11	

CM: conector mesial; O: oclusal; CD: conector distal; PM: pilar mesial; PD: pilar distal.

As fraturas foram do tipo catastróficas com diferentes padrões de falha. A figura 29 mostra os padrões de fratura nos grupos experimentais.

A figura 30 mostra a sequência de análise realizada antes da microscopia eletrônica de varredura.

O mapeamento da fratura de uma amostra representativa do grupo controle (CTL) é apresentado na figura 31, enquanto o mapeamento de uma amostra dos grupos SSG e GZG são apresentados nas figuras 32 e 33 respectivamente.



Figura 29 - Padrões de fratura nos grupos experimentais. Apenas os grupos CTL e GZG apresentaram origem na face oclusal (amostras A e B respectivamente), sendo esse o padrão predominante no grupo GZG; C, D e E) amostras dos grupos controle (C), sílica sol-gel (D) e GZG (E), mostrando que em todos os grupos algumas fraturas tiveram origem no conector mesial. As fraturas iniciavam na face vestibular do conector mesial e corriam para oclusal e lingual. Em alguns casos ocorria evento secundário no conector distal (D e E). Esse foi o padrão predominante no grupo SSG; F, G e H) amostras dos grupos controle (F), sílica sol-gel (G) e GZG (H), com origem da fratura no conector distal. As fraturas iniciavam na face vestibular do conector distal e corriam para oclusal e lingual do pôntico e cervical do pilar 47. Em alguns casos ocorria evento secundário no conector mesial (F G e H).



Figura 30 - Sequência de análise da amostra 6 pertencente ao grupo GZG: A) remontagem dos fragmentos recuperados após a fratura; B) vista vestibular da área de conector distal; C) mesma área sem o fragmento interposto entre as porções vestibular e lingual do pôntico; D) pesquisa de marcas de fratura no fragmento, pintado com caneta à base d'água; E) vista lingual do pilar 45; F) mesma área após a remoção do fragmento maior. É possível observar os danos na região subjacente ao ponto de aplicação da carga; G) Porção vestibular do fragmento mostra *cone cracks, compression curl e twist hackles;* H) vista oclusal do pôntico onde é possível identificar as marcas dos pontos de contato entre o pistão e a superfície e a separação do pôntico em porções vestibular e lingual; I) porção lingual do pôntico; J) porção vestibular do pôntico após pintura com caneta à base d'água.



Figura 31 - Mapeamento da origem da fratura na amostra 7 do grupo controle. A) a remontagem dos fragmentos da amostra indica que a fratura correu de distal para mesial e o círculo amarelo delimita a região supeita de conter a origem da fratura; B) vista vestibular do pôntico na região de conector distal, com seta apontando a área investigada; C) vista interna do conector distal após a metalização, sendo que a região delimitada por linhas pontilhadas contém a origem da fratura; D) Fotomicrografia com aumento de 40x da área mostrada em C; E) aumento da área delimitada por linhas pontilhadas em D, com setas indicando a direção de propagação da fratura, partindo do defeito iniciador (magnificação: 100x); F) semicírculo tranlúcido restringe a área suspeita sob investigação (magnificação: 400x); G) a estrela indica a origem da fratura (magnificação: 1000x).



Figura 32 - Mapeamento da fratura na amostra 2 do grupo SSG. A) a remontagem dos fragmentos da amostra indica que a fratura correu de mesial para distal e o círculo azul delimita a região supeita de conter a origem da fratura; B) vista vestibular do pré-molar na região de conector mesial; C e D) vista vestibular e interna do conector mesial após a metalização, com seta apontando a área investigada. E) Fotomicrografia com aumento de 40x da área mostrada em D; F) aumento da área delimitada por linhas pontilhadas em E, com setas indicando a direção de propagação da fratura, partindo do defeito iniciador (magnificação: 100x); G) semicírculo tranlúcido restringe a área suspeita sob investigação (magnificação de 400x); H) a estrela indica a origem da fratura (magnificação: 800x).



Figura 33 - Mapeamento da fratura na amostra 15 do grupo GZG. A) a remontagem dos fragmentos indica que a fratura iniciou na oclusal, correu para distal e depois para mesial (setas); B) o círculo delimita a região supeita de conter a origem da fratura; C) vista interna do fragmento vestibular do pôntico após a metalização, com seta apontando a curva de compressão e asteriscos indicando *arrest line*; D) aumento da área delimitada por linhas pontilhadas em C; E) fotomicrografia com aumento de 40x da área mostrada em D; com seta indicando a região investigada; F) aumento da área delimitada por linhas pontilhadas em E, com setas indicando a direção de propagação da fratura, partindo do defeito iniciador (magnificação: 100x);G) semicírculo tranlúcido restringe a área suspeita sob investigação (magnificação de 400x); H) a estrela indica a origem da fratura (magnificação: 800x).

As características da superfície da 3Y-TZP após o teste de fadiga podem ser observadas na figura 34. Os danos provocados na superfície e na subsuperfície também diferiram entre os grupos experimentais. As ranhuras promovidas pelas pontas diamantadas durante a fresagem assistida por computador são mais evidentes nas amostras do grupo SSG.



Figura 34 - Características topográficas nas amostras dos diferentes grupos. A) amostra do grupo controle mostrando camada irregular de glaze que foi perdido na área onde o pistão aplicador de carga contactava a superfície oclusal. No corpo é possível identificar alguns elementos fractográficos: *arrest lines, cone cracks* and *twist hackles*; B) amostra do grupo GZG mostra superfície lisa da camada de vidro e o dano na área onde o pistão contacta a face oclusal; C) superfície interna e externa da amostra sol-gel. Imagens da linha 1 com aumento de 40x, D) amostra do grupo controle mostrando a região próxima à interface adesiva onde não há camada de vidro na amostra do grupo GZG, expondo a zircônia em diferentes níveis de profundidade; F) superfície externa da amostra sol-gel, mostrando ranhuras, provocadas pelo processo de fresagem, parcialmente preenchidas por sílica.

