



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

NAYARA FERNANDA BARCHETTA

**PROTOCOLO PARA SINTERIZAÇÃO DE ZIRCÔNIA
ODONTOLÓGICA POR ENERGIA DE MICRO-ONDAS**

2015

NAYARA FERNANDA BARCHETTA

**PROTOCOLO PARA SINTERIZAÇÃO DE ZIRCÔNIA
ODONTOLÓGICA POR ENERGIA DE MICRO-ONDAS**

Dissertação 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 MESTRE, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA, especialidade PRÓTESE DENTÁRIA.

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

Co-orientadora: Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

São José dos Campos

2015

Apresentação gráfica e normatização de acordo com:
Alvarez S, Coelho DCAG, Couto RAO, Durante APM. Guia prático para
Normalização de Trabalhos Acadêmicos do ICT. Rev. São José dos
Campos: ICT/UNESP; 2016.

Barchetta, Nayara Fernanda

Protocolo para sinterização de zircônia odontológica por energia de
micro-ondas / Nayara Fernanda Barchetta. - São José dos Campos :
[s.n.], 2015.
56 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação
em Odontologia Restauradora - Instituto de Ciência e Tecnologia de
São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista, 2015.

Orientador: Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra
Co-orientador: Dolores Ribeiro Ricci Lazar.

1. Cerâmica. 2. Micro-ondas. 3. Esfriamento. 4. Resistência de
Materiais. 5. Materiais Dentários. I. Saavedra, Guilherme de
Siqueira Ferreira Anzaloni , orient. II. Lazar, Dolores Ribeiro
Ricci , co-orient. 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. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Achille Bassi e Seção Técnica de Informática,
ICMC/USP com adaptações - STATi e STI do ICT/UNESP. Dados fornecidos pelo autor.

AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer
meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

São José dos Campos, 02 de dezembro de 2015
E-mail: nayara_barchetta2@hotmail.com

Assinatura: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloní Saavedra

(Orientador)

Instituto de Ciência e Tecnologia

UNESP

Câmpus de São José dos Campos

Profa. Dra. Renata Marques de Melo Marinho

Instituto de Ciência e Tecnologia

UNESP

Câmpus de São José dos Campos

Prof. Dr. Rubens Guimarães Filho

Universidade de Taubaté

UNITAU

Câmpus de Taubaté

São José dos Campos, 02 de dezembro de 2015.

DEDICATÓRIA

À Deus, que durante toda minha vida sempre esteve e estará presente, me proporcionando depois de momentos de turbilhões de dificuldades, momentos que jamais serão esquecidos de tantas alegrias, por sempre ter me guiado e me cuidado nas viagens que fiz e faço para seguir meus sonhos. Sempre está comigo e sempre estará, por onde eu andar, levo-o no coração e pensamento.

*À minha família, base de tudo! Sem a qual eu nada seria. Meus pais, **Oswaldo** e **Paula**. Vocês são minha vida! Aos meus irmãos **Ro**, **Gi** e **Vi**. Amo vocês! Um por todos e todos por um!*

*A minha avó **Silvina**, que é a inspiração, a matriarca, o amor pela família, em forma de pessoa. Aos meus avós **Cleide** e **Tó**, obrigada pelo apoio de sempre. Às minhas **Tias**, **Tios**, **Primos** e **Primas**, Aos meus bisavós **Fernando** e **Margarida**, que nos passam ensinamentos valiosos para a vida.*

*À família que ganhei de presente, avós **Ivone** e **Darcy**, E à **Carminha**, obrigada pelo apoio.*

*Ao meu noivo **Fábio**, obrigada por tudo meu amor!*

À todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha história de vida até aqui, por cada canto que passei, tudo que vivi e presencie, me ensinou a ser uma pessoa cada vez melhor e com mais esperança em um mundo melhor a cada dia.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

*Ao meu orientador, **Prof. Guilherme Saavedra**, que sempre busca extrair o melhor de nós. Me apresentou à um novo mundo dentro da odontologia, um mundo de apaixonados pela profissão que exercem. Sempre buscando cada vez mais conhecimento e novas tecnologias, para uma odontologia de excelência. Obrigada pelos ensinamentos, conversas, oportunidades e orientações. O senhor é um grande exemplo, como professor e como pai da Marcella!*

*Aos professores do IPEN e à minha co-orientadora, **Prof. Valter Ussui**, **Prof. Walter Kenji** e **Profa. Dolores Lazar**, os quais tive a oportunidade de conhecer. Me acolheram, sempre muito prestativos e com ótimas ideias para melhorar as pesquisas. Esse comprometimento com o ensino e pesquisa é inspirador. Me sinto privilegiada em poder ter conhecido e participado um pouco do trabalho que realizam. Foi sempre muito agradável estar aí. Obrigada pelo carinho.*

*À **Anelyse Arata**, que nos proporcionou essa ponte entre UNESP e IPEN, muito obrigada, você foi essencial para a formação e conclusão deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista, Campus de São José dos Campos, tendo como diretor o Prof. Estevão Tomomitsu Kimpara. Esta instituição me acolheu e se tornou minha segunda casa. Serei eternamente grata pelas oportunidades a mim proporcionadas.

Ao programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora, coordenado pelo Prof. Alexandre Luiz Souto Borges. Com o qual, aprendi muito. Sempre minimizou a carga do dia a dia, nos ensinando que pode e deve haver alegria, em todos os momentos do nosso dia, sem perdermos o foco e a responsabilidade.

Ao Prof. Marco Antonio Bottino pela coordenação da especialidade de prótese dentária do programa de pós-graduação, e pelas lições para a vida e profissão à nós passadas, a cada reunião de sexta-feira.

Á Profa. Marcia Carneiro Valera, por toda a dedicação à todos nós alunos da Pós-Graduação.

À todos os Departamentos nos quais passei, para a realização deste e de outros trabalhos: Dep. Dentística, Dep. de Microbiologia, Dep. de Patologia.

À equipe da **Biblioteca**, que sempre estão dispostos a nos ajudar com seus conhecimentos. Em especial à **Renata** que ajudou na formatação deste trabalho.

A Secretaria de Pós-Graduação composta pela **Rosemary Salgado**, que recentemente se aposentou, mas nos ajudou demais, assim como o **Bruno** e o **Ivan**.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo apoio financeiro a mim concedido durante o mestrado.

À empresa **VIPI**, em especial ao **Fabio Costa**, que nos intermediou, para o fornecimento do material utilizado neste estudo.

Ao **Prof. Ivan Balducci** pela amizade, disposição em sempre ajudar com a análise estatística, deste trabalho e também de outros. Obrigada!

Aos **Professores Lafayette Nogueira, Tarcisio Arruda, Rubens Nissie Tango, Alberto Noriuki Kojima, Maximiliano Piero Neisser e a Profa. Pesquisadora Renata Melo**, meus agradecimentos pelos ensinamentos à mim passados e pela disposição em sempre nos ajudar.

À equipe técnica do Departamento de Prótese Dentária, sempre disposta: **Tháís Cachuté Paradella, Fernando Pontes, Marco Antônio Alfredo, Lilian Maria Vilela, Juliana e Marcio**.

E um agradecimento em especial ao nosso querido **Marcos Vestalli (in memorian)**, que nos deixou tão cedo, mas que plantou uma semente de sua bondade no coração de cada um de nós.

*Ao pessoal que cuida dos detalhes para que nosso dia seja mais proveitoso, **equipe da limpeza, da portaria, da cantina**. Principalmente a dona **Expedita**, que sempre muito alegre por onde passa, nos contagia.*

*Aos **alunos de graduação da disciplina de prótese total de 2014 e 2015 noturno**, pela oportunidade de acompanhar um pouco da futura brilhante profissão que escolheram.*

*À Aluna da graduação **Gabriela Raine**, que sempre se mostrou disposta a ajudar, em nossos trabalhos.*

*Aos meus colegas de turma de mestrado: **Ana Flávia Reis, Ana**, quem mais compartilhou comigo, das alegrias e angústias desse tempo em que passamos no mestrado, muitas risadas e lágrimas, mas que no fim, o que ficou foi uma grande amizade e companheirismo. **Rafaela Canavezi, Rafa**, conterrânea taubateana, foram muitas viagens idas e vindas de nossa cidade, e muitas risadas nesse percurso, obrigada por mostrar um caminho às vezes mais leve disso tudo. **Pollyanna Nogueira, Polly**, sempre disposta a ajudar a todos, me apresentou a muitos lugares ainda por mim desconhecidos da faculdade e sempre me ajudou quando precisei, e com muitas risadas no tempo que ficamos no laboratório. **Tabata Sato**, sempre tão dedicada e batalhadora, foram muito divertidas as partidas de futebol das meninas da pós, precisamos repetir. **Leandro Santis**, sempre muito calmo e com solução para tudo. Esse é o Leandro. Minha turma de mestrado vocês são demais. Espero revê-los em breve. Muito Sucesso à todos!*

*Às amigas, doutoranda **Regina Villefort**, mulher guerreira, esforçada e exemplo de perseverança; e a pós-doutoranda **Marina Amaral**, pelos ensinamentos sobre pesquisa e pelo exemplo de competência e empenho no que faz.*

Aos amigos da pós-graduação, obrigada pelo bom convívio:
Vinicius Anéas, Aline Lins, Nathália Ramos, Gabriela Freitas Ramos, Julio Luz, Ligia Tiaki, Ronaldo Luis, Lilian Anami, Fernanda Campos, Fernanda Papaiz, Alecsandro, Carol Martinelli, Ana Carol, Anna Karina, Samia, Aline Barcellos, Aline Firmino, João, Amanda, Eliseo, Larissa, Karen, Kiko, Gabi Nishioka, Jéssica e Patrícia.

Aos amigos do IPEN-CCTM, obrigada pelo convívio, ajuda para conclusão deste trabalho e por me receberem tão bem.

*Aos meus amigos da vida e de profissão, que sempre me incentivaram para a formação deste trabalho: **Prof. Rubens Guimarães Filho, Leonardo de Souza, Eurico Candido e Profa. Juliana Madureira.** Obrigada pelo apoio e pelos ensinamentos!*

*Sou eternamente grata à **Deus**, por permitir que eu siga meus sonhos e colocar em minha vida pessoas de bom coração, fazendo com que esse caminho por vezes não muito fácil, se torne mais leve de ser trilhado.*

À todas as pessoas que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

“A história da nossa vida é escrita à caneta, e não há como apagá-la. Portanto, sempre dê o melhor de si.”

Paí
Oswaldo Barchetta Neto

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	12
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1 Zircônia (ZrO₂).....	21
2.1.1 Zircônia na Odontologia.....	20
2.1.2 Análise microestrutural.....	22
2.2 Sinterização.....	25
2.2.1 Sinterização convencional.....	27
2.2.2 Sinterização por micro-ondas	29
2.2.3 Sinterização: convencional x micro-ondas.....	32
3 PROPOSIÇÃO	36
3.1 Objetivos do estudo.....	36
3.2 Hipóteses do estudo.....	36
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4.1 Material	38
4.2 Métodos.....	39
4.3 Confeção dos corpos de prova	40
4.3.1 Sinterização dos corpos de prova	41
4.4 Caracterização microestrutural.....	45
4.4.1 Difração de Raios-X.....	45
4.4.2 Densidade.....	45
4.4.3 Tamanho de grão.....	46
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	46

4.5 Ensaio Mecânico.....	47
4.5.1 Resistência à flexão biaxial.....	47
5 RESULTADOS.....	49
5.1 Caracterização microestrutural.....	49
5.1.1 Difração de Raios-X.....	49
5.1.2 Densidade	51
5.1.3 Tamanho de grão.....	52
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	53
5.2 Ensaio mecânico	55
5.2.1 Resistência à flexão biaxial.....	55
6 DISCUSSÃO.....	60
6.1 A Importância da pesquisa.....	60
6.2 Caracterização do material e ensaio mecânico.....	61
7 CONCLUSÕES.....	66
8 REFERÊNCIAS.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAD-CAM	= <i>Computer Aided Design - Computer Aided Machine</i>
ZrO ₂	= Dióxido de Zircônio
HV	= Dureza Vickers
GHz	= Giga hertz
g/cm ³	= Grama por centímetro cúbico
°C	= Grau Celsius
h	= Hora
Mi	= Massa Imersa
Ms	= Massa seca
Mu	= Massa úmida
MPa	= Mega pascal
M	= Metros
Mm	= Micrometro
MEV	= Microscopia Eletrônica de Varredura
Mm	= Milímetros
min	= Minutos
M	= Módulo de Weibull
n	= Número de amostras por grupo
N	= Número total de amostras
Al ₂ O ₃	= Óxido de Alumínio
CaO	= Óxido de Cálcio
CeO ₂	= Óxido de Cério
Y ₂ O ₃	= Óxido de ítrio
MgO	= Óxido de Magnésio
CS	= <i>Conventional Sintering</i> - Sinterização Convencional
MS	= <i>Microwave Sintering</i> - Sinterização por micro-ondas
T-M	= Transformação de fase da Zircônia de tetragonal para monoclinica

ZTA	= <i>Zirconia Toughened Alumina</i> = Alumina reforçada com zircônia
Mg-PSZ	= <i>Mg - Partially stabilized Zirconia</i> = Zircônia parcialmente estabilizada com Magnésia
Y-TZP	= <i>Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystals</i> = Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria
Zr	= Zircônio

Barchetta NF. Protocolo para sinterização de zircônia odontológica por energia de micro-ondas [dissertação]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2015.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o impacto da temperatura de sinterização e resfriamento, no comportamento mecânico e microestrutural da cerâmica odontológica Y-TZP, sinterizada por energia de micro-ondas. Variaram-se a temperatura de sinterização e resfriamento a fim de se desenvolver um protocolo, que mantenha a microestrutura da zircônia compatível à obtida com sinterização convencional. Dessa forma, buscou-se otimizar o processo fazendo uso das principais vantagens da energia de micro-ondas: economia de energia, tempo de processo reduzido e absorção volumétrica de energia pelo material. Foram confeccionados N=84 discos por meio de CAD-CAM para obter padronização no tamanho dos discos de acordo com a ISO 6872, os discos foram divididos em 7 grupos n=12, o Grupo Controle foi sinterizado de modo convencional, e os Grupos Experimentais foram sinterizados por energia de micro-ondas, nos quais variaram-se a temperatura de sinterização (S) e a temperatura de resfriamento (R), formando os grupos: S1400RR, S1400R400, S1400R25, S1450RR, S1450R400 e S1450R25. Para caracterização microestrutural foram realizadas medidas de densidade, análises de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tamanho de grãos. A caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaios de resistência à flexão biaxial. Os resultados de resistência à flexão obtidos foram analisados estatisticamente (ANOVA, Tukey, Sidak e Dunnett), sendo que os Grupos Controle ($806,1 \pm 105,8$ MPa) e S1450 ($824,7 \pm 99,12$ MPa) não se diferenciaram. Somente os Grupos sinterizados à 1400 °C ($681,9 \pm 91,17$ MPa) apresentaram médias inferiores. Este mesmo fato ocorreu quando se analisou a densidade. A análise de DRX mostrou que a fase tetragonal prevaleceu em todos os grupos. Pode-se então, sugerir um protocolo ideal para sinterização de Y-TZP por energia de micro-ondas: temperatura de 1450°C durante 15 min e resfriamento rápido, obtendo compatibilidade com o método convencional e otimização do processo.

Palavras-chave: Cerâmica. Micro-ondas. Esfriamento. Resistência de materiais. Materiais dentários.

Barchetta NF. Protocol for microwave-sintering of dental zirconia [dissertation]. São José dos Campos (SP): Institute of Science and Technology, ICT/UNESP – São Paulo State University; 2015.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the impact of sintering and cooling temperatures in the mechanical and microstructural behavior of microwave-sintered Y-TZP ceramics. The sintering and cooling temperatures were varied at given range in order to develop a protocol, which could maintain the zirconia microstructure compatible to the one obtained by conventional sintering. Thus, in this study the sintering process was optimized with the use of the main microwave energy qualities: energy-saving, reduced processing time and volumetric energy absorption by the material. Eighty-four discs were prepared with CAD-CAM (n=84) for discs size standardization, following ISO 6872. The discs were distributed into 7 groups (n=12), Control Group = conventional sintering. Other Groups, with microwave-sintered discs, with variations in sintering (S) and cooling (R) temperatures, formed the following sub-groups: S1400RR, S1400R400, S1400R25, S1450RR, S1450R400 and S1450R25. For microstructural analysis, the following characterizations were performed: Density, XRD and SEM; mechanical analysis was performed via biaxial flexure resistance. The flexure resistance data were statistically analyzed (two-way ANOVA, Tukey, Sidak and Dunnett). The Control (806,1±105,8 MPa) and S1450 (824,7±99,12 MPa) Groups did not present differences; only discs from Groups sintered at 1400°C (681,9±91,17 MPa) showed lower averages. The same occurred when density values were analyzed. From XRD analysis, it was observed that all groups had remained in the tetragonal phase for a larger period. In conclusion, it can be proposed a protocol for microwave sintering: temperature 1450 ° C for 15 min and fast cooling. The method of microwave sintering presents compatibility with the conventional method and allows process optimization.

Keywords: Ceramics. Microwaves. Cooling. Material resistance. Dental materials.

1 INTRODUÇÃO

O objetivo de novas pesquisas na área de materiais cerâmicos odontológicos é de se produzir um material tenaz, resistente e estético que ofereça confiabilidade em sua aplicação clínica.

A zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) é um material cerâmico que possui características favoráveis, sendo aplicada largamente em diversas áreas do conhecimento, incluindo a Odontologia, por possuir propriedade óptica adequada, dureza elevada, inércia química e características tribológicas favoráveis, utilizada com maior frequência como material de infraestrutura protética (Saavedra et al., 2009, 2012; Oh et al., 2013; Della Bona, Kelly, 2008; Della Bona, 2005; Kuranaga et al., 2005).

Durante a sinterização dos materiais cerâmicos, ocorre uma mudança na sua microestrutura, onde os compactados tratados a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão, resultam em um material sólido coerente (Silva, Alves Junior, 1998).

Cerâmicas de alta qualidade e com boa propriedade mecânica, são em geral, altamente densas e constituídas por grãos submicrométricos, o que por sua vez, depende da eliminação de porosidades e controle do crescimento dos grãos no processo de sinterização (Luo et al., 1998; Trunec, 2008).

O processo de sinterização é determinante direto da resistência mecânica, densidade, porosidade, crescimento de grãos e todas as propriedades finais do material (Silva, Alves Júnior, 1998; Kelly, Denry, 2008; Tekeli, Erdogan, 2002; Kim et al., 2013; Luo et al., 1998).

Em sua maioria, o processo de sinterização da zircônia pode ser conduzido em fornos convencionais para zircônia, após a usinagem, em uma temperatura específica por um longo período. Há possibilidade de que a sinterização ocorra em forno micro-ondas, no qual a cerâmica é submetida a um aquecimento mais uniforme (Almazdi et al., 2012).

O forno de micro-ondas emite ondas eletromagnéticas de 0,3 a 300 GHz, com intervalo de comprimento de onda de 1 m à 1 mm que obedecem às leis da óptica e podem ser transmitidas, absorvidas e/ou refletidas, dependendo do material, permitindo o aquecimento de forma rápida e uniforme, reduzindo as tensões térmicas, as quais podem gerar trincas e danos à peça (Menezes et al., 2007a).

Vários são os benefícios do uso da energia de micro-ondas em relação ao método convencional para o processo de sinterização, como a redução no tempo de processamento, economia de energia e absorção de temperatura mais uniforme, o que pode justificar suas aplicações industriais (Marinis et al., 2013). Este método é atraente ao mercado, pois também possibilita o aumento da produção e redução de energia.

Com relação ao método de sinterização da zircônia por meio de energia de micro-ondas, há estudos que preconizam diferentes tempos e temperaturas (Menezes et al., 2007b; Curran et al., 2010; Almeida et al., 2015). Porém, ainda não se sabe o efeito dessas variações nas propriedades mecânicas e na microestrutura da zircônia.

Devido à escassez de informação sobre o processo de sinterização da Y-TZP por energia de micro-ondas, este trabalho teve como objetivo, avaliar o impacto da temperatura de sinterização e resfriamento, no comportamento mecânico e microestrutural deste material. Variaram-se as temperaturas de sinterização e resfriamento, a fim de se desenvolver um protocolo mais eficaz, que mantenha a microestrutura da zircônia comparável àquela obtida com sinterização convencional. Dessa forma, buscou-se otimizar o processo fazendo uso das principais vantagens da energia de micro-ondas: economia de energia, tempo de processo reduzido e absorção volumétrica de energia pelo material.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Zircônia (ZrO_2)

O zircônio (Zr) é um metal de número atômico 40, cuja palavra tem origem árabe Zargon que por sua vez derivou do persa (cor de ouro), tendo sido descoberto há séculos. Com densidade de $6,49 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão em 1852°C e ebulição 3580°C , apresenta estrutura cristalina hexagonal em temperatura ambiente, possui coloração acinzentada e não ocorre na forma nativa. Pode ser encontrado na forma de óxido se associado a silicatos, no mineral zirconita, ou na forma de óxido, no mineral badeleita. Em 1789 o dióxido de zircônio (ZrO_2), também chamado coloquialmente como zircônia, foi identificado pelo químico alemão Martin Klaproth, e em 1824 foi isolado pelo químico sueco Jöns Berzelius. No final dos anos sessenta iniciaram-se os estudos da zircônia como biomaterial quando Helmer e Driskell publicaram o primeiro artigo sobre o assunto (Piconi, Maccauro, 1999; Vagkopoulou et al., 2009).

O ZrO_2 é um material polimórfico que ocorre em três fases cristalinas em função da temperatura, sob pressão atmosférica: monoclinica (temperatura ambiente até 1170°C), tetragonal (1170°C à 2370°C) e cúbica (acima de 2370°C). As melhores propriedades mecânicas da zircônia são encontradas na fase tetragonal (Piconi, Maccauro, 1999; Vagkopoulou et al., 2009). A estabilização do ZrO_2 na fase tetragonal, em temperatura ambiente, se dá por meio da adição de certos óxidos metálicos como óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de magnésio

(MgO), óxido de cálcio (CaO) e óxido de cério (CeO₂) (Piconi, Maccauro, 1999; Denry, Kelly, 2008).

2.1.1 Zircônia na Odontologia

Com a evolução nas pesquisas, verificou-se que o melhor desempenho ocorreu quando foi incorporado 3 mol % de ítria (Y₂O₃) na zircônia (ZrO₂). Denominou-se zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio Y-TZP (ISO 13356) (Piconi e Maccauro, 1999). Na Odontologia utiliza-se a Y-TZP devido suas características como: durabilidade, boa adaptação, estética, boa resistência à flexão, entre outras qualidades que necessitam os materiais restauradores (Denry, Kelly, 2008; Bottino et al., 2009; Griffin, 2013). O Óxido de ítrio (ítria), extraído de minerais, tais como a xenotima, tem sido também utilizado como aditivo de sinterização em nitreto de silício e sialons (soluções sólidas de alumínio e oxigênio, no nitreto de silício) (Kumar et al., 2004).

Na última década a Odontologia, impulsionada pela estética, tem desenvolvido próteses livres de metais. A Y-TZP, previamente utilizada na indústria e em próteses de fêmur na medicina, também foi encontrada funcional na Odontologia, pelos seus fatores de resistência à fratura, alta biocompatibilidade e estética, minimizando as diferenças entre as propriedades físicas das cerâmicas e dos metais (que até então eram mais comumente utilizados como material de infraestrutura). Com o advento da tecnologia CAD-CAM, a zircônia alcançou seu espaço na Odontologia clínica (Blatz et al., 2004; Vagkopoulou et al., 2009).

Em uma pesquisa na literatura realizada a partir de diversos sistemas cerâmicos, observou que restaurações do tipo *veneer* indicaram insucesso de 5 % após 5 anos e de 98 % após 6 anos. Em incrustações do tipo *inlays* e *onlays* a taxa de sucesso e insucessos se equiparam tanto para cerâmicas aplicadas como as usinadas em CAD-CAM. O estudo ainda comparou, por meio de processos iguais, as próteses múltiplas posteriores com próteses múltiplas anteriores. Os autores concluíram que devido ao baixo número de falhas, os sistemas cerâmicos livres de metal terão um futuro promissor, sendo indicado para a maioria dos casos, os sistemas cerâmicos livres de metal com a introdução da zircônia como material de infraestrutura (Della Bona, Kelly, 2008).

A tecnologia CAD-CAM permitiu por meio de um programa computacional, a confecção de peças cerâmicas. A partir do escaneamento em três dimensões do troquel de gesso, a imagem é formada no programa de acordo com o idealizado pelo cirurgião dentista. Inicia-se a usinagem do bloco cerâmico, por meio de uma máquina de usinagem, para se obter a forma desejada da prótese em cerâmica. Em casos de próteses de Y-TZP, utiliza-se a cerâmica pré-sinterizada para este tipo de usinagem, ao invés de Y-TZP densamente sinterizada, devido à relação custo benefício do processamento (Al-Amleh et al., 2010).

Várias revisões de literatura descrevem as cerâmicas à base de zircônia de interesse para a Odontologia, dentre estas a Y-TZP, zircônia estabilizada com magnésia (Mg-PSZ) e compósito zircônia-alumina (ZTA). O processo de sinterização é de extrema importância para que as propriedades ideais dos materiais sejam atingidas, pois influencia no tamanho do grão (quanto maior a temperatura e tempo, maior será o grão), que está ligado às propriedades mecânicas do material. Para Y-TZP, este processo ocorre entre 1350 °C a 1550 °C dependendo do fabricante. Nos compósitos zircônia-alumina observou-se

redução nos valores de tensão cisalhamento, porém as amostras avaliadas apresentavam-se com maior porosidade. Quanto à zircônia estabilizada com magnésia, devido à composição, necessita-se de temperaturas de sinterização entre 1600 °C a 1800 °C, em um ciclo minuciosamente controlado. Porém, a formação de precipitados à 1100 °C, pode gerar falhas na estrutura deste material. Nesta pesquisa os autores relataram ainda a indução de transformação de fase tetragonal para monoclinica (T-M) superficial, por meio de lixamento e jateamento. Por se tratar de revisão literária, os autores não encontraram padronização nos métodos de confecção das próteses, não havendo uma conclusão significativa. Pode-se observar, no entanto, que os problemas mais frequentes ocorreram nas cerâmicas de cobertura e não na infraestrutura propriamente dita, devido à presença ou desenvolvimento de tensões na interface infraestrutura e cerâmica de cobertura (Denry, Kelly, 2008).

2.1.2 Análise Microestrutural

A Y-TZP é constituída por grãos de tamanho entre 0,2 e 0,8 μm , possui alta resistência à flexão (aproximadamente de 900-1200 MPa), baixo coeficiente de expansão térmica, alta tenacidade à fratura e dureza e boa resistência ao desgaste, bem como comportamento não magnético (Piconi, Maccauro, 1999; Vagkopoulou et al., 2009; Denry, Kelly, 2008). Suas excelentes propriedades físicas e mecânicas estão relacionadas ao alto conteúdo de fase tetragonal (Figura 1). A adição de ítria (Y_2O_3) ao dióxido de zircônio (ZrO_2) promove ao material retenção de até 98 % na fase tetragonal em equilíbrio metaestável (Vagkopoulou et al., 2009; Denry, Kelly, 2008).

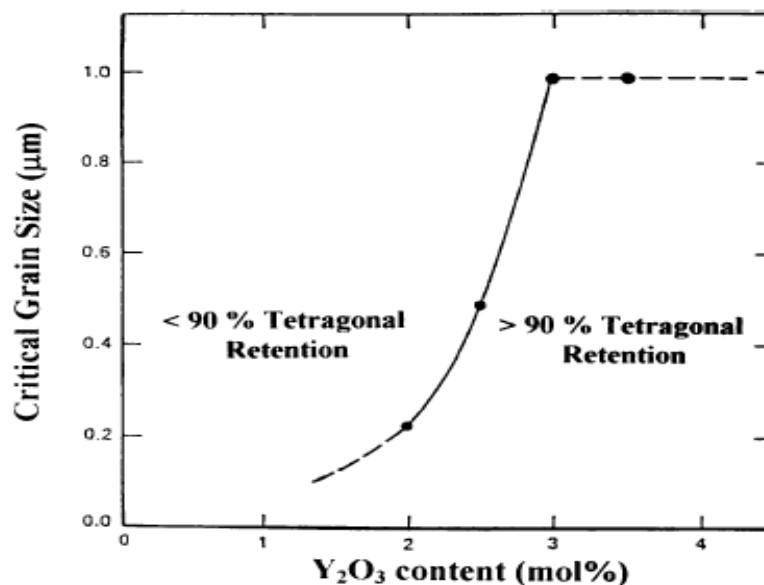


Figura 1 – Tamanho crítico de grão em função da porcentagem de ítria, empregada na estabilização na fase tetragonal da Y-TZP (Piconi, Maccauro, 1999).