### 6 DISCUSSÃO

Até onde conhecemos, esse é o primeiro estudo a testar PPFs de três elementos do tipo anatômicas, confeccionadas em zircônia 3Y-TZP graduada. De acordo com os resultados obtidos, as técnicas de infiltração de vidro e de sílica nas PPFs de zircônia monolítica aumentaram estatisticamente os limites de fadiga em comparação ao grupo apenas glazeado. Portanto, a hipótese nula foi rejeitada. Discutiremos a seguir o método da pesquisa e os efeitos da gradação no comportamento do material sujeito à fadiga.

### 6.1 Método de pesquisa

As zircônias infiltradas por vidro ou por sílica classificadas como FGMs (Miyamoto et al., 1999) foram testadas em estudos anteriores no formato de placas (plates), barras (beam) e discos (Zhang Y, Kim, 2009; Zhang Y, Ma, 2009; Campos et al., 2016). A geometria das amostras exerce influência na concentração de tensões (Quinn GD et al., 2010) e o uso de amostras com geometria semelhante à usada em clínica nos testes laboratorias de materiais cerâmicos é importante para a relevância do mesmo (Bonfante, 2009; Zhang Y et al., 2016). Foi relatado que as cargas para fratura em superfícies curvas de coroas anatomicamente corretas foram menores que as observadas em coroas planas (Zhang Y et al., 2012a). Além disso, amostras com formato de coroas anatomicamente corretas, cimentadas em sobre pilares com material análogo à dentina tornam as condições do teste mais próximas à situação clínica (Kelly et al., 2010). O posicionamento das amostras com angulação de 30° faz com que sejam sujeitas a cargas oblíquas e em condições extremas de estresses flexurais (Bonfante, 2009; Kou et al., 2015). Ademais, o ambiente úmido pode reduzir a resistência à fratura das cerâmicas (Kohorst et al., 2008; Aboushelib et al., 2009; Borges et al., 2009).

### 6.2 Efeitos da gradação do material

O efeito da adição de pequenas quantidades de sílica à 3Y-TZP já foi discutido em estudos anteriores, que observaram o aumento da resistência à degradação hidrotérmica (low-temperature degradation - LTD), sem alterar a resistência à propagação da trinca. As propriedades mecânicas, o tamanho e a densidade dos grãos também não foram alterados (Gremillard et al., 2002; Samodurova et al., 2015). Observamos no presente estudo que nas amostras infiltradas por sílica pelo método sol-gel houve deposição de sílica nas ranhuras promovidas pelo processo de fresagem por CAD/CAM, preenchendo-as parcialmente (Figura 30). Após aplicação do calor durante o processo de sinterização, a difusão dos átomos de sílica na rede de zircônia resulta na formação de um silicato de zircônio cristalino, sem fase vítrea amorfa. Portanto, a sílica não está em sua forma livre e o aumento do limite de fadiga das pontes infiltradas por esse método não podem ser explicadas pela teoria de Charles e Hillig (1962), que credita o aumento da resistência à dissolução e reprecipitação da sílica na ponta da trinca. Acreditamos que o silicato de zircônio (ZrSiO<sub>4</sub>) formado na superfície da 3Y-TZP reduz o número de defeitos e consequentemente a possibilidade desses, quando submetidos ao estresse mecânico, serem origem de trincas no material cerâmico.

O aumento do limite de fadiga no grupo GZG pode ser associado ao preenchimento dos espaços intergranulares por vidro e também pela camada residual de vidro na superfície das pontes infiltradas, que tem menor módulo elástico e distribui melhor as tensões (Zhang Y et al., 2010). O desvio padrão mais elevado no grupo GZG deve-se ao modo de falha (danos por contato), envolvendo o aparecimento e a propagação de trincas da área de contato oclusal para a região cervical. Para os outros dois grupos, a falha é predominantemente causada por flexão, onde as trincas só crescem a um tamanho crítico relativamente pequeno e, em seguida, rapidamente tornam-se instáveis.

Problemas na interface adesiva e danos ou defeitos do material cerâmico propiciam o surgimento e crescimento lento de trincas (Gonzaga et al., 2011; Amaral et al., 2013;. Zhang Y et al., 2013; Pereira et al., 2015, 2016), que levam a uma

redução tempo-dependente da resistência das cerâmicas (Fischer et al., 2003; Zhang Y, Lawn, 2004). Zhang Y e Kim (2010), observaram que zircônia infiltrada por vidro exibiu melhor resistência aos danos de deslizamento do que zircônias monolíticas e zircônias glazeadas, o que pode justificar o limite de fadiga mais alto entre os grupos experimentais.

Alguns estudos sugerem que a fratura pode originar-se na interface adesiva (Chai et al., 2014, 2015) e que a umidade proveniente dos túbulos dentinários pode influenciar na transformação de fases da zircônia (Jevnikar et al., 2000). Porém, no presente estudo não identificamos fraturas originárias da interface. Segundo Ren et al. (2011) a infiltração de vidro na superfície interna das infraestruturas de zircônia protegeria a mesma da degradação hidrotérmica. Além disso, os autores também concluíram que a zircônia infiltrada apresenta uma superfície mais favorável ao condicionamento ácido para posterior adesão aos cimentos resinosos do que uma zircônia homogênea. Isso foi posteriormente confirmado pelo estudo de Chai et al. (2015), no qual os autores observaram que a energia de fratura interfacial de zircônia graduada era controlada pela energia de fratura do cimento resinoso. Como resultado, a longo prazo, a força de união entre zircônia graduada e cimento resinoso foi tão elevada como a de uma porcelana feldspática.