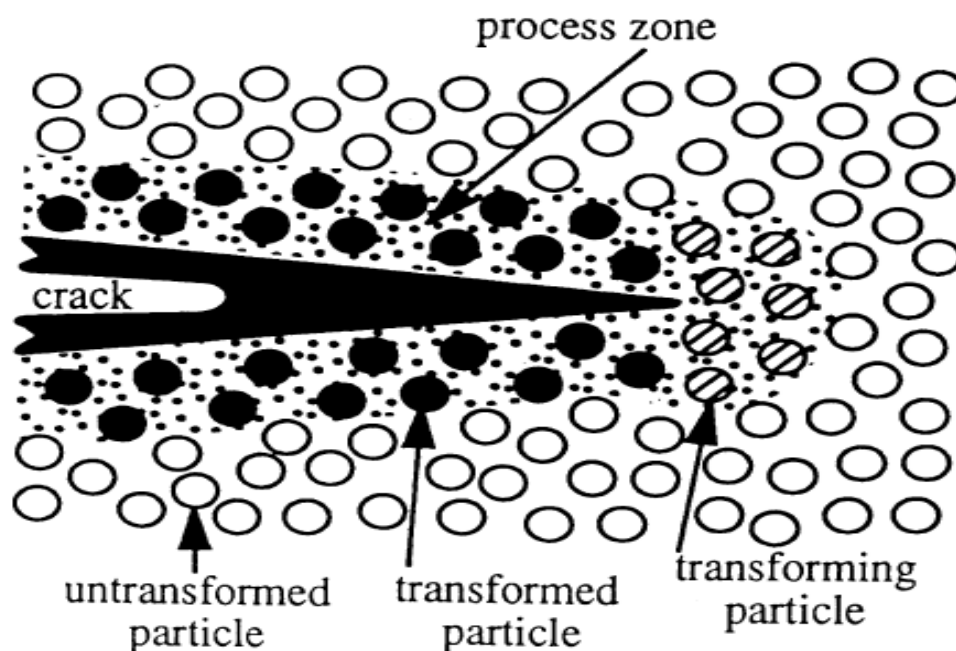


Figura 2 – A indução de transformação de fase T-M, em decorrência de tensão na cerâmica, gera aumento volumétrico e comprime a trinca, o que dificulta sua propagação (Piconi, Maccauro, 1999).

A transição de fase da zircônia T-M é o que confere à zircônia maior tenacificação (Figura 2), essa transformação, chamada de martensítica, pode ser induzida por fatores termomecânicos, ocorrendo um aumento de volume, o que gera pressão de compressão na superfície ou na ponta de uma trinca que se iniciou, o que dificulta a passagem da trinca (Piconi, Maccauro, 1999). Claramente esta maior tenacificação obtida da transformação de fase T-M somente será equilibrada caso haja um equilíbrio também na tensão da superfície, caso contrário, não haverá equilíbrio (Lughi, Sergo, 2010).

A transformação de fase T-M acelerada, pode levar a perda de resistência mecânica do material. Na literatura pode-se encontrar variados mecanismos que levariam a transformação de fase T-M e também suas controvérsias, como: envelhecimento em meio aquoso, jateamento e desgaste superficial. Como em alguns relatos, até mesmo a usinagem por CAD-CAM pode influenciar esta transformação, conduzindo ao macro e microtrincamento, o que justifica a perda de resistência mecânica do material (Piconi, Maccauro, 1999; Zhang, Lawn, 2005; Kimel 2004; Andreiuolo et al., 2011; Chevalier et al., 2011).

A característica de resistência da cerâmica Y-TZP é dependente do tamanho final do grão na fase tetragonal, quanto maior o grão, maior a propensão à indução de fase T-M por tensão (Piconi, Maccauro, 1999; Denry, Kelly, 2008; Trunec, 2008).

Foi observado que o tamanho do grão influencia nas propriedades mecânicas da cerâmica, devendo ser inferior a 0,8 μm . Quando o tamanho for superior a essa medida ocorrerá a transformação de fase espontânea. Sendo o processamento na produção do material fundamental para sua qualidade, pois este influirá em sua microestrutura (Piconi, Maccauro, 1999; Denry, Kelly, 2008).

Em pesquisa realizada por Trunec, 2008, foi observado que o crescimento de grãos aconteceu em ação conjunta ao aumento de tempo e temperatura da sinterização da Y-TZP, o tempo variou de 0 a 50

h e temperatura 1110 °C a 1650 °C, a densidade apresentou redução, quando o tamanho do grão foi superior ao considerado crítico (1,8 µm) para transformação T-M. A maior resistência à flexão de 4 pontos foi do grupo com grãos maiores, contrabalanceado pelo o aumento de defeitos críticos. Sendo o módulo de Weibull $m=13$ para os grãos de 0,30 µm e $m=7,54$ para grãos 0,78 µm.

Nakamura et al., 2012 realizaram um estudo sobre o efeito do tamanho do grão na resistência da Y-TZP, as amostras foram sinterizadas em temperaturas variadas (1450 °C, 1500 °C e 1575 °C). Foram realizados testes de flexão biaxial seguindo a norma ISO 6872, observações por MEV e medidas de densidade. Os autores observaram que os grãos aumentaram de tamanho com o aumento da temperatura, inversamente proporcional à resistência à flexão biaxial. As densidades não se diferenciaram com a variação de temperatura.

2.2 Sinterização

A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado. A sinterização das cerâmicas é normalmente realizada por técnicas denominadas tradicionais ou convencionais, e também por técnicas inovadoras, que tem esse nome por serem recentes e possuírem características não vistas nas técnicas convencionais, como a sinterização por micro-ondas, sinterização por laser e sinterização por plasma. O processo de sinterização das cerâmicas se dá por meio de difusão atômica e tem por finalidade produzir uma forte união entre partículas ativadas termicamente que ocorre abaixo do ponto de fusão (Silva, Alves Junior, 1998).

A sinterização garantirá a composição e estabilização das fases, o tamanho e distribuição dos grãos e a presença de fases secundárias (Trunec, 2008).

A resistência mecânica e a tenacidade da Y-TZP dependem da eliminação de porosidades (densificação) e do tamanho de grãos. Essas características serão obtidas durante a sinterização, sendo importante a microestrutura do pó da matéria-prima, particularmente o tamanho das partículas desse pó e o tamanho do aglomerado formado por elas (Luo et al., 1998).

O processo de densificação é determinado principalmente pela temperatura final de sinterização, sendo que até um determinado limite a densificação aumenta conforme o aumento da temperatura, se extrapolada essa temperatura induz o rápido crescimento de grãos e a densidade passa a ser reduzida (Jiang et al., 2011).

Se o patamar de sinterização for realizado sob altas temperaturas por longo tempo, além do crescimento no tamanho do grão, haverá perda na resistência mecânica da cerâmica. Estes parâmetros, influenciadores da distribuição de ítria na fase tetragonal da Y-TZP, influenciam também na estabilização da fase cúbica que pode coexistir com a fase tetragonal (Trunec, 2008; Tekeli, Erdogan, 2002).

Jiang et al., 2011, avaliaram o efeito da temperatura de sinterização na translucência e no tamanho dos grãos de Y-TZP. Quarenta discos foram confeccionados e divididos em grupos de acordo como a temperatura de sinterização (1350 °C, 1400 °C, 1450 °C e 1500 °C) todos os grupos foram resfriados à temperatura ambiente. As amostras foram avaliadas por meio de espectrofotometria, MEV, medidas de densidade e ensaios de flexão biaxial. Observou-se diferença significativa entre as temperaturas com relação à resistência à flexão e translucência, houve também aumento da densidade de acordo com o aumento da temperatura de sinterização. A porosidade diminuiu com o

aumento da temperatura, exceto quando a temperatura foi de 1500 °C, que se manteve no mesmo nível. Concluíram que a temperatura de sinterização e o tamanho dos grãos afetam significativamente na translucência do material.

2.2.1 Sinterização convencional (CS)

A sinterização das cerâmicas é normalmente realizada em forno resistivo, técnica industrial e laboratorial mais utilizada, além da sinterização com auxílio de pressão ou sinterização reativa. O objetivo de ambas é realizar forte união das partículas para que o material apresente resistência mecânica (Silva, Alves Junior, 1998).

No processo de sinterização convencional, as partículas adjacentes de um mesmo aglomerado são sinterizadas primeiro, e na sequência os grãos crescem e se rearranjam. As impurezas podem ser segregadas no contorno de grão (Luo et al., 1998).

Para analisar o efeito da temperatura de sinterização na resistência à flexão por três pontos, tamanho dos grãos da zircônia (por meio de MEV) e translucência, foram confeccionadas barras de zircônia (norma ISO 6872) divididas em nove grupos (n=22). As temperaturas de sinterização foram: 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C, 1600 °C, 1650 °C e 1700 °C, com patamar de 2 h. O grupo 1700 °C foi o que obteve menor resistência, sendo os grupos de 1400 °C a 1550 °C que obtiveram os melhores resultados. A translucência diminuiu de acordo com o aumento da temperatura. O tamanho de grão aumentou de acordo com a temperatura. A conclusão foi de que a zircônia possui maior resistência à flexão entre as temperaturas de 1400 °C e 1550 °C e temperaturas de sinterização acima de 1600 °C resultam em defeitos na microestrutura da zircônia (Stawarczyk et al., 2013).

Magnago et al., 2013, realizaram um estudo para avaliar as propriedades de uma zircônia odontológica, sinterizada pelo método convencional, conforme a norma ISO 6872, com a cerâmica Vipi Block Zircon (Y-TZP). As amostras foram sinterizadas a 1530 °C por 2 h. A caracterização do material foi realizada por meio da mensuração da massa específica e densidade relativa utilizando o princípio de Arquimedes, cujo resultado foi de 6,05 g/cm³ e ~99,2 % respectivamente. As fases presentes nas amostras, checadas por difração de raios X (DRX), indicaram presença única de fase tetragonal. As amostras foram polidas e atacadas termicamente a 1400 °C por 2 h para observação dos grãos por MEV, o tamanho médio de grãos ~0,5 µm, foi determinado pelo software ImageJ11. A metodologia para determinar os valores de dureza seguiu a norma ASTM-C-1327-03 onde foram realizadas indentações Vickers, obtendo-se resultado superior a 1200 HV. A tenacidade à fratura foi calculada a partir dos resultados de dureza e foi baseada na norma ASTM-C-1421-99 e a resistência à fratura medida por ensaio de flexão em 4 pontos. Os resultados obtidos de 8 MPam^{1/2} e 950 MPa, respectivamente, apresentaram-se superiores aos resultados obtidos a partir da norma ISO 6872. No ensaio de dilatometria, que permite a determinação do coeficiente de expansão térmica linear (com interesse para cerâmicas de revestimento a serem aplicadas sobre esta zircônia), verificou-se que o coeficiente de expansão térmica da amostra Y-TZP de 10,6×10⁻⁶/ °C é compatível com o das porcelanas comerciais (~8,5 a 9,5 x10⁻⁶/ °C). A determinação da solubilidade química seguiu a norma ISO 6872, onde após a sequência exata a diferença de massa entre as amostras antes e após o teste indicou a solubilidade química do material. O ensaio de radioatividade foi baseado na detecção de atividade de urânio-238 por espectroscopia gama. Por sua vez, o ensaio de citotoxicidade seguiu a norma ISO 10993-5 objetivando determinar a resposta biológica de células de mamíferos *in vitro*. Os resultados obtidos

indicaram que a cerâmica é estável com relação à solubilidade, apresenta níveis desprezíveis de radioatividade e é não citotóxica.

2.2.2 Sinterização por micro-ondas (MS)

A técnica de energia de micro-ondas é relativamente nova, tendo surgido no final da década de 1980. A energia de micro-ondas tem sido utilizada no processamento de materiais, em aplicações industriais, que vão desde o aquecimento para reticulação de borrachas até processos de secagem de cerâmicas. Esse tipo de energia apresenta benefícios como: redução dos tempos de processamento e economia de energia (Silva, Alves Junior, 1998; Menezes et al., 2007a).

Em contraste com os métodos comumente utilizados, o principal benefício da técnica de micro-ondas, em processos termicamente ativados, vem da possibilidade de especificidade de absorção de energia e aquecimento volumétrico dos materiais. A maioria das aplicações comerciais desta técnica está voltada para processo que necessitam de baixas temperaturas como: alimentos, madeira, borracha, polímeros e secagem de cerâmicas. Contudo, tem-se notado um interesse crescente da energia de micro-ondas para processamento em altas temperaturas, devido aos resultados promissores de pesquisas recentes (Menezes et al., 2007a).

Na MS o aquecimento é gerado da dissipação de energia eletromagnética. A amostra é exposta a radiação da faixa de micro-ondas, e a interação de micro-ondas com a amostra produz o aquecimento. Este tipo de técnica se diferencia das outras técnicas de sinterização, devido ao aquecimento uniforme de todo o material (Figura 3), onde o calor é gerado em cada partícula da cerâmica, ao invés de ser conduzido de fora para dentro, como na técnica convencional (Figura 4).

Portanto a sinterização por micro-ondas agrega diminuição do tempo de sinterização e maiores taxas de aquecimento o que evita problemas causados por gradientes térmicos inerentes à sinterização convencional (CS) (Silva, Alves Junior, 1998).

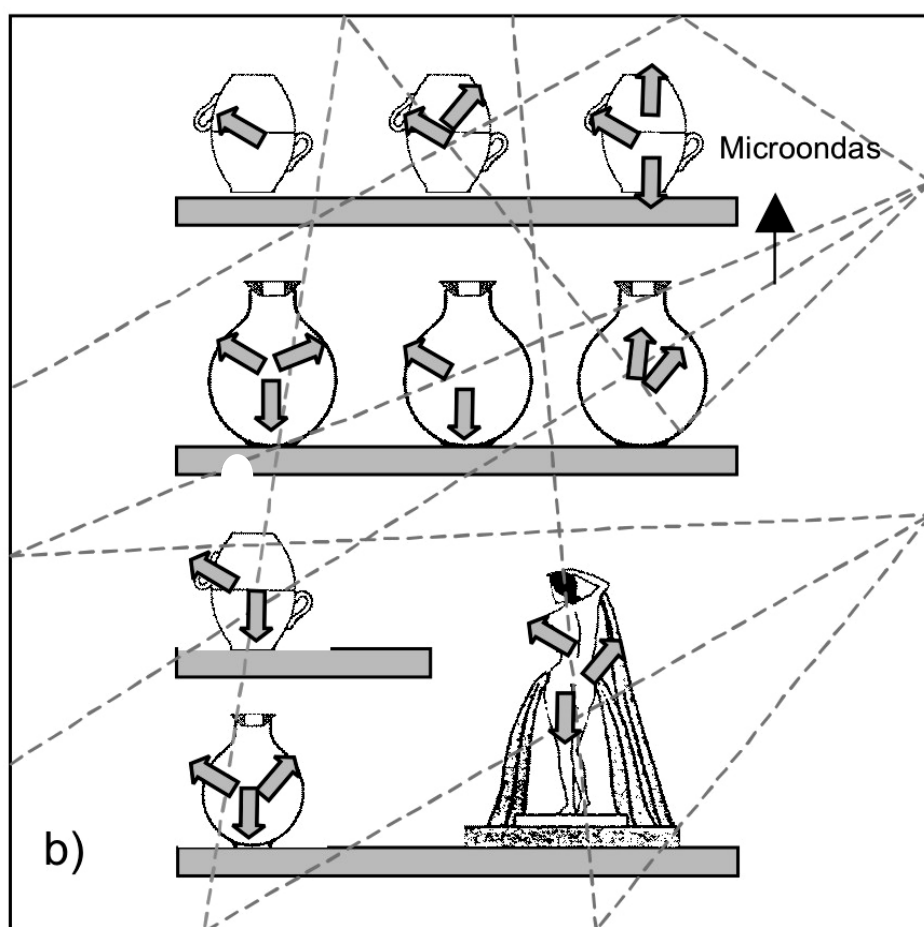


Figura 3 - Padrão de aquecimento em forno micro-ondas (Menezes et al., 2007a).

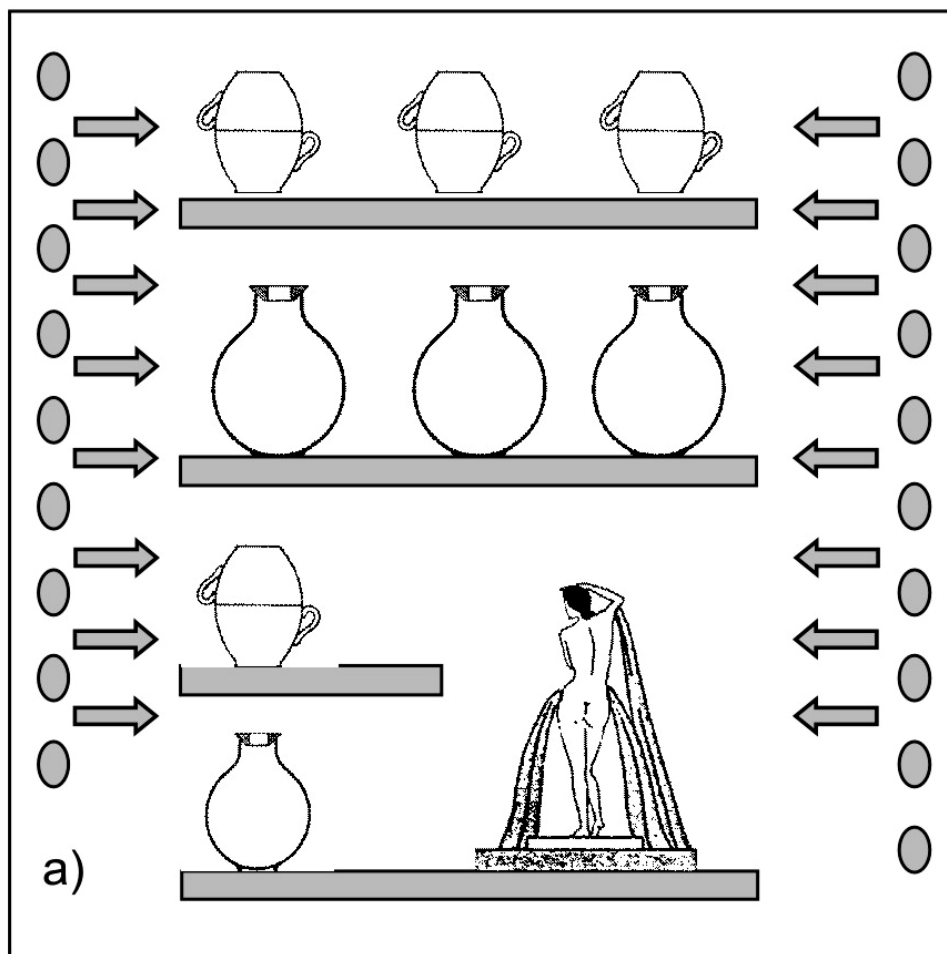


Figura 4 - Padrão de aquecimento em forno convencional (Menezes et al., 2007a).

Curran et al., 2010, estudaram o comportamento de um compósito de zircônia e hidroxiapatita, sinterizado por MS e compararam com a CS. Foram confeccionados discos de acordo com a norma ISO 6872, e formados grupos nas mesmas condições para MS e CS, divididos e sinterizados às temperaturas de 700 °C, 1000 °C e 1200 °C, durante 1 h. As amostras foram caracterizadas por meio de medidas de densidade e porosidade. Foi realizado ensaio mecânico de flexão biaxial e de dureza Vickers e análise de fratura por MEV. A densidade aumentou de acordo com a temperatura. A maior temperatura (1200 °C) produziu corpos mais densos. Houve pouca diferença estatística nos valores de

resistência mecânica entre os métodos de sinterização. Os autores observaram que a principal diferença entre os métodos de sinterização foi na microestrutura do material, sendo que as amostras obtidas por MS a porosidade foi maior.

Almeida et al., 2015, realizaram um estudo de sinterização de Y-TZP por energia de micro-ondas no qual foi variado o tempo de sinterização em: 15 min, 30 min, 1h, 2h e 3 h, mantendo-se para todos estes grupos a mesma temperatura de sinterização 1400 °C. Foi realizado ensaio mecânico de flexão biaxial, sendo os melhores resultados obtidos para os tempos de 15 min, com $636,40 \pm 63,67$ MPa e de 3 h com $702,88 \pm 132,20$ MPa, não havendo diferença estaticamente significativa ($p < 0,05$). Para a caracterização microestrutural foram realizadas medidas de densidade, análise de DRX e observações por MEV com medida de tamanho de grão. A densidade entre os grupos mantiveram média de 97,17 %, encontrou-se fase única tetragonal em todos os grupos, com tamanho de grão de $\sim 0,2$ μm para o grupo de 15 min e de $\sim 0,3$ μm para o grupo de 3 h. Os autores concluíram que os tempos ideais de sinterização foram de 15 min e 3 h, mas que levando-se em consideração fatores, como economia de tempo e energia, o tempo de 15 min é mais interessante para futuros trabalhos.

2.2.3 Sinterização: micro-ondas X convencional

Upadhyaya et al., 2001, realizaram um estudo comparativo entre sinterização convencional e micro-ondas. As amostras de Y-TZP foram preparadas em laboratório. Para a sinterização por MS utilizou o tempo de 15 min com 30 % da potência do forno, acrescidos de 30 min com 80 % da potência do forno, a temperatura interna chegou a 1350 °C ± 10 °C. Para a sinterização convencional a temperatura foi de

1400 °C por 3 h. Mediu-se a densidade e porosidade pelo método de Archimedes, realizou testes de indentação Vickers e análise por MEV. Os resultados de densidade foram próximos para os dois métodos. No ensaio mecânico, a dureza da amostra sinterizada por MS apresentou-se ligeiramente maior do que a amostra por CS, atribuído ao fato do grão ser mais uniforme e de menor tamanho. Os autores concluíram que a sinterização por MS apresenta benefícios à microestrutura e propriedades mecânicas da Y-TZP.

Almazdi et al, 2012, realizaram um estudo sobre sinterização da cerâmica Y-TZP por meio de MS comparados com CS. Foram avaliados quanto à resistência à flexão por 3 pontos, densidade, estabilidade dimensional e microestrutura (DRX, MEV e tamanho de grãos). Foram confeccionadas 20 barras divididas em dois grupos com 10 cada. Os grupos foram sinterizados à temperatura de 1500 °C, um grupo com tempo de 30 min em MS em que as amostras foram retiradas do forno após 20 min de resfriamento, e em outro grupo com tempo de 8 h em CS. Não houve diferenças estatísticas para todos os ensaios e testes realizados. Para a MS houve apenas a desvantagem da limitação do número de amostras no interior do forno, onde colocou-se menor número de amostras requerendo um aumento do número de sessões de sinterização. Os autores concluíram que ambas as formas de sinterização apresentam-se adequadas de acordo com os requisitos exigidos do material sinterizado, porém o MS apresenta maior uniformidade de aquecimento e permite taxas de aquecimento maiores, o que aumenta a produtividade e economiza energia.

Saka e Yuzugullu, 2013, avaliaram o efeito de tratamento de superfície da Y-TZP sinterizada pelos métodos MS (90 min temperatura de 1600 °C) e CS (8 h temperatura de 1375 °C), na resistência ao cisalhamento. Foram confeccionados em CAD-CAM 96 discos, n=48 para cada grupo MS e SC. As amostras foram submetidas a tratamentos de superfície (jateamento com óxido de alumínio e aplicação

de *liner*), aplicação da cerâmica de cobertura e termociclagem. Foram avaliadas a rugosidade e a resistência ao cisalhamento. Pode-se concluir que a rugosidade não afetou a resistência ao cisalhamento. O melhor resultado foi obtido para o grupo CS com jateamento e aplicação de *liner*.

Kim et al., 2013 avaliaram o efeito das condições de sinterização na zircônia odontológica sobre o tamanho de grãos e translucência, em duas marcas (Lava e Kavo). As amostras foram sinterizadas em forno convencional e em forno de micro-ondas, e a temperatura foi mantida de acordo com o fabricante a 1500 °C para a cerâmica Lava e 1450 °C para a cerâmica Kavo, com tempo de sinterização em 20 min para MS e 20 min, 2, 10 e 40 h para CS. Foi avaliada a densidade por meio do método de Arquimedes (ISO 18754). Para a medida de translucência foi utilizado um espectrofotômetro e para a medição do tamanho de grão, as amostras foram polidas até 1µm, atacadas termicamente a 1400 °C, durante 10 min, limpas com acetona em ultrassom, durante 10 min e secas por 24h e, em seguida, analisadas em observadas em MEV. O tamanho do grão foi calculado usando o método de intercepção linear média da norma ASTM E112.28. Encontrou-se diferença no tamanho de grão, que cresceu conforme com o aumento do tempo do patamar de sinterização, com menor grão na sinterização por MS. Quanto maior o grão observou-se maior transmissão de luz nas amostras CS. Não houve diferença significativa entre as marcas e as técnicas de sinterização.

Na Tabela 1 é apresentado o resumo dos estudos acima descritos, assim como de outros em que são comparados os métodos de sinterização MS e CS.

Quadro 1 - Estudos laboratoriais que relacionam MS e CS para Y-TZP: autores, tempo e temperatura de sinterização, testes realizados e resultados obtidos.

AUTOR	SINTERIZAÇÃO	T (°C)	TESTES REALIZADOS	RESULTADOS
Kim et al., 2013	MS 20 min CS 20 min CS 2 h CS 10 h CS 40 h	1500 °C 1450 °C	Densidade Tamanho de grão Translucência MEV	Não houve diferença entre MS e CS. Quanto maior o tempo de sinterização, maior o grão. CS obteve menor transmitância luminosa, devido ao maior grão.
Gelfuso et al., 2006	MS 15 min 30 min CS 2 h	1300 °C 1500 °C	MEV Densidade	MS cerâmica mais densa, com tempo e temperatura menores do que CS.
Marinis, 2013	CS 2 h MS 35 min	1450 °C 1500 °C 1520 °C 1510 °C	Flexão 4 pontos	Não houve diferença estatística entre MO e CS.
Almazdi et al., 2012	MS 30 min CS 8 h	1500 °C	Flexão por 3 pontos Densidade DRX Tamanho de grão Contração volumétrica MEV	Não houve diferença estatística entre MS e CS.
Menezes et al., 2007	CS 2 h MS 16 min 20 min	1450 °C 1500 °C 1,8 kW	Densidade Tamanho de grão	Não houve diferença estatística entre MS e CS.
Upadhyaya et al., 2001	MS 45 min CS 3h	1350 °C 1400 °C	Densidade Porosidade Indentação Vickers	MS apresentou benefícios na microestrutura da Y-TZP
Saka, Yuzugullu, 2013	MS 90 min CS 8 h.	1600 °C 1375 °C	Rugosidade Resistência ao cisalhamento	CS apresentou aumento na resistência ao cisalhamento

3 PROPOSIÇÃO

3.1 Objetivos do estudo:

- a) analisar as propriedades mecânicas e a microestruturais da Y-TZP sinterizada em forno convencional e de micro-ondas;
- b) avaliar os efeitos de diferentes temperaturas de sinterização (1400 °C e 1450 °C) em micro-ondas nas propriedades mecânicas e microestruturais da Y-TZP;
- c) avaliar diferentes condições de resfriamento (25 °C, 400 °C e Resfriamento Rápido) sobre as propriedades mecânicas e microestruturais da Y-TZP.

3.2 Hipóteses do estudo:

- a) **H₀₁**: o método de sinterização por energia de micro-ondas não se diferencia do método convencional, quando avaliadas as características microestruturais e mecânicas de uma cerâmica de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio (Vipi Block Zirconn – Pirassununga/SP);
- b) **H₁**: o método de sinterização por energia de micro-ondas se diferencia do método convencional, quando avaliadas as características microestruturais e mecânicas de uma cerâmica de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio (Vipi Block Zirconn – Pirassununga/SP);

- c) **H₀₂**: a temperatura de sinterização por energia de micro-ondas não influencia nas características microestruturais e mecânicas de uma cerâmica de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio (Vipi Block Zirconn – Pirassununga/SP);
- d) **H₂**: a temperatura de sinterização por energia de micro-ondas influencia nas características microestruturais e mecânicas de uma cerâmica de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio (Vipi Block Zirconn – Pirassununga/SP);
- e) **H₀₃**: a condição de resfriamento pós-sinterização por energia de micro-ondas não influencia nas características microestruturais e mecânicas de uma cerâmica de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio (Vipi Block Zirconn – Pirassununga/SP);
- f) **H₃**: a condição de resfriamento pós-sinterização por energia de micro-ondas influencia nas características microestruturais e mecânicas de uma cerâmica de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio (Vipi Block Zirconn – Pirassununga/SP).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

No presente estudo utilizou-se como material de partida uma cerâmica Y-TZP pré-sinterizada (Quadro 2), cujas características, após densificação, são apresentadas no quadro 3.

Quadro 2 – Cerâmica Y-TZP pré-sinterizada utilizada no estudo

MATERIAL	COMPOSIÇÃO	FABRICANTE	LOTE
VIPI BLOCK ZIRCONN	Óxido de zircônio estabilizado com 3 % em mol de ítria (ZrO_2 -3 % Y_2O_3)	VIPI Indústria – Pirassununga/Brasil	A67407_10/13

Quadro 3 - Dados do material fornecidos pelo fabricante VIPI

ESPECIFICAÇÃO	VIPI BLOCK ZIRCONN*
Resistência à fratura (flexão 4 pontos) ISO 6872	950 Mpa
Dureza (HV_{2kgf}) ASTM-C - 1327-99	1200 HV
Tenacidade à Fratura (K_{IC}) ASTM-C - 1421-99	8,0 MPa.m ^{1/2}
Módulo de Elasticidade	200 GPa
Coefficiente de expansão térmica (20 – 900 °C) – ISO 6872	10,6 x 10 ⁻⁶
Massa Específica	6,05 g/cm ³
Tamanho médio de grãos	0,5 µm
Solubilidade Química ISO 6872	< 1 µm/cm ²
Biocompatibilidade (Citotoxicidade) ISO 10993-5	Não Citotóxico
Radioatividade	< 0,1 Bq/g

* Resultados, obtidos após sinterização nas condições propostas pelo manual do fabricante, de cerâmicas Y-TZP que atingiram densificação completa.