No presente estudo o descolamento dos pilares após a fratura foi observado em 14 amostras, sendo mais comum nos grupos graduados. O maior número de descolamentos nos grupos graduados pode ter sido devido às cargas mais altas aplicadas nos mesmos. Porém, apesar de o protocolo de cimentação ter sido fiel às recomendações dos autores das técnicas de gradação da zircônia, o local de fixação do cimento foi diferente entre os grupos. No grupo GZG o cimento ficou aderido aos pilares de G10, enquanto no grupo Sol-Gel o cimento permaneceu aderido à superfície interna dos copings. Entretanto, o número de amostras que descolaram após a fratura foi pequeno, impossibilitando tratamento estatístico para estabelecer inferências. Estudos futuros poderão avaliar se há diferença de efetividade dos protocolos de cimentação de cada um dos grupos experimentais. Esse é um ponto importante, visto que estudos de revisão de literatura e revisões sistemáticas com metanálise demostraram que a cimentação influencia na longevidade das próteses de zircônia unitárias ou múltiplas (Edelhof, Özcan, 2007; Özcan, Bernasconi, 2015; Pjetursson et al., 2015; Sailer et al., 2015). Não observamos ocorrência de lascamentos nas amostras testadas, provavelmente porque lascamento é mais provável de ocorrer na porcelana de cobertura, sob cargas oclusais mais baixas (Zhang Y et al., 2013). Todas as fraturas foram catastróficas indicando uma alta resistência à fratura. Isto está em concordância com o estudo de Srikanth et al. (2015), no qual observaram que além de efetivamente melhorar a superfície de cimentação da zircônia, a infiltração de vidro também aumenta a resistência à flexão.

A análise das amostras antes da sinterização mostrou, além das irregularidades características da fresagem assistida por computador, alguns defeitos nas margens cervicais dos pilares, no conector mesial e na face mesial do pré-molar. Entretanto, não observamos fraturas iniciando nesses pontos. Diferente dos materiais dúcteis, a trinca não se inicia naturalmente em materiais cerâmicos friáveis. Tipicamente, ela se inicia em um defeito pré-existente, e quando sofre carregamento, causa concentração de tensões, que levam à propagação da trinca. (Asoo et al., 2000; Vult Von Steyern et al., 2006). A região onde se fez a separação do montador metálico da ponte fresada (face mesial do pré-molar) foi a maior área de dano. Porém, acreditamos que por estar longe dos pontos de concentração de tensões, tais defeitos não estavam associadas aos locais de início das fraturas.

A região cervical pode ser considerada como crítica, por ser um local onde observa-se maior percentual de transformação de fase de tetragonal para monoclínica (Kypraiou et al., 2012) e por apresentar curvatura nos preparos anatômicos (Oilo, Gjerdet, 2013). Apesar de termos observado defeitos nas margens cervicais das coroas tanto de pré-molares como molares, mesmo após a sinterização, não constatamos origem de fratura no término cervical do preparo. As características da região cervical dos pilares do nosso estudo foram: espessura da parede cervical de 0,2 mm e ausência da curvatura característica encontrada na região interproximal dos dentes naturais que acompanha a anatomia da linha cemento-esmalte. É possível que um maior percentual de fase monoclínica na região não seja suficiente para iniciar a fratura e que o fator mais importante seja a associação entre defeitos localizados nas margens com pequeno raio de curvatura da linha de término, como mostra o estudo de Oilo et al. (2015). Esquivel-Upshaw et al. (2014), consideram que as fraturas de FDPs totalmente cerâmicas em dentes posteriores pode ter causa multifatorial, incluindo desenho da prótese, distribuição

de de defeitos, e direção da força.

# 7 CONCLUSÃO

As duas rotas de processamento, infiltração por sílica e por vidro, para obter zircônia graduada, mostraram-se promissoras, com aumento do limite de fadiga em comparação à zircônia monolítica glazeada. A gradação por infiltração de vidro resultou em um maior aumento do limite e alteração do padrão de falha, indicando um aumento de tolerância ao dano. As PPFs graduadas por infiltração de sílica pelo método sol-gel além de um aumento no limite de fadiga, apresentaram um comportamento mais estável e previsível, com pouca diferença entre carga inicial e as cargas com as quais as amostras fraturaram durante o ensaio de fadiga.

# 8 REFERÊNCIAS\*

Aboushelib MN, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. Bridging the gap between clinical failure and laboratory fracture strength tests using a fractographic approach. Dent Mater. 2009 Mar;25(3):383-91. doi: 10.1016/j.dental.2008.09.001.

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

al-Wahadni A, Martin M. Glazing and finishing dental porcelain: a literature review. J Can Dent Assoc. 1998 Sep;64(8):580-3.

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 Nov;101(8):1387–92. doi: 10.1002/jbm.b.32957.

American Society for testing and materials. ASTM C1322-05, Standard practice for fractography and characterization of fracture origins in advanced ceramics [Internet]. Conshohocken: ASTM; 2005 [acesso em 2016 A]. Disponível em http://www.astm.org/org/DATABASE.CART/HISTORICAL/C1322-05.htm.

Anusavice KJ. Cerâmicas odontológicas. In: Anusavise KJ. Phillips: materiais dentários. 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005. p. 619-77.

Anusavice KJ. Standardizing failure, success, and survival decisions in clinical studies of ceramic and metal–ceramic fixed dental prostheses. Dent Mater. 2012 Jan;28(1):102–11. doi: 10.1016/j.dental.2011.09.012.

Asoo B, McNaney JM, Mitamura Y, Ritchie RO. Cyclic fatigue-crack propagation in sapphire in air and simulated physiological environments. J Biomed Mater Res. 2000 Dec 5;52(3):488-91.

Azees AA. Fatique failure and testing method [tese]. Riihimäki: Häme University of Applied Sciences; 2013.

Bartolomé JF, Beltran IJ, Gutiérrez-González CF, Pecharroman C, Muñoz MC, Moya JS. Influence of ceramic–metal interface adhesion on crack growth resistance of ZrO2–Nb ceramic matrix composites. Acta Mater. 2008 Aug;56(14):3358–66.

Belli R, Petschelt A, Hofner B, Hajto J, Scherrer SS, Lohbauer U. Fracture rates and lifetime estimations of CAD/CAM all-ceramic restorations. J Dent Res. 2016 Jan;95(1):67-73. doi: 10.1177/0022034515608187.

<sup>\*</sup> Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [atualizado 04 nov 2015; acesso em 25 jan 2016]. U.S. National Library of Medicine; [about 6 p.]. Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform\_requirements.html

Blatz MB, Chiche G, Holst S, Sadan A. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. Quintessence Int. 2007 Oct;38(9):745-53.

Bohidar SK, Sharma R, Mishra PR. Functionally Graded Materials: a critical review. Int J Res. 2014;7(1):289–301.

Bonfante EA. Confiabilidade e modo de falha de próteses fixas implanto-suportadas metalocerâmicas e em zircônia [tese]. Bauru (SP): Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo; 2009.

Bonfante EA, Rafferty B, Zavanelli RA, Silva NR, Rekow ED, Thompson VP, et al. Thermal/mechanical simulation and laboratory fatigue testing of an alternative yttria tetragonal zirconia polycrystal core-veneer all-ceramic layered crown design. Eur J Oral Sci. 2010 Apr;118(2):202-9. doi: 10.1111/j.1600-0722.2010.00724.x.

Borges GA, Caldas D, Taskonak B, Yan J, Sobrinho LC, de Oliveira WJ. Fracture loads of all-ceramic crowns under wet and dry fatigue conditions. J Prosthodont. 2009 Dez;18(8):649–55. doi: 10.1111/j.1532-849X.2009.00498.x.

Bottino MA, Bergoli C, Lima EG, Marocho SM, Souza RO, Valandro LF. Bonding of Y-TZP to dentin: effects of Y-TZP surface conditioning, resin cement type, and aging. Oper Dent. 2014;39(3):291-300. doi: 10.2341/12-235-L.

Burke FJ, Crisp RJ, Cowan AJ, Lamb J, Thompson O, Tulloch N. Five-year clinical evaluation of zirconia-based bridges in patients in UK general dental practices. J Dent. 2013 Nov;41(11):992-9. doi: 10.1016/j.jdent.2013.08.007.

Campbell FC. Fatigue. In: Campbell FC, editor. Elements of metallurgy and engineering alloys. Cleveland: ASM International; 2008. p. 243-64.

Campos TM, Ramos NC, Machado JP, Bottino MA, Souza RO, Melo RM. A new silica-infiltrated Y-TZP obtained by the sol-gel method. J Dent. 2016 May:48:55-61. doi: 10.1016/j.jdent.2016.03.004.

Chai H, Kaizer M, Chughtai A, Tong H, Tanaka C, Zhang Y. On the interfacial fracture resistance of resin-bonded zirconia and glass-infiltrated graded zirconia. Dent Mater. 2015 Nov;31(11):1304-11. doi: 10.1016/j.dental.2015.08.161.

Chai H, Lee JJ-W, Constantino PJ, Lucas PW, Lawn BR. Remarkable resilience of teeth. Proc Natl Acad Sci U S A. 2009 May;106(18):7289–93. doi: 10.1073/pnas.0902466106.

Chai H, Lee JJ, Mieleszko AJ, Chu SJ, Zhang Y. On the interfacial fracture of porcelain/zirconia and graded zirconia dental structures. Acta Biomater. 2014 Aug;10(8):3756-61. doi: 10.1016/j.actbio.2014.04.016.

Charles RJ, Hillig WB. Symposium on Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving It; 1961 Sep 25-29; Florença, Itália: Charleroi, Union Scientifique Continentale du Verre; 1962. p. 511–27.

Coldea A, Swain MV, Thiel N. Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramicnetwork materials. Dent Mater. 2013 Apr;29(4):419-26. doi: 10.1016/j.dental.2013.01.002.

Collins JA. Failure of materials in mechanical design. 2. ed. Ohio: Wiley Interscience; 1993.

Corazza PH, Feitosa SA, Borges AL, Della Bona A. Influence of convergence angle of tooth preparation on the fracture resistance of Y-TZP-based all-ceramic restorations. Dent Mater. 2013 Mar;29(3):339-47. doi:10.1016/j.dental.2012.12.007.

Demetriou MD, Launey ME, Garrett G, Schramm JP, Hofmann DC, Johnson WL et al. A damage-tolerant glass. Nat Mater. 2011 Feb;10(2):123-8. doi: 10.1038/nmat2930.

Dixon WJ, Mood AM. A method for obtaining and analyzing sensitivity data. J Amer Stat Assoc. 1948;43:109–26. doi: 10.2307/2280071.

Druck CC, Pozzobon JL, Callegari GL, Dorneles LS, Valandro LF. Adhesion to Y-TZP ceramic: Study of silica nanofilm coating on the surface of Y-TZP. J Biomed Mater Part B 2015 Jan;103(1):143-50. doi: 10.1002/jbm.b.33184.

Du J, Niu X, Rahbar N, Soboyejo W. Bio-inspired dental multilayers: effects of layer architecture on the contact-induced deformation. Acta Biomater. 2013 Feb;9(2):5273-9. doi: 10.1016/j.actbio.2012.08.034.