4. 2 Métodos

Para o desenvolvimento da pesquisa, o delineamento experimental, apresentado na figura 5, foi estabelecido para sinterização e resfriamento em forno de micro-ondas:

Cerâmica Vipi Block Zirconn (N=84)

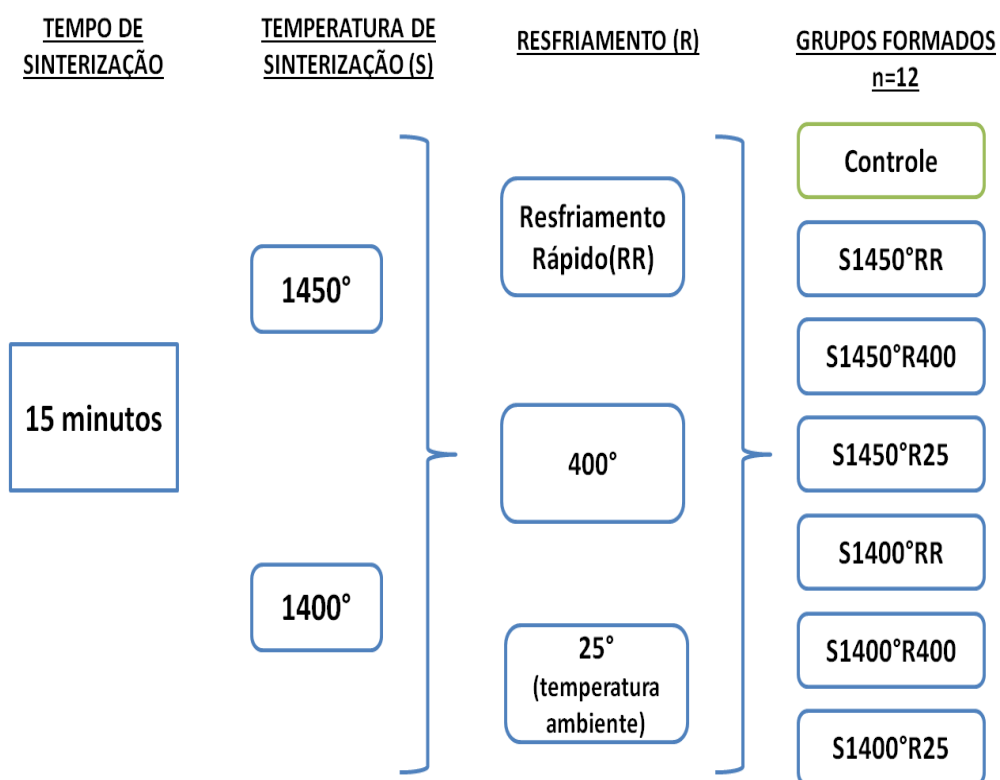


Figura 5 – Delineamento experimental.

4.3 Confeção dos corpos de prova

A partir de blocos pré-sinterizados de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio (Y-TZP, Vipi block Zirconn, VIPI Pirassununga/Brasil) foram usinados, por meio do sistema CAD-CAM 84, discos de 12 mm x 1,2 mm de acordo com a norma ISO 6872:2008 (Figura 6).

Os discos foram divididos em 7 grupos, 6 grupos experimentais com 12 discos cada e 12 discos para o grupo controle.



Figura 6 – Bloco de zircônia após usinagem em tecnologia CAD-CAM, para confecção dos discos.

As amostras foram obtidas com dimensões 22 % maiores em volume devido à contração de sinterização e foram submetidas à lixamento manual com lixas de carbeto de silício com granulometria de 1200 (Figura 7).



Figura 7 – Discos de zircônia, sinterizado e pré-sinterizado (respectivamente).

4.3.1 Sinterização dos corpos de prova:

Para a sinterização por energia de micro-ondas foi selecionado o tempo de sinterização de 15 min, de acordo com estudo realizado por Almeida et al., 2015 (Quadro 4).

Quadro 4 – Condições adotadas no estudo laboratorial de obtenção de cerâmicas Y-TZP, em que se variou o tempo de sinterização por energia de micro-ondas (Almeida et al., 2015).

AUTOR	SINTERIZAÇÃO	TEMPERATURA E TEMPO	CONCLUSÃO
Almeida et al, 2015	Y-TZP VIPI Block Zirconn	1400 °C, 15 min	Tempo de 15 min apresentou melhores benefícios
		1400 °C, 30 min	
		1400 °C, 1 h	
		1400 °C, 2 h	
		1400 °C, 3 h	

As amostras foram divididas em 7 grupos:

Grupo controle: Foi sinterizado de acordo com as recomendações do fabricante: 1570 °C por 2 h. em forno convencional;

Nos demais grupos, variaram-se as temperaturas de sinterização: 1400 °C e 1450 °C (Upadhyaya et al., 2001; Marinis, 2013; Kim et al., 2013; Almeida et al., 2015) e os tempos de resfriamento, a fim de se determinar as melhores temperaturas, onde S significa temperatura de sinterização e R temperatura de resfriamento:

Grupo S1450RR: as amostras foram sinterizadas à 1450 °C por 15 min e retiradas do forno em seguida para o resfriamento rápido (1450 °C);

Grupo S1450R400: as amostras foram sinterizadas à 1450 °C por 15 min e retiradas do forno após a temperatura interna do forno chegar em 400 °C;

Grupo S1450R25: as amostras foram sinterizadas à 1450 °C por 15 min e retiradas do forno após a temperatura interna do forno chegar em 25 °C (temperatura ambiente);

Grupo S1400RR: as amostras foram sinterizadas à 1400 °C por 15 min e retiradas do forno em seguida para o resfriamento rápido (1400 °C);

Grupo S1400R400: as amostras foram sinterizadas à 1400 °C por 15 min e retiradas do forno após a temperatura interna do forno chegar em 400 °C;

Grupo S1400R25: as amostras foram sinterizadas à 1400 °C por 15 min e retiradas do forno após a temperatura interna do forno chegar em 25 °C (temperatura ambiente);

A sinterização por micro-ondas, ocorreu por meio de um forno customizado para sinterização da zircônia (Marca INTI, FE-1700, de 1,4 KW a 2,45 GHz, susceptor de SiC, IPEN, Brasil) (Figura 8).



Figura 8 – Vista interior do forno de micro-ondas marca INTI, FE-1700.

Após a usinagem e sinterização, os corpos de prova foram submetidos à caracterização microestrutural e ensaio mecânico (Figura 9).

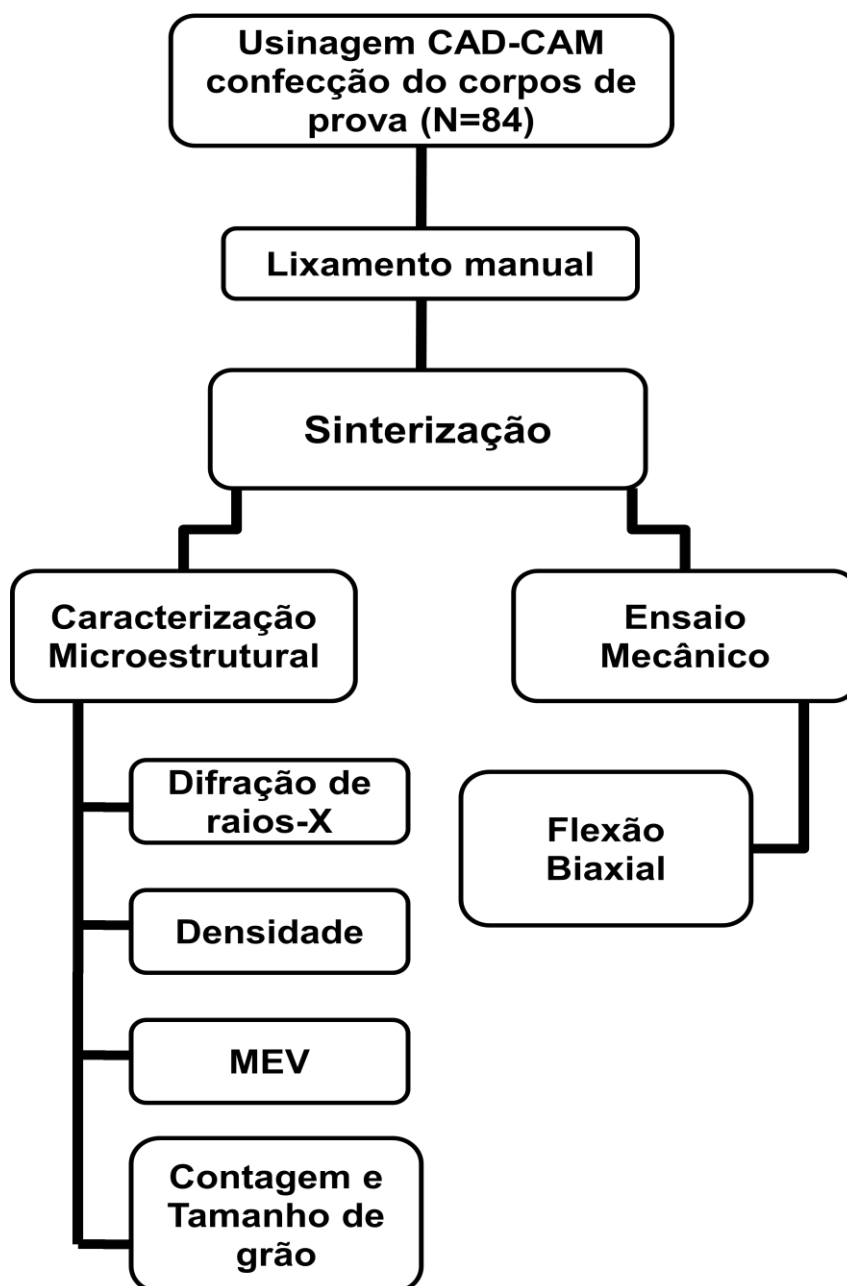


Figura 9 – Fluxograma da caracterização microestrutural e ensaio mecânico das cerâmicas sinterizadas.

4.4 Caracterização microestrutural

4.4.1 Difração de Raios-X

Foi realizada identificação das fases cristalinas das amostras por meio de difração de raios-X (DRX). A mesma foi realizada para checar possível transformação de fase tetragonal para fase monoclinica (T-M) induzida pelo processo de sinterização (Kosmač et al., 1999) em um total de sete amostras, sendo uma por grupo (n=1).

Esta análise foi realizada por meio de um difratômetro de raios-X (Marca RIGAKU, modelo DMAX Multiflex). Utilizou-se radiação Cu-K α e a coleta dos dados foi realizada na faixa angular 2θ de 25 a 80° com passo de varredura de 0,02° e tempo de contagem de 25 segundos. Para identificação das fases, os dados obtidos foram comparados às fichas do banco de dados *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

4.4.2 Densidade

Para determinar a densidade e porosidade da cerâmica utilizou-se o método de imersão baseado no princípio de Arquimedes (American Society for Testing and Materials, 2010 - ASTM C 20-00). A análise foi realizada em cinco amostras de cada grupo. Mediu-se primeiramente a massa seca, em seguida, cada amostra foi imersa em água deionizada em ebulição, durante 1 h. Após o resfriamento foram medidas a massa imersa e massa úmida. Para o cálculo foram utilizadas as equações 1 e 2:

$$p = (M_s) / (M_u - M_i) \quad (1)$$

$$P = (M_u - M_s) / (M_u - M_i) \times 100 \% \quad (2)$$

p = Densidade (g/cm³)

P = Porosidade

M_u = Massa úmida (g)

M_s = Massa seca (g)

M_i = Massa imersa (g)

4.4.3 Tamanho de grão

As amostras sinterizadas por energia de micro-ondas e do grupo controle sinterizadas por forno convencional, foram polidas em feltro com líquido diamantado de até 1 μm , e em seguida submetidas a tratamento térmico para a revelação de grãos em forno de micro-ondas e possível reversão da transformação de fase T-M, que pode ter ocorrido durante o polimento (Lazar et al., 2008). A análise qualitativa foi realizada em microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a mensuração do tamanho do grão foi utilizado o *software* ImageJ (National Institute of Health, NIH, USA) (Lazar et al., 2008).

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV, XL30, Phillips, Eindhoven, The Netherlands), para a avaliação da microestrutura (forma e tamanho dos grãos). Para isso, as amostras,

após o polimento e ataque térmico citados, foram posicionadas em uma plataforma de alumínio (*stub*), auxiliado por uma fita dupla face de carbono, e metalizadas com uma camada fina de ouro (80 Ângstron), que foi depositada por meio de vaporização (sputtering) iônica na máquina metalizadora (polaron CS 7620, SputterCoater, Quorum Technologies, Newhaven, Reino Unido) por 120 s com uma corrente de 10-15 mA em vácuo de 130 mTorr a uma taxa de metalização de 3,5 nm/min. As imagens, com magnificações de 15.000 X, foram obtidas com elétrons secundários no microscópio eletrônico de varredura acima mencionado (Souza, 2009; Iriyama et al., 2009).

4.5 Ensaio mecânico

4.5.1 Resistência à flexão biaxial

O ensaio mecânico de resistência à flexão biaxial foi realizado utilizando-se a máquina universal de ensaios (EMIC DL 3000, São José dos Pinhais, Brasil) com uma célula de carga de 1000 kgf em velocidade de 1 mm/min até que ocorresse a fratura.

O dispositivo utilizado para o ensaio ($\varnothing=41,5$ mm; altura: 25 mm) contém em sua face superior três esferas ($\varnothing=3,2$ mm) fixadas equidistantes 10 mm entre os seus centros formando um plano, e três hastes metálicas ($\varnothing= 2$ mm; altura 4 mm) fixadas equidistantes em 17 mm entre seus centros de maneira que o centro formado pelas três esferas e pelas hastes seja coincidente. O dispositivo foi encaixado em um recipiente metálico ($\varnothing=42$ mm; altura: 31 mm), que continha água destilada em seu interior para que a amostra permanecesse submersa. A amostra foi posicionada no dispositivo, juntamente com uma fita adesiva

(12 x 10 mm, 3M ESPE, EUA) em sua face superior, para que as forças fossem aplicadas de modo a gerar tensões uniformemente distribuídas. Uma carga crescente foi aplicada por uma ponta de tungstênio de base plana (ISO 6872, Ø=1,6 mm), acoplada à célula de carga, no centro da face superior das amostras até que a fratura tenha ocorrido (Souza, 2009).

Após a fratura das amostras, os dados obtidos (N) foram submetidos às equações 3, 4 e 5 de acordo com a norma ISO 6872, para que a resistência biaxial fosse calculada para cada amostra:

$$S = -0,2387 \frac{P(X - Y)}{d^2} \quad (3)$$

S= Resistência à flexão biaxial (MPa)

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

d= Espessura da amostra na origem da fratura (mm)

Os valores de X e Y foram determinados por meio das seguintes equações:

$$X = (1 + \nu) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\left(\frac{1 - \nu}{2} \right) \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \right] \quad (4)$$

$$Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \quad (5)$$

ν = Coeficiente de Poisson

r_1 = Raio do círculo do suporte (mm)

r_2 = Raio da área de carga (mm)

r_3 = Raio da amostra (mm)

Todas as mensurações foram realizadas com o auxílio de um paquímetro digital (Starrett®, Itu, Brasil).

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização microestrutural

5.1.1 Difração de Raios-X

Os picos característicos de difração de raios-X para as cerâmicas Y-TZP sinterizadas por energia de micro-ondas são apresentados em 3 difratogramas (Figuras 10, 11 e 12), onde representam o Grupo Controle (Figura 11), os Grupos sinterizados por MS à temperatura de 1400 °C (Figura 12) e os Grupos sinterizados por MS à 1450 °C (Figura 13).

As intensidades foram normalizadas entre 0 e 1 para efeito de comparação. Para a interpretação dos dados de DRX foi utilizado o ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) ficha 81-1545, comparando os principais picos constantes. Encontrou-se predominantemente a fase cristalina tetragonal, para todos os grupos.

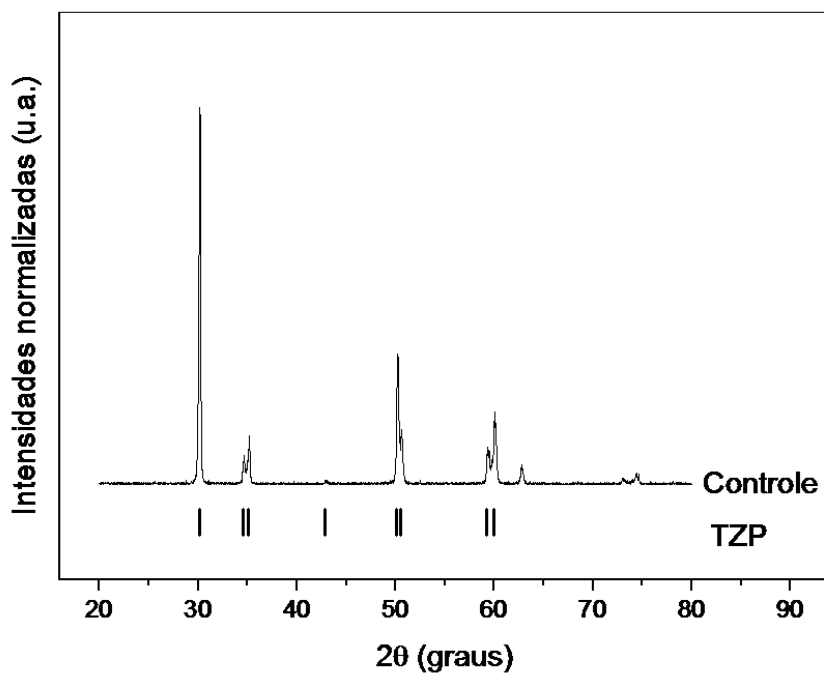


Figura 10 – Difratoograma de cerâmica Y-TZP referente ao Grupo Controle (Representação de fase única tetragonal).

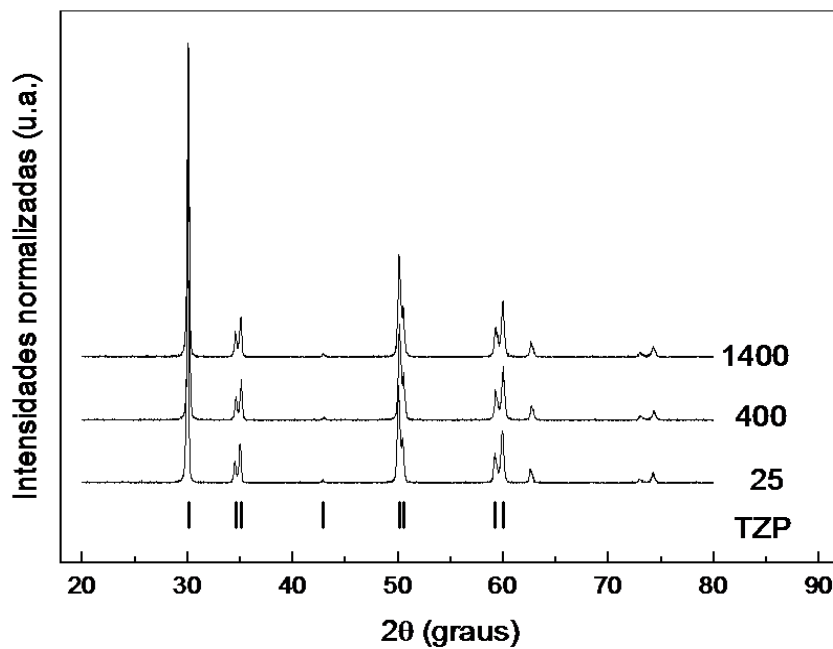


Figura 11 – Difratoogramas de cerâmicas Y-TZP referentes aos grupos sinterizados por MS à temperatura de 1400 °C e resfriamento (RR): 1400 °C, 400 °C e 25 °C (Representação de fase única tetragonal).

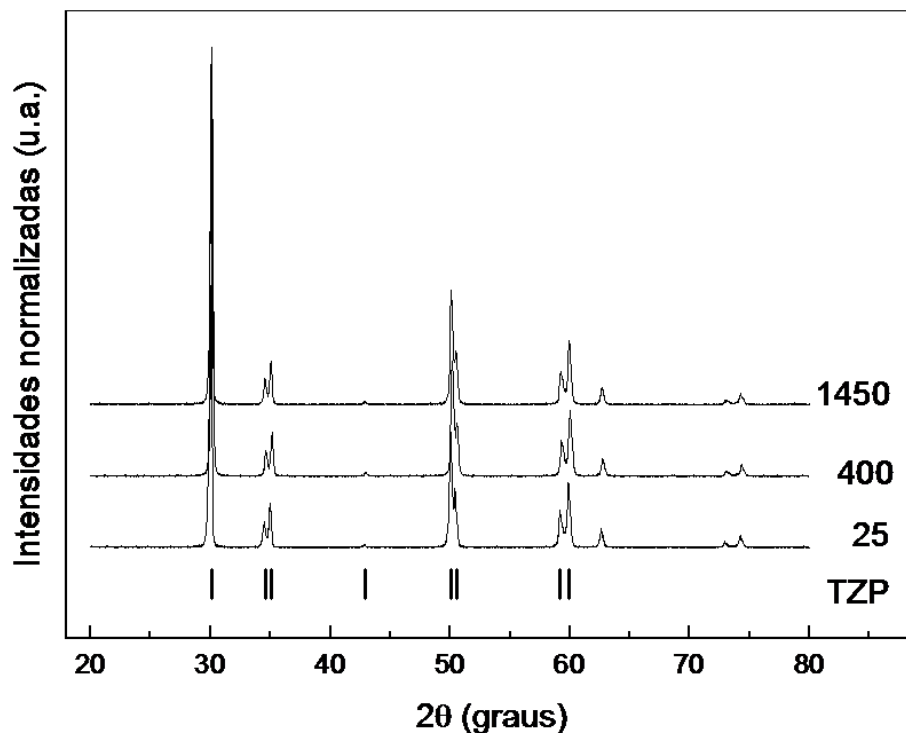


Figura 12 – Difratomogramas de cerâmicas Y-TZP referentes aos grupos sinterizados por MS à temperatura de 1450 °C e resfriamento (RR): 1450 °C, 400 °C e 25 °C (Representação de fase única tetragonal).

5.1.2 Densidade

Dentre as condições estudadas, a densificação foi promovida à medida que se aumentou a temperatura de sinterização, para os grupos sinterizados à 1400 °C e 1450 °C, respectivamente.

Os grupos sinterizados por MS a 1400 °C apresentaram densidades relativas entre $94,07 \pm 0,33 \%$ e $95,80 \pm 0,41 \%$ do valor teórico ($\rho = 6,1 \text{ g/cm}^3$), diferindo estatisticamente do grupo controle. Os grupos sinterizados por MS à 1450 °C apresentaram densidades entre $96,72 \pm 0,63 \%$ e $98,08 \pm 0,34 \%$, compatíveis estatisticamente ao grupo controle, sendo mais próximo da densidade teórica (Tabela 1).

Tabela 1 – Densidade relativa e Desvio padrão (DP) dos Grupos Experimentais e Grupo Controle. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente, análise estatística por meio do teste de Dunnett.

Grupos	Densidade $\pm$ DP (%)
Controle	97,74 $\pm$ 0,95 ^a
S1400RR	94,07 $\pm$ 0,33 ^b
S1400R400	94,96 $\pm$ 0,21 ^b
S1400R25	95,80 $\pm$ 0,41 ^b
S1450RR	98,08 $\pm$ 0,34 ^a
S1450 R400	96,72 $\pm$ 0,63 ^a
S1450R25	97,04 $\pm$ 0,83 ^a

5.1.3 Tamanho de grão

Em comparação realizada entre todos os grupos no estudo, verificou-se que no Grupo Controle os grãos são maiores (0,6 μm), quando comparados aos Grupos sinterizados por energia de micro-ondas (0,2 - 0,3 μm). Comparando-se os grupos experimentais pode-se observar pouca diferença entre os grupos, pois os tamanhos dos grãos foram próximos (Tabela 2).

Tabela 2 – Médias de tamanho dos grãos dos Grupos Experimentais e Grupo Controle.

Grupos	Tamanho do grão (μm)
Controle	0,665
S1400RR	0,321
S1400R400	0,337
S1400R25	0,294
S1450RR	0,349
S1450 R400	0,365
S1450R25	0,371

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostram que as cerâmicas Y-TZP relativas aos Grupos MS (Figura 13), possuem contornos dos grãos bem definidos, que seguem o mesmo padrão do Grupo Controle CS (Figura 14); sendo os Grupos MS apresentam visivelmente grãos menores do que o Grupo Controle CS, o que pode ser confirmado pela análise de tamanho de grão. Observou-se também a maior presença de poros nos grupos sinterizados à 1400 °C.

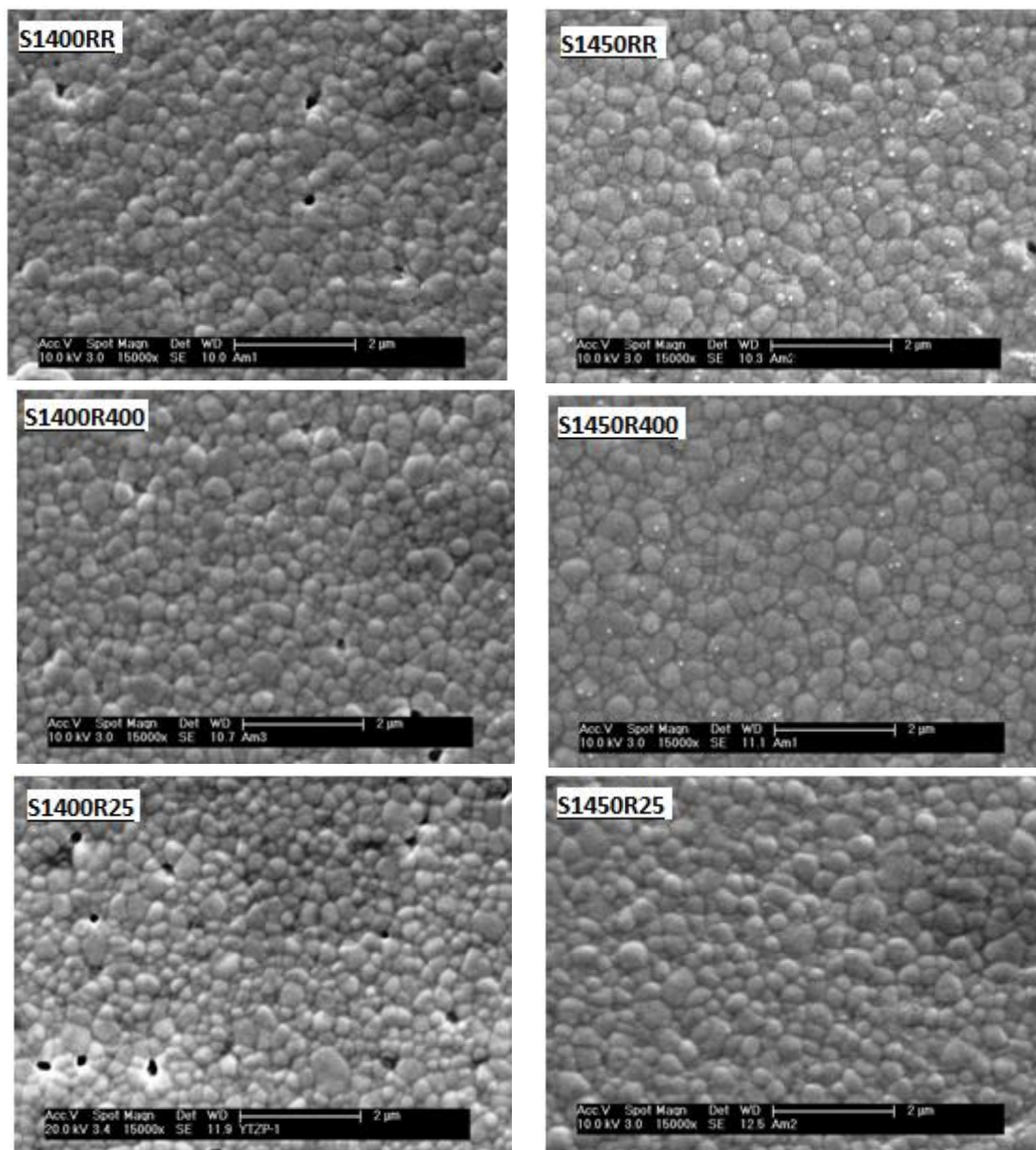


Figura 13 – Micrografias obtidas por MEV, das cerâmicas Y-TZP referentes aos Grupos sinterizados por energia de micro-ondas. Temperatura de sinterização (S) 1400 °C e 1450 °C, e Temperatura de resfriamento (R) 25 °C, 400 °C e Resfriamento Rápido.

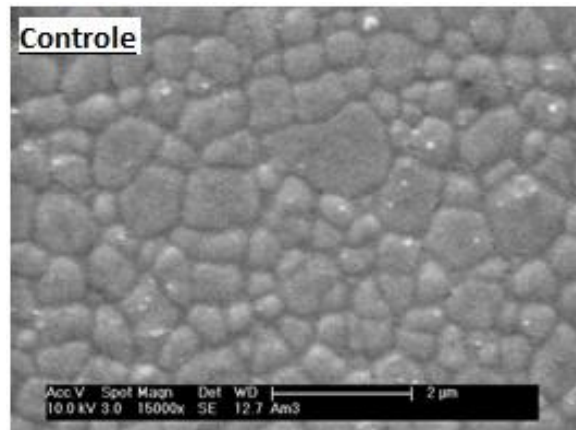


Figura 14 – MEV da cerâmica Y-TZP referente ao Grupo Controle CS.