Edelhoff D, Özcan M. To what extent does the longevity of fixed dental prostheses depend on the function of the cement? Working Group 4 materials: cementation. Clin Oral Impl Res. 2007 Jun;18 Suppl 3;193–204. doi:10.1111/j.16000501.2007.01442.x. Errata in: Clin Oral Implants Res. 2008 Mar;19(3):326-8.

Esquivel-Upshaw JF, Mehler A, Clark AE, Neal D, Anusavice KJ. Fracture analysis of randomized implant-supported fixed dental prostheses. J Dent. 2014 Oct;42(10):1335-42. doi: 10.1016/j.jdent.2014.07.001.

Fischer H, Weber M, Marx R. Lifetime prediction of all-ceramic bridges by computational methods. J Dent Res. 2003 Mar;82(3):238-42. Errata in: J Dent Res. 2003 May;82(5):406.

Giordano R, McLaren EA. Ceramics overview: classification by microstructure and processing methods. Compend Contin Educ Dent. 2010 Nov-Dec;31(9):682-4, 686, 686, 688 passim; quiz 698, 700.

Gonzaga CC, Cesar PF, Miranda Jr WG, Yoshimura HN. Slow crack growth and reliability of dental ceramics. Dent Mater. 2011 Apr;27(4):394-406. doi:10.1016/j.dental.2010.10.025.

Gracis S, Thompson VP, Ferencz JL, Silva NR, Bonfante EA. A new classification system for all-ceramic and ceramic-like restorative materials. Int J Prosthodont. 2015 May-Jun;28(3):227-35. doi: 10.11607/ijp.4244.

Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Fantozzi G. Improving the durability of a biomedical-grade zirconia ceramic by the addition of silica. J Am Ceram Soc. 2002;85(2):401–7.

Grove D, Campean F. A comparison of two methods of analysing staircase fatigue test data. Qual Reliab Engng Int. 2008 Jun;24:485–97. doi: 10.1002/qre.899.

Hattori Y, Satoh C, Kunieda T, Endoh R, Hisamatsu H, Watanabe M. Bite forces and their resultants during forceful intercuspal clenching in humans. J Biomech. 2009 Jul;42(10):1533-8. doi: 10.1016/j.jbiomech.2009.03.040.

Heintze SD, Rousson V. Survival of zirconia- and metal-supported fixed dental prostheses: a systematic review. Int J Prosthodont. 2010 Nov-Dec;23(6):493-502.

Henriques B. Inhomogeneous materials perform better: functionally graded materials for biomedical applications. J Powder Metall Min. 2013;2:e112. doi: 10.4172/2168-9806.1000e112.

Hmaidouch R, Weigl P. Tooth wear against ceramic crowns in posterior region: a systematic literature review. Int J Oral Sci. 2013 Dec;5(4):183-90. doi: 10.1038/ijos.2013.73.

Jevnikar P, Sersa I, Sepe A, Jarh O, Funduk N. Effect of surface coating on water migration into resin-modified glass ionomer cements: a magnetic resonance microimaging study. Magn Reson Med. 2000 Nov;44(5):686-91.

Jha DK, Kant T, Shing RK. A critical review of recent research on functionally graded plates. Composite Structures. 2013 Feb;96:833–49. doi: 10.1016/j.compstruct.2012.09.001.

Johansson C, Kmet G, Rivera J, Larsson C, Vult Von Steyern P. Fracture strength of monolithic all-ceramic crowns made of high translucent yttrium oxide-stabilized zirconium dioxide compared to porcelain-veneered crowns and lithium disilicate crowns. Acta Odontol. Scand. 2014 Feb;72(2):145–53. doi: 10.3109/00016357.2013.822098.

Kelly JR, Rungruanganunt P, Hunter B, Vailati F. Development of a clinically validated bulk failure test for ceramic crowns. J Prosthet Dent. 2010 Oct;104(4):228–38. doi: 10.1016/S0022-3913(10)60129-1.

Kim HT, Han JS, Yang JH, Lee JB, Kim SH. The effect of low temperature aging on the mechanical property & phase stability of Y-TZP ceramics. J Adv Prosthodont. 2009 Nov;1(3):113-7. doi: 10.4047/jap.2009.1.3.113.

Kim JW, Covel NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y. Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM zirconia. J Dent Res. 2010a Jan;89(1):91–5. doi: 10.1177/0022034509354193.

Kim JW, Kim JH, Janal MN, Zhang Y. Damage maps of veneered zirconia under simulated mastication. J Dent Res. 2008 Dec;87(12):1127-32.

Kim JW, Liu L, Zhang Y. Improving the resistance to sliding contact damage of zirconia using elastic gradients. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2010b Aug;94(2):347-52. doi: 10.1002/jbm.b.31657.

Koenig V, Vanheusden AJ, Le Goff SO, Mainjot AK. Clinical risk factors related to failures with zirconia-based restorations: an up to 9-year retrospective study. J Dent. 2013 Dec;41(12):1164-74. doi: 10.1016/j.jdent.2013.10.009.

Kohorst P, Dittmer MP, Borchers L, Stiesch-Scholz M. Influence of cyclic fatigue in water on the load-bearing capacity of dental bridges made of zirconia. Acta Biomater. 2008 Sep;4(5):1440-7. doi: 10.1016/j.actbio.2008.04.012.

Kou W, Qiao J, Chen L, Ding Y, Sjögren G. Numerical simulation of the fracture process in ceramic FPD frameworks caused by oblique loading. J Mech Behav Biomed Mater. 2015 Oct;50:206-14. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.06.017.