5.2 Ensaio mecânico

5.2.1 Resistência à flexão biaxial

Na tabela 3 são apresentados os resultados de resistência à flexão biaxial. Foi aplicado o teste ANOVA dois fatores ($p < 0.05$), relacionando as temperaturas de sinterização: houve diferença estatística entre os grupos sinterizados à temperatura de 1400 °C e 1450 °C ($p < 0,05$), podendo-se observar que os grupos de 1450 °C atingiram melhores valores de resistência à flexão biaxial. Foi aplicado o teste de comparação múltipla de Tukey (5 %) e não se observou diferença estatística entre as temperaturas de resfriamento, quando se relacionou as médias dentro dos mesmos grupos de temperatura de sinterização (Figura 15), já no teste de Sidak (5 %) (utilizado para comparação entre os grupos S1400 °C e S1450 °C) houve diferença estatística quando

relacionado as médias de temperaturas de resfriamento entre os grupos (Figura 16).

Tabela 3 – Média, Desvio-padrão e Coeficiente de variação da resistência à flexão (MPa) das amostras de Y-TZP sinterizadas em forno de micro-ondas.

Grupos	S1400 °C	S1450 °C
R25 °C	704,1 ± 86,95 ^{Aa}	749,4 ± 100,83 ^{Aa}
R400 °C	685,6 ± 94,65 ^{Aa}	728,4 ± 106,94 ^{Aa}
RR	681,9 ± 91,17 ^{Aa}	824,7 ± 99,12 ^{Ab}

na linha, médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem estatisticamente, teste de Sidak (5 %);
na coluna, médias seguidas de mesma letra maiúscula não diferem estatisticamente, teste de Tukey (5 %).

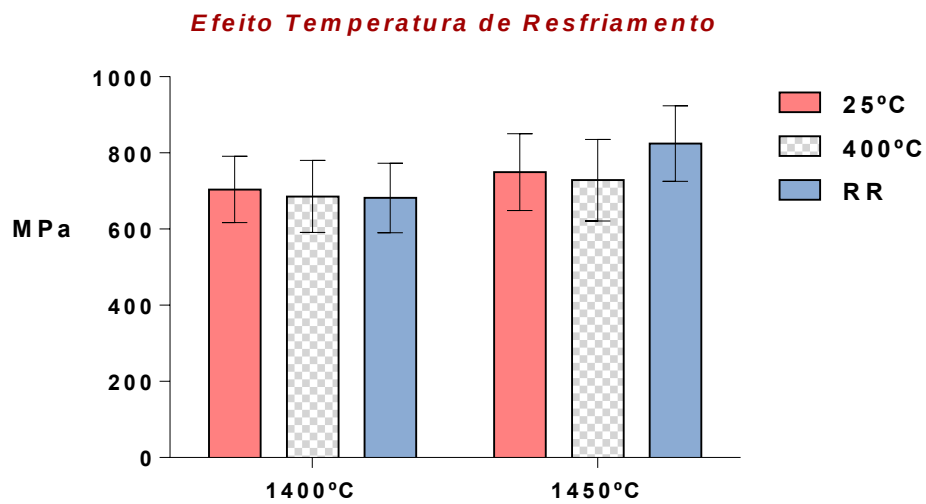


Figura 15 – Efeito da temperatura de resfriamento na resistência à flexão das amostras Y-TZP sinterizadas a 1400 e 1450°C.

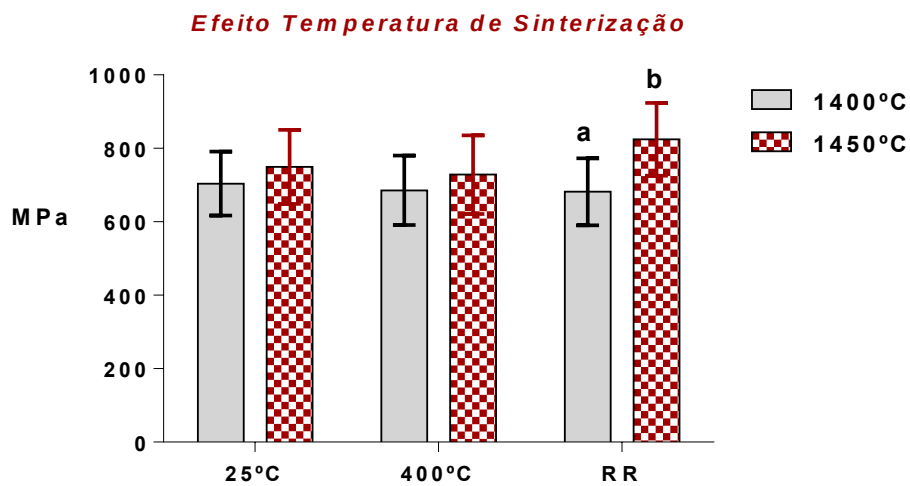


Figura 16 – Efeito da temperatura de sinterização na resistência à flexão das amostras Y-TZP submetidas a diferentes condições de resfriamento. Diferentes letras, representam diferença estatística.

Para a comparação entre as médias dos grupos e o grupo controle (Quadro 5) foi utilizado a análise de Dunnet, a qual mostrou que os grupos S1400R400 e S1400RR se diferem do grupo controle (Figura 17).

Quadro 5 – Resultado de flexão biaxial da amostra Y-TZP do Grupo Controle (Média, Desvio padrão e Coeficiente de variação)

Grupo	Média $\pm$ DP	Coef. Var. (%)
Controle	806,1 $\pm$ 105,8	13,12

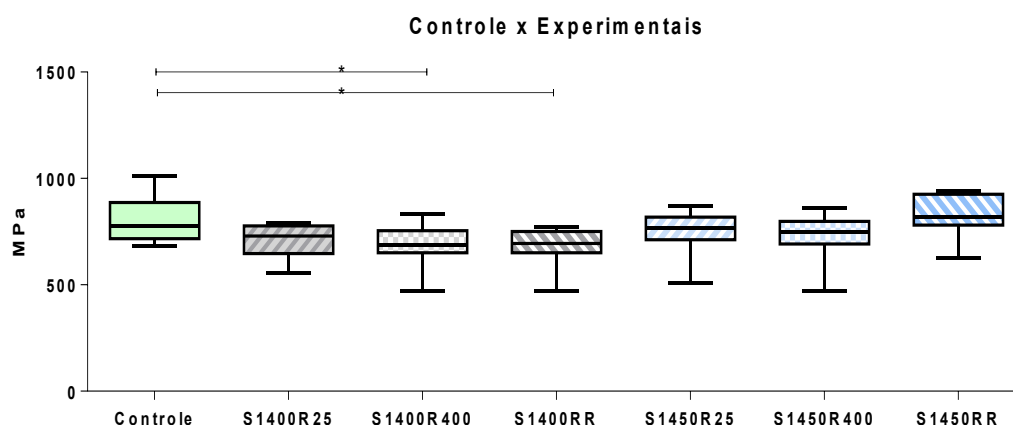


Figura 17 – Teste de Dunnet (5 %) indicado pelo asterisco (*), para as amostras Y-TZP do grupo controle e dos grupos experimentais.

Os dados obtidos no teste de flexão biaxial foram avaliados segundo a distribuição de Weibull. Pode-se observar que os resultados de resistência à flexão obedecem à distribuição de Weibull, devido à forte correlação (próxima de 1). Os módulos (m) estão entre 7 e 9, dentro do valor relatado para a maioria das cerâmicas, que possuem módulos entre 5 e 15 (Johnson, 1983) (Figura 18).

Dentre os módulos e intervalos de confiança obtidos, o que mais se aproxima ao Grupo Controle é o Grupo S1450RR (Tabela 4).

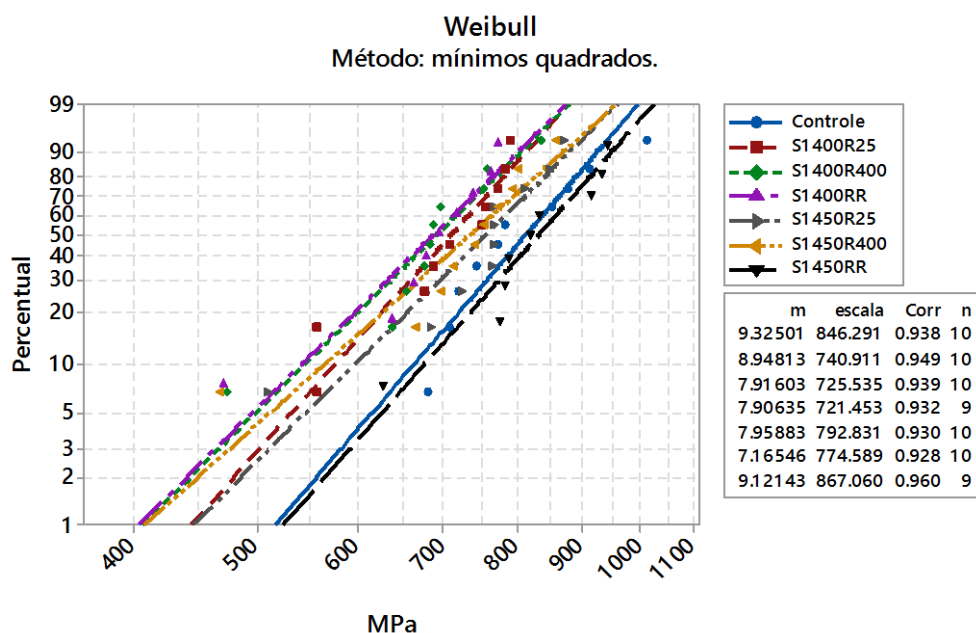


Figura 18 – Gráfico de análise de Weibull dos dados obtidos no teste de flexão biaxial das cerâmicas Y-TZP referentes aos grupos controle e experimentais.

Tabela 4 – Parâmetros da análise de Weibull (módulo e resistência característica) com intervalos de confiança (95 %), relativos à avaliação dos dados obtidos no teste de flexão biaxial das cerâmicas Y-TZP

Grupo	Módulo	IC _m (min-max)	σ ₀ (MPa)	IC σ ₀ (min-max)
Controle	9,3	6,4-13,5	846,2	787,7-909,2
S1400RR	7,9	2,6-23,5	721,4	659,1-789,6
S1400R400	7,9	4,2-14,5	725,5	668,0-787,9
S1400R25	8,9	4,0-19,7	740,9	688,6-797,0
S1450RR	9,1	4,6-17,9	867,0	804,0-935,0
S1450R400	7,1	2,8-18,1	774,5	705,4-850,5
S1450R25	7,9	3,3-19,0	792,8	729,2-861,9

IC=intervalo de confiança 95 %

Sigma σ₀ = resistência característica

6 DISCUSSÃO

6.1 Importância da pesquisa

Há um aumento na demanda estética pelos pacientes, o que têm contribuído para o desenvolvimento de pesquisas em materiais restauradores cada vez mais imperceptíveis, como as restaurações livres de metal, que facilitam a mimetização do dente natural, principalmente com relação à cor (valor e saturação) e a translucência (Pecho et al., 2012). As cerâmicas de infraestrutura devem possuir resistência para suportar as tensões mastigatórias, o que influencia na longevidade da restauração (Guazzato et al., 2004). As restaurações para dentes posteriores idealmente deveriam suportar cargas oclusais entre 150 N e 665 N (Ferrario et al., 2004).

Sendo assim, atendendo à demanda estética e de resistência mecânica, as cerâmicas à base de zircônia são bem indicadas como material de infraestrutura, e também podem ser utilizadas na forma monolítica, pois possuem boa estética e resistência à flexão de 800-1000 MPa (Della Bona, Kelly, 2008; Kosmac et al., 1999).

Porém o tempo de processamento desta cerâmica é longo, e o laboratório protético fica refém deste longo período de trabalho para entrega da restauração ao cirurgião dentista. Por meio da sinterização convencional, o tempo total de processamento é em média 10 horas, com a nova tecnologia por micro-ondas este tempo pode ser reduzido para até 2 horas.

Outra limitação do método convencional está relacionada ao fato da contração na peça cerâmica, decorrente do processo de

sinterização/resfriamento, gerar tensões, fazendo com que grandes infraestruturas, como de PPF (prótese parcial fixa) sofram distorções. Acredita-se, que com o método de sinterização por energia de micro-ondas este problema seja minimizado, devido à propagação de calor de forma uniforme e volumétrica (Almazdi et al., 2012).

Portanto, o presente estudo foi desenvolvido a fim de se compreender melhor esta nova tecnologia para sinterização da Y-TZP e protocolar o método de sinterização mais eficaz, para que o material mantenha e possivelmente intensifique suas qualidades.

6.2 Caracterização do material e ensaio mecânico

Após a avaliação dos resultados de caracterização microestrutural e mecânica da cerâmica Y-TZP, obtidos na presente pesquisa, foi possível observar que a hipótese nula foi parcialmente aceita, pois os métodos de sinterização não se diferenciaram quando a temperatura de sinterização MS foi de 1450 °C. Apenas os Grupos sinterizados à 1400 °C diferenciaram-se do Grupo Controle. A hipótese nula dois foi rejeitada, pois a mudança da temperatura de sinterização influenciou nas características do material, sendo de maior resistência à flexão biaxial os Grupos que foram sinterizados à temperatura de 1450 °C. A hipótese nula três foi aceita, uma vez que não se diferenciaram-se estatisticamente as temperaturas de resfriamento dentro dos mesmos grupos de sinterização.

Neste estudo não houve diferenças estatisticamente significante quando se variou o método de sinterização, entre convencional e por micro-ondas, o que corrobora com a literatura onde pode-se encontrar artigos que também analisaram as duas técnicas, e também não obtiveram diferença entre elas, como Kim et al., 2013;

Gelfuso et al., 2006; Marinis et al., 2013; Almazdi et al., 2012; Menezes et al., 2007b e Upadhyaya et al., 2001.

Foi encontrado menor valor de densificação e resistência à flexão quando a temperatura de sinterização ocorreu em 1400 °C ($681,9 \pm 91,17$ MPa) quando comparado com a mesma temperatura de resfriamento e temperatura de sinterização de 1450 °C ($824,7 \pm 99,12$). Estudos apresentados na literatura também relatam esse comportamento, dentre estes, o realizado por Jiang et al., 2011, em que foi relatado que o aumento da temperatura de sinterização é o procedimento mais comum e simples para se aumentar densificação do material.

Gelfuso et al., 2006, encontraram assim como no estudo realizado por Presenda et al., 2015, que a sinterização por meio de micro-ondas permitiu elevado grau de densificação em menor temperatura e tempo, com relação a sinterização convencional. No atual estudo, também foi encontrado que a densificação no método MS foi equivalente (temperatura de 1450 °C por 15 min) com o método CS (temperatura 1530 °C por 2 h).

O presente trabalho tomou como parâmetro de estudo o tempo de 15 min de sinterização em forno de micro-ondas, devido ao melhor desempenho frente aos outros tempos de sinterização estudados (30 min, 1 h, 2 h e 3 h), em uma pesquisa realizada por Almeida et al., 2015.