Kypraiou V, Pelekanos S, Eliades G. Identification of monoclinic phase in CAD/CAM zirconia FPD frameworks. Eur J Esthet Dent. 2012 Winter;7(4):418-29.

Lange FF, Dunlop GL, Davis BI. Degradation during ageing of transformation toughened  $ZrO_2-Y_2O_3$  materials at 250°C. J Am Ceram Soc. 1986;69:237-40.

Larsson C, Wennerberg A. The clinical success of zirconia-based crowns: a systematic review. Int J Prosthodont. 2014 Jan-Feb;27(1):33-43. doi: 10.11607/ijp.3647.

Lawn BR, Bush MB, Barani A, Constantino PJ, Wroe S. Inferring biological evolution from fracture patterns in teeth. J Theor Biol. 2013 Dec 7;338:59-65. doi.org/10.1016/j.jtbi.2013.08.029.

Lawson NC, Janyavula S, Syklawer S, McLaren EA, Burgess JO. Wear of enamel opposing zirconia and lithium disilicate after adjustment, polishing and glazing. J Dent. 2014 Dec;42(12):1586-91. doi: 10.1016/j.jdent.2014.09.008.

Le M, Papia E, Larsson C. The clinical success of tooth and implant-supported zirconia-based fixed dental prostheses. A systematic review. J Oral Rehabil. 2015 Jun;42(6):467-80. doi: 10.1111/joor.12272.

Lin KR, Chang CH, Liu TH, Lin SW, Lin CH. Experimental and numerical estimations into the force distribution on an occlusal surface utilizing a flexible force sensor array. J Biomech. 2011 Jul;44(10):1879-84. doi: 10.1016/j.jbiomech.2011.04.032.

Lin SK, Lee YL, Lu MW. Evaluation of the staircase and the accelerated test methods for fatigue limit distributions. Int J Fatigue. 2001 Jan;23:75-83.

Livage J. Sol-gel processes. Curr Opin Solid State Mater Sci. 1997 Apr;2(2):132–8. doi: 10.1016/S1359-0286(97)80057-5.

Lucas PW, Constantino PJ, Wood BA, Lawn BR. Dental enamel as a dietary indicator in mammals. Bio Essays. 2008;30:374–85.

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

Melo RM, Souza R, Dursun E, Monteiro E, Valandro LF, Bottino MA. Surface treatments of zirconia to enhance bonding durability. Oper Dent. 2015;40(6):636-43. doi: 10.2341/14-144-L.

Miyamoto Y, Kaysser WA, Rabin BH, Kawasaki A, Ford RG. Processing and fabrication. In: Miyamoto Y, Kaysser WA, Rabin BH, Kawasaki A, Ford RG, editores. Functionally Graded Material: design, processing and applications. Nova York: Springer; 1999. p. 161-245.

Moráguez OD, Wiskott HW, Scherrer SS. Three to nine-year survival estimates and fracture mechanisms of zirconia- and alumina-based restorations using standardized criteria to distinguish the severity of ceramic fractures. Clin Oral Investig. 2015 Dec;19(9):2295-307. doi: 10.1007/s00784-015-1455-y.

Mortensen A, Suresh S. Functionally graded metals and metal, ceramic, composites, Part 1: Processing. Inter Mater Ver. 1995;40(6): 239-65. doi: 10.1179/imr.1995.40.6.239.

Nakamura K, Harada A, Kanno T, Inagaki R, Niwano Y, Milleding P, Örtengren U. The influence of low-temperature degradation and cyclic loading on the fracture resistance of monolithic zirconia molar crowns. J Mech Behav Biomed Mater. 2015Jul;47:49-56. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.03.007.

Niu X, Rahbar N, Farias S, Soboyejo W. Bio-inspired design of dental multilayers: experiments and model. J Mech Behav Biomed Mater. 2009 Dec;2(6):596-602. doi: 10.1016/j.jmbbm.2008.10.009.

Nordahl N, Vult von Steyern P, Larsson C. Fracture strength of ceramic monolithic crown systems of different thickness. J Oral Sci. 2015 Set;57(3):255-61. doi: 10.2334/josnusd.57.255.

Ogliari AO. Desenvolvimento de um método simplificado para obtenção de adesão à zircônia [Dissertação]. Pelotas (RS): Universidade Federal de Pelotas; 2012.

Øilo M, Gjerdet NR. Fractographic analyses of all-ceramic crowns: a study of 27 clinically fractured crowns. Dent Mater. 2013 Jun;29(6):e78-84. doi: 10.1016/j.dental.2013.03.018.

Øilo M, Kvam K, Gjerdet NR. Load at fracture of monolithic and bilayered zirconia crowns with and without a cervical zirconia collar. J Prosthet Dent. 2016 May;115(5):630-6. doi: 10.1016/j.prosdent.2015.11.017. Epub 2016 Jan 13.

Øilo M, Kvam K, Reisegg K, Gjerdet NR. The effects of margin curvature on load at fracture of ceramic crowns. Int J Prosthodont. 2015 Jul-Aug;28(4):357-9. doi: 10.11607/ijp.4191.

Oliveira-Ogliari A, Collares FM, Feitosa VP, Sauro S, Ogliari FA, Moraes RR. Methacrylate bonding to zirconia by in situ silica nanoparticle surface deposition. Dent Mater. 2015 Jan;31(1):68-76. doi: 10.1016/j.dental.2014.11.011.

Özcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. J Adhes Dent. 2015 Feb;17(1):7-26. doi:10.3290/j.jad.a33525.

Pang Z, Chughtai A, Sailer I, Zhang Y. A fractographic study of clinically retrieved zirconia-ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. Dent Mater. 2015 Out;31(10):1198-1206. doi: 10.1016/j.dental.2015.07.003.