As imagens de MEV foram analisadas e todos os grupos apresentaram grãos com distribuição homogênea e contornos bem definidos. Os grupos sinterizados à 1400 °C apresentaram maior presença de poros e foram os grupos que apresentaram menor resistência à flexão biaxial.

A estrutura cristalina foi analisada por meio de difração de raios-X (DRX). Resultando para todos os grupos em estudo, fase única tetragonal. Assim como no estudo de Monaco et al., 2015 em que

variaram os tipos de sinterização por meio de MS e CS, encontraram em maior parte presença de fase tetragonal.

Outro aspecto na caracterização da microestrutura estudado foi o tamanho dos grãos. A literatura reporta que o tamanho do grão poderá exercer grande influencia nas propriedades do material (Luo et al., 1998; Trunec, 2008; Jiang et al., 2011; Kim et al., 2013). Nas pesquisas realizadas por Nakamura et al., 2012, Kim et al., 2013 e Stawarczyk et al., 2013, observaram que quanto menor o tempo e temperatura de sinterização, menor o grão. No presente trabalho também pode-se observar essa ocorrência nos Grupos sinterizados à energia de micro-ondas, obtiveram grãos menores, com relação ao Grupo Controle, assim como no estudo realizado por Presenda et al., 2015, que encontrou na MS grãos menores em relação ao método de sinterização tradicional e também observou melhor resistência na MS. No presente estudo não houve relação direta com o tamanho do grão e a resistência do material, e sim com a presença de poros. Pois os Grupos S1400, que apresentaram resistência inferior aos demais, praticamente apresentaram o mesmo tamanho de grão dos outros grupos S1450, porém foi observado maior presença de poros através da microscopia.

Em contraste com este trabalho, Gelfuso et al., 2006, encontraram em sua pesquisa grãos maiores na MS com relação a CS e com maior presença de poros.

Todos os valores médios de tamanhos de grãos encontraram-se dentro da escala submicrométrica (abaixo de 1 μm), e são compatíveis com tamanhos já descritos em outros estudos 0,2 – 0,8 μm (Piconi, Maccauro, 1999; Denry, Kelly, 2008). Quando o tamanho dos grãos excede 1 μm , atinge o tamanho considerado crítico, a partir do qual sofrem transformação de fase para monoclinica, o que pode comprometer a tenacidade à fratura do material (Trunec, 2008).

O ensaio mecânico selecionado foi de flexão biaxial, que a partir de dados literários, como o estudo de Wagner e Chu, 1996, foi

destacado devido às características de menor variação nos dados de resistência à flexão, eficácia como método de teste comparativo, apresentação de raras falhas, além de ser capaz de eliminar o efeito causado pelas arestas (teste de flexão em três pontos), devido o carregamento ser localizado no ponto central da amostra.

Magnago et al., 2013, realizaram uma pesquisa para avaliar as propriedades da mesma zircônia odontológica utilizada no presente estudo, Vipi Block Zirconn (Y-TZP). Os autores sinterizaram a cerâmica pelo método convencional, conforme a norma ISO 6872. As amostras foram sinterizadas à 1530 °C por 2 h, assim como o Grupo Controle do presente estudo. A caracterização do material foi realizada por meio da mensuração da massa específica e densidade relativa utilizando o princípio de Arquimedes, obtendo-se valores de 6,05 g/cm³ e ~99,2 % respectivamente, valores estes próximos aos obtidos no presente estudo. As fases presentes nas amostras foram determinadas por difração de raios-X (DRX), indicando a presença única de fase tetragonal, como também no presente estudo. A resistência à fratura, determinada por ensaio de flexão em 4 pontos, foi de 8 MPam^{1/2} e 950 MPa, respectivamente, valores que se apresentaram superiores ao da norma ISO 6872. No presente estudo encontrou-se resistência flexural de 806 MPa, o que é considerado dentro da normalidade para a Y-TZP. Considerando-se que os resultados da pesquisa de Magnago et al., são compatíveis com características desejáveis para uma cerâmica Y-TZP de aplicações odontológicas e que todos os resultados do presente estudo indicaram que as características da Y-TZP sinterizada por micro-ondas não se diferem estatisticamente em relação às cerâmicas obtidas pelo método de sinterização convencional, demonstrou-se, neste trabalho, que o método de sinterização por energia de micro-ondas acrescenta mais uma possibilidade de processamento de cerâmicas Y-TZP.

Os resultados foram comparados por meio de testes estatísticos, ANOVA dois fatores, Tukey (5 %), Sidak e Dunnett (5 %).

Para avaliar as possíveis relações existentes entre os Grupos Experimentais e também com o Grupo Controle. Foram observadas diferenças entre as temperaturas de sinterização, que conforme aumentou de 1400 °C para 1450 °C aumentou a resistência da cerâmica. O Grupo sinterizado à 1450 °C se equiparou à resistência do Grupo Controle. Na pesquisa realizada por Presenda et al., 2015, no qual variou-se as marcas da cerâmica de zircônia, bem como a temperatura e os métodos entre MS e CS, encontraram maiores valores de resistência no método MS.

Curran et al., 2010, sinterizaram amostras de zircônia (ZrO_2) e variaram a temperatura de sinterização em 700 °C, 1000 °C e 1200 °C e também encontraram maiores benefícios como aumento da temperatura de sinterização. Assim como no estudo de Stawarczyk et al., 2013, no qual os melhores resultados foram de 1400 °C até 1550 °C, quando comparados à temperaturas inferiores. Em contrapartida o estudo de Presenda et al., 2015, não encontrou diferenças significativas quando a temperatura de sinterização aumentou de 1300 °C para 1400 °C.

Foi empregado a análise de Weibull que é um método estatístico que avalia a confiabilidade de resistência e variabilidade do material (Della Bona et al., 2003). No presente estudo todos os Grupos estudados, tanto para CS como para MS, ficaram entre os valores de módulos considerados, dentro da análise de Weibull, ideais para cerâmicas, entre 5 e 15 (Johnson, 1983).

Para futuros estudos com sinterização por meio de micro-ondas, onde se busque ainda melhor densidade e resistência mecânica, sugerimos o aumento da temperatura de sinterização, sendo que, de acordo com uma pesquisa realizada por Stawarczyk et al., 2013, não se deve ultrapassar a temperatura de 1550 °C, pois a cerâmica começa a apresentar defeitos e perder resistência.

7 CONCLUSÕES

A cerâmica odontológica de Y-TZP foi sinterizada utilizando-se aquecimento resistivo convencional e por energia de micro-ondas. Nas condições adotadas neste estudo, foi possível atingir valores similares de densificação e resistência à flexão biaxial, em ambos os processos.

A temperatura adotada na sinterização da Y-TZP por energia de micro-ondas influenciou na densificação e resistência à flexão biaxial. Com base nestes resultados, definiu-se que a sinterização por micro-ondas deve ser realizada a 1450°C por 15 minutos, para que a cerâmica Y-TZP atinja propriedades similares às obtidas na sinterização em forno convencional, realizada à 1530°C por 120 minutos. Já a condição de resfriamento não influenciou significativamente as características microestruturais e mecânicas da Y-TZP, podendo ser adotado o resfriamento rápido. A diminuição da temperatura e do tempo de sinterização e resfriamento, com o emprego da energia de micro-ondas, contribui para a redução dos custos do processo. Pode-se sugerir, portanto, que a temperatura de 1450°C durante 15 minutos com resfriamento rápido, é um protocolo adequado para sinterização de Y-TZP em energia de micro-ondas.

8 REFERÊNCIAS

Al-Amleh B, Lyons K, Swain M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehabil*. 2010 Aug;37(8):641-52.

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

Almeida VC, Lucatto BC, Luz JN, Arata A, Barchetta NF, Saavedra GSFA. O efeito do tempo de sinterização por micro-ondas nas características microestruturais de uma cerâmica odontológica [Trabalho de conclusão de curso]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista;2015.

American Society for Testing and Materials, 2010 - ASTM C 20-00: Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. West Conshohocken (PA): ASTM; 2010.

Andreiulo R, Gonçalves SA, Dias KRHC. A zircônia na Odontologia restauradora. *Rev. Bras. Odontol*. 2011 Jan/Jun;68(1):49-53.

Blatz MB, Sadan A, Martin J, Lang B. In vitro evaluation bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long term storage and thermal cycling. *J Prosthet Dent*. 2004 Apr;91(4):356-62.

Bottino MA, Salazar-Marcho SM, Leite FP, Vasquez VC, Valandro LF. Flexural strength of glass-infiltrated zirconia/alumina-based ceramics and feldspathic veneering porcelains. *J Prosthodont*. 2009 Jul;18(5):417-20.

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

Curran DJ, Fleming TJ, Towler MR, Hampshire S. Mechanical properties of hydroxyapatite-zirconia compacts sintered by two different sintering methods. *J Mater Sci Mater Med*. 2010 Jul;21(4): 1109-20.

* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [atualizado 20 ago 2013; acesso em 25 out 2014]. U.S. National Library of Medicine; [about 6 p.]. Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Della Bona A. Characterizing ceramics and the interfacial adhesion to resin: I - the relationship of microstructure, composition, properties and fractography. *Appl Oral Sci*. 2005 Mar;13(1):1-9.

Della Bona A, Anusavice KJ, DeHoff PH. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. *Dent Mater*. 2003 Nov;19(7):662-9.

Della Bona A, Kelly JR. The clinical success of all-ceramic restorations [review]. *J Am Dent Assoc*. 2008 Sep;139:8S-13S.

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

Ferrario VF, Sforza C, Zanotti G, Tartaglia GM. Maxial bite forces in healthy young adults as predicted by surface electromyography. *J Dent*. 2004 Aug;32(6):451-7.

Gelfuso MV, Capistrano D, Thomazini D, Grzebielucka EC, Chinelatto AL, Chinelatto ASA. Estudos das propriedades de cerâmicas de ZrO₂-Y₂O₃ sinterizadas em forno convencional e de microondas[Internet]. S/L:S.E;2006[acessado em 02 Fev.2015]. Disponível em: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/105/42105335.pdf. [Anais do 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica; Guarujá, SP].

Griffin JD, Jr. Tooth in a bag: same-day monolithic zirconia crown. *Dent Today*. 2013 Jan;32(1):124,126-131.

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

Iriyama NT, Tango RN, Manetta IP, Sinhoreti MA, Sobrinho LC, Saavedra GFSA. Effect of light-curing method and indirect veneering materials on the Knoop hardness of a resin cement. *Braz Oral Res*. 2009 Apr-Jun;23(2):108-112.

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

Jiang L, Liao Y, Wan Q, Li W. Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. *J Mater Sci Mater Med*. 2011 Nov;22(11):2429-35.

Johnson CA. Fracture statics of multiple flaw distribution. In: Bradt RC, Evans AG, Hasselman DPH, Lange FF, editors. Fracture mechanics of ceramics: surface flaws, statics, and microcracking. New York: Plenum Press. 1983;5:365–86.

Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. Dent Mater. 2008 Mar;24(3):289-98.

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

Kimel RA. Yttria tetragonally stabilized zirconia: aqueous synthesis and processing. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. New York: Marcel Dekker; 2004.

Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. Dent Mater. 1999 Nov;15:426–33.

Kumar AS, Durai AR, Sornakumar T. Yttria ceramics: cutting tool application. Mater Lett. 2004 Apr; 58(11):1808-10.

Kuranaga C, Ribeiro FSA, Filgueira M. Sintering of rare earth-doped zircônia under 5 GPa pressure. Cerâmica. 2005;51:163-7.

Lazar DRR, Bottino MC, Ozcan M, Valandro LF, Amaral R, Ussui V, et al. Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: A comparative study with three commercial dental ceramics. Dent Mater. 2008 Dec; 24(12):1676-85.

Lughi V, Sergo V. Low temperature degradation aging of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry. Dent Mater. 2010 Aug;26:807-20.

Luo J, Adak S, Stevens R. Microstructure evolution and grain growth in the sintering of 3Y–TZP ceramics. J Mater Sci. 1998;(33):5301-9.

Magnano RO, Schettino RM, Marczuk VC, Silva Jr RB, Moreira CCA, Santos C. Evaluation of an yttria-stabilized zirconia ceramic (ZrO₂-Y₂O₃) used as dental material. Full Dent Sci. 2013;5(17):117-22.

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

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

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

Monaco C, Prete F, Leonelli C, Esposito L, Tucci A. Microstructural study of microwave sintered zirconia for dental applications. *Ceram Int*. 2015 Jan;41(1):1255–61.

Nakamura K, Adolfsson E, Milleding P, Kanno T, Ortengren U. Influence of grain size and veneer firing process on the flexural strength of zirconia ceramics. *Eur J Oral Sci*. 2012 Jun;120(3):249-54.

Oh GJ, Park SW, Yun KD, Lim HP, Son HJ, Koh JT, et al. Effect of transition metal dopants on mechanical properties and biocompatibility of zirconia ceramics. *J Nanosci Nanotechnol*. 2013 Jun;13(6):4252-5.

Pecho OE, Ghinea R, Ionescu AM, Cardona JC, Paravina RD, Perez MM. Color and translucency of zirconia ceramics, human dentine and bovine dentine. *J Dent*. 2012 Dec;40: 34-40.

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

Presenda A, Salvador MD, Penaranda-Foix FL, Moreno R, Borrell A. Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications. *Ceram Int*. 2015 Jun;41:7125–32.

Saavedra GFSA, Ariki EK, Federico CD, Galhano G, Zamboni S, Baldissara P, et al. Effect of acid neutralization and mechanical cycling on the microtensile bond strength of glass-ceramic inlays. *Oper Dent*. 2009;34(2):211-6.

Saavedra GSFA, Pedrique B, Cavalheiro RF, Borges ALS, Paes-Junior TJA. Effect of thermal treatment on the bending strength of glass ceramic/resin cement. *Brazilian Dent Sci*. 2012;15(4):10-3.

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

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

Stawarczyk B, Ozcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hammerlet CH. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clin Oral Investig*. 2013;17(1):269-74.

Souza ROA. Influência de diferentes protocolos de jateamento na resistência de uma cerâmica policristalina de zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria [dissertação]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2009.

Tekeli S, Erdogan M. A quantitative assessment of cavities in 3 mol % yttria-stabilized tetragonal zirconia specimens containing various grain size. *Ceram Int*. 2002;28(7):785–89.

Trunec M. Effect of grain size on mechanical properties of 3y-tzp ceramics. *Ceram – silikáty*. 2008;52(3):165-71.

Upadhyaya DD, Ghosh A, Dey GK, Prasad R, Suri AK. Microwave sintering of zirconia ceramics. *J Mater Sci*. 2001;36:4707-10.

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

Wagner WC, Chu TM. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. *J Prosthet Dent*. 1996 Aug;76(2): 140-4.

Zhang Y, Lawn BR. Fatigue sensitivity of Y-TZP to microscale sharp-contact flaws. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2005;72:388-92.