Passos SP, May LG, Barca DC, Özcan M, Bottino MA, Valandro LF. Adhesive quality of self-adhesive and conventional adhesive resin cement to Y-TZP ceramic before and after aging conditions. Oper Dent. 2010;35(6):689-96. doi: 10.2341/10-157-L.

Pereira GK, Amaral M, Cesar PF, Bottino MC, Kleverlaan CJ, Valandro LF. Effect of low-temperature aging on the mechanical behavior of ground Y-TZP. J Mech Behav Biomed Mater. 2015 May;45:183-92. doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.12.009.

Pereira GK, Silvestri T, Amaral M, Rippe MP, Kleverlaan CJ, Valandro LF. Fatigue limit of polycrystalline zirconium oxide ceramics: Effect of grinding and low-temperature aging. J Mech Behav Biomed Mater. 2016 Aug;61:45-54. doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.01.006.

Pereira MM, Vasconcelos WL, Zavagila CA. Materiais cerâmicos: ciência e aplicação como biomateriais. In: Oréfice LR, Pereira MM, Mansur HS. Biomateriais: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica; 2006. p 59-81.

Petrini M, Ferrante M, Su B. Fabrication and characterization of biomimetic ceramic/polymer composite materials for dental restoration. Dent Mater. 2013 Apr;29(4):375-81. doi: 10.1016/j.dental.2012.12.004.

Pihlaja J, Näpänkangas R, Raustia A. Early complications and short-term failures of zirconia single crowns and partial fixed dental prostheses. J Prosthet Dent. 2014 Oct;112(4):778-83. doi: 10.1016/j.prosdent.2014.03.008.

Pjetursson BE, Sailer I, Makarov NA, Zwahlen M, Thoma DS. All-ceramic or metalceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic reviewof the survival and complication rates. Part II: Multiple-unit FDPs. Dent Mater. 2015 Jun;31(6):624-39. doi: 10.1016/j.dental.2015.02.013.

Pollak R, Palazotto A, Nicholas T. A simulation-based investigation of the staircase method for fatigue strength testing. Mech Mater. 2006;38(12):1170–81. doi:10.1016/j.mechmat.2005.12.005.

Queiroz JR, Duarte DA, Souza RO, Fissmer SF, Massi M, Bottino MA. Deposition of SiOx thin films on Y-TZP by Reactive Magnetron Sputtering: influence of plasma parameters on the adhesion properties between Y-TZP and resin cement for application in dental prosthesis. Mater Res. 2011;14(2) 212–6. doi: 10.1590/S1516-14392011005000032.

Quinn GD, Ives LK, Jahanmir S. On the nature of machining cracks in ground ceramics: Part I: SRBSN strengths and fractographic analysis. Mach Sci Technol 2005;99(2):169–210. doi: 10.1081/MST-200059038. [acesso em 2016 Jan 16]. Disponível em: http://www.nist.gov/customcf/get\_pdf.cfm?pub\_id=850928.

Quinn GD, Studart AR, Hebert C, VerHoef JR, Arola D. Fatigue of zirconia and dental bridge geometry: Design implications. Dent Mater. 2010 Dec;26(12):1133-6. doi: 10.1016/j.dental.2010.07.014.

Quinn G. Fractography of ceramics and glasses [Internet]. Washington: National Institute of Standards and Technology; 2007.

Ramos CM, Cesar PF, Bonfante EA, Rubo JH, Wang L, Borges AF. Fractographic principles applied to Y-TZP mechanical behavior analysis. J Mech Behav Biomed Mater. 2016 Apr;57:215-23. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.12.006.

Ren L, Janal MN, Zhang Y. Sliding contact fatigue of graded zirconia with external esthetic glass. J Dent Res. 2011 Sep;90(9):1116-21.

Rinke S, Kramer K, Bürgers R, Roediger M. A practice-based clinical evaluation of the survival and success of metal-ceramic and zirconia molar crowns: 5-year results. J Oral Rehabil. 2016 Feb;43(2):136-44. doi: 10.1111/joor.12348.

Ritchie RO. The conflicts between strength and toughness. Nat Mater. 2011 Oct 24;10(11):817-22. doi: 10.1038/nmat3115.

Sabrah AH, Cook NB, Luangruangrong P, Hara AT, Bottino MC. Full-contour Y-TZP ceramic surface roughness effect on synthetic hydroxyapatite wear. Dent Mater. 2013 Jun;29(6):666-73. doi: 10.1016/j.dental.2013.03.008.

Sailer I, Makarov NA, Thoma DS, Zwahlen M, Pjetursson BE. All-ceramic ormetalceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs). Dent Mater. 2015 Jun;31(6):603-23. doi: 10.1016/j.dental.2015.02.011.

Samodurova A, Kocjan A, Swain MV, Kosmač T. The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics. Acta Biomater. 2015 Jan;11:477-87. doi: 10.1016/j.actbio.2014.09.009.

Scherrer SS, Quinn GD, Quinn JB. Fractographic failure analysis of a Procera AllCeram crown using stereo and scanning electron microscopy. Dent Mater. 2008 Aug;24(8):1107-13. doi: 10.1016/j.dental.2008.01.002.

Schijve J. Fatigue of structures and materials in the 20th century and the state of the art. Inter J Fatigue. 2003 Aug;25(8):679-702. doi:10.1016/S0142-1123(03)00051-3.

Schley JS, Heussen N, Reich S, Fischer J, Haselhuhn K, Wolfart S. Survival probability of zirconia-based fixed dental prostheses up to 5 yr: a systematic review of the literature. Eur J Oral Sci. 2010 Oct;118(5):443-50. doi:10.1111/j.1600-0722.2010.00767.x.

Schmitter M, Mueller D, Rues S. Chipping behavior of all-ceramic crowns with zirconia framework and CAD/CAM manufactured veneer. J Dent. 2012 Feb;40(2):154-62. doi: 10.1016/j.jdent.2011.12.007.

Shelby JE. Introduction to glass science and technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 1997.

Shi JY, Li X, Ni J, Zhu ZY. Clinical evaluation and patient satisfaction of single zirconia-based and high-noble alloy porcelain-fused-to-metal crowns in the esthetic area: a retrospective cohort study. J Prosthodont. 2015 Sep 16. doi: 10.1111/jopr.12344. [Epub ahead of print].

Shinogaya T, Bakke M, Thomsen CE, Vilmann A, Sodeyama A, Matsumoto M. Effects of ethnicity, gender and age on clenching force and load distribution. Clin Oral Investig. 2001 Mar;5(1):63-8.

Smirnov A, Gutierrez-Gonzalez CF, Bartolomé JF. Cyclic fatigue life and crack growth behavior of zirconia-niobium composites. J Am Ceram Soc. 2013;96(6):1709–12.

Srikanth R, Kosmac T, Della Bona A, Yin L, Zhang Y. Effects of cementation surface modifications on fracture resistance of zirconia. Dent Mater. 2015 Apr;31(4):435-42. doi: 10.1016/j.dental.2015.01.013.

Stober T, Bermejo JL, Rammelsberg P, Schmitter M. Enamel wear caused by monolithic zirconia crowns after 6 months of clinical use. J Oral Rehabil. 2014 Apr;41(4):314–22. doi: 10.1111/joor.12139.

Studart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ. Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the design of dental bridges. Dent Mater. 2007 Jan;23(1):106–14.

Sun T, Zhou S, Lai R, Liu R, Ma S, Zhou Z, et al. Load-bearing capacity and the recommended thickness of dental monolithic zirconia single crowns. J Mech Behav Biomed Mater. 2014 Jul;35:93-101. doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.03.014.

Swain MV. Impact of oral fluids on dental ceramics: what is the clinical relevance? Dent Mater. 2014 Jan;30(1):33-42. doi: 10.1016/j.dental.2013.08.199.

Tartaglia GM, Sidoti E, Sforza C. Seven-year prospective clinical study on zirconiabased single crowns and fixed dental prostheses. Clin Oral Investig. 2015 Jun 19(5):1137–45. doi: 10.1007/s00784-014-1330-2.

Tsukada G, Sueyoshi H, Kamibayashi H, Tokuda M, Torii M. Bending strength of zirconia/porcelain functionally graded materials prepared using spark plasma sintering. J Dent. 2014 Dec;42(12):1569-76. doi: 10.1016/j.jdent.2014.09.012.

Valentino TA, Borges GA, Borges LH, Platt JA, Correr-Sobrinho L. Influence of glazed zirconia on dual-cure luting agent bond strength. Oper Dent. 2012 Mar-Apr;37(2):181-7. doi: 10.2341/10-220-L.

Vanderlei A, Bottino MA, Valandro LF. Evaluation of resin bond strength to yttriastabilized tetragonal zirconia and framework marginal fit: comparison of different surface conditionings. Oper Dent. 2014;39(1):50-63. doi: 10.2341/12-269-L.

Vult von Steyern P, Ebbesson S, Holmgren J, Haag P, Nilner K. Fracture strength of two oxide ceramic crown systems after cyclic pre-loading and thermocycling. J Oral Rehabil. 2006 Sep;33(9):682-9.

Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of water on the degradation process of Y-TZP. J Mater Sci Lett. 1987;6:465-467.

Zhang J, Kececioglu DB. New approaches to determine the endurance strength distribution. The 4th ISSAT International Conference on Reliability and Quality in Design; 1998 Aug 12-14; Seattle, Washington. p. 297–301.

Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. Dent Mater. 2014 Oct;30(10):1195-203. doi: 10.1016/j.dental.2014.08.375.

Zhang Y, Chai H, Lawn BR. Graded structures for all-ceramic restorations. J Dent Res. 2010 Apr;89(4):417-21. doi: 10.1177/0022034510363245.

Zhang Y, Chai H, Lee JJ, Lawn BR. Chipping resistance of graded zirconia ceramics for dental crowns. J Dent Res. 2012a Mar;91(3):311–5. doi:10.1177/0022034511434356.

Zhang Y, Kim JW. Graded structures for damage resistant and aesthetic all-ceramic restorations. Dent Mater. 2009 Jun;25(6):781-90. doi: 10.1016/j.dental.2009.01.002.

Zhang Y, Kim JW. Graded zirconia glass for resistance to veneer fracture. J Dent Res. 2010 Oct;89(10):1057-62. doi: 10.1177/0022034510375289.

Zhang Y, Kim JW. New York University. Graded glass/zirconia/glass structures for damage resistant ceramic dental and orthopedic prostheses. US 20110070452 A1, 2011.

Zhang Y, Lawn BR. Long-term strength of ceramics for biomechanical applications. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2004 May;69(2):166-72.

Zhang Y, Ma L. Optimization of ceramic strength using elastic gradients. Acta Mater. 2009 May 1;57(9):2721-9.

Zhang Y, Mai Z, Barani A, Bush M, Lawn B. Fracture-resistant monolithic dental crowns. Dent Mater. 2016 Mar;32(3):442-9. doi: 10.1016/j.dental.2015.12.010.

Zhang Y, Sailer I, Lawn BR. Fatigue of dental ceramics. J Dent. 2013 Dec;41(12):1135-47. doi: 10.1016/j.jdent.2013.10.007.

Zhang Y, Sun MJ, Zhang D. Designing functionally graded materials with superior load-bearing properties. Acta Biomater. 2012b Mar;8(3):1101-08. doi: 10.1016/j.actbio.2011.11.033.