



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



TESE DE DOUTORADO

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE ZIRCÔNIA ORIUNDO DO
PROCESSO CAD/CAM VISANDO APLICAÇÃO EM PRÓTESE
ODONTOLÓGICA**

VALÉRIA VITAL CORDEIRO

Orientadores: Prof. Dr. HÉLIO DE LUCENA LIRA
Prof. Dr. ROMUALDO RODRIGUES MENEZES

CAMPINA GRANDE – PB

2015

Valéria Vital Cordeiro

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE ZIRCÔNIA ORIUNDO DO
PROCESSO CAD/CAM VISANDO APLICAÇÃO EM PRÓTESE
ODONTOLÓGICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, como exigência para obtenção do Título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadores: Prof.Dr. HÉLIO DE LUCENA LIRA
Prof.Dr. ROMUALDO RODRIGUES MENEZES

CAMPINA GRANDE – PB

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C794a Cordeiro, Valéria Vital.
Aproveitamento de resíduo de zircônia oriundo do processo CAD/CAM visando aplicação em prótese odontológica / Valéria Vital Cordeiro. – Campina Grande, 2015.
87 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Profº. Dr. Hélio de Lucena Lira, Profº. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".

Referências.

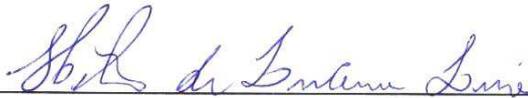
1. Zircônia. 2. Resíduo. 3. CAD/CAM. 4. Infiltração Vítrea.
I. Lira, Hélio de Lucena . II. Menezes, Romualdo Rodrigues.
III. Título.

CDU 62:549.21(043)

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE ZIRCÔNIA ORIUNDO DO PROCESSO
CAD/CAM VISANDO APLICAÇÃO EM PRÓTESE ODONTOLÓGICA**

VALERIA VITAL CORDEIRO

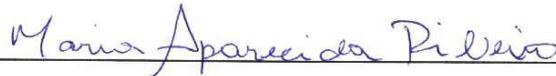
Tese Aprovada em 27/02/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Helio de Lucena Lira
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



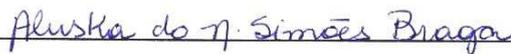
Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



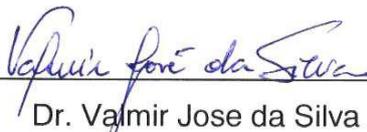
Dr.ª Maria Aparecida Ribeiro
Examinadora Externa
UFCG



Dr.ª Edvania Trajano Teofilo
Examinadora Externa
UFCG



Dr.ª Aluska do Nascimento Simoes Braga
Examinadora Externa
UFCG



Dr. Valmir Jose da Silva
Examinador Externo
UFCG

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a Deus, minha
força e minha luz, e aos meus amados
filhos Aline Cordeiro e Guilherme
Cordeiro.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, pelo seu amor incondicional, por estar sempre ao meu lado, me iluminando, me guiando, me amparando, sempre presente em todos os momentos da minha caminhada, me inspirando força, fé e coragem!

Aos meus filhos, Aline e Guilherme pelo apoio, incentivo, pelas horas que estive ausente, me compreenderam e me incentivaram a ir em frente. Minha razão de viver!

Aos meus pais Maristela e José Vital Cordeiro (in memorian), pelos ensinamentos, exemplo de honestidade, pelo incentivo, e por todo amor dedicado.

A Marcos Antônio, pelo amor, pelo carinho, que mesmo distante soube estar presente diariamente e por acreditar em mim em todos os momentos.

As minhas irmãs, Mônica e Verônica, por acreditarem em mim e terem a certeza que essa vitória é nossa.

A minha avó Maria José, pelas palavras de carinho e incentivo e orações!

Ao meu orientador, Professor Hélio de Lucena Lira pela paciência, pelo exemplo de ética e pela pessoa humana que ele é, e por toda contribuição para realização desta pesquisa. Muito obrigada!

Ao meu orientador Professor Romualdo Rodrigues Menezes, por ter aceitado esse desafio de ser meu orientador, pela ajuda, pelo apoio, pela dedicação e contribuições valiosas e aprendizado!

Aos examinadores, Valmir Silva, Maria Aparecida, Edvânia Teófilo e Aluska Simões pela gentileza de aceitar o convite para participação da banca examinadora e por toda contribuição.

Aos colegas e amigos do LTM, muito obrigado, por toda gentileza que vocês me receberam e me ajudaram a realizar os experimentos e sempre prontos a tirar minhas dúvidas.

A Olímpia Silveira, colega da época de odontologia e hoje a reencontro no doutorado, pela bela surpresa de encontrar nos desencontros da vida, uma linda amizade e pelo exemplo de companheirismo e otimismo!

As minhas amigas Daniella Cibele, Rafaela Santos e Alline Thamyres pela amizade, contribuição e disponibilidade em me ajudar sempre, sabendo que nossa amizade ultrapassou fronteiras e aprendemos o valor da lealdade!

A Rosiane Farias pela amizade, colaboração, carinho, apoio e por saber que posso sempre contar com você, o meu sincero agradecimento, você tornou meus dias mais leves.

As amigas Sterfânia, Cleide e Valbiana pela torcida diária, sabendo poder contar sempre com vocês.

Aos professores do departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, pela contribuição direta ou indireta na etapa de disciplinas.

Agradeço ao Sr. Oriel Marcos de Sousa Wanderley e a Ygia Wanderley Moura, Laboratório Dentafix pela contribuição com o resíduo, do qual não seria possível dar seguimento a essa pesquisa, muito obrigada!

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao pelo apoio financeiro para realização desse estudo.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE ZIRCÔNIA ORIUNDO DO PROCESSO CAD/CAM VISANDO APLICAÇÃO EM PRÓTESE ODONTOLÓGICA

RESUMO

As indicações das cerâmicas odontológicas se devem as propriedades estéticas. O sistema CAD/CAM permite realizar restaurações cerâmicas, gerando uma elevada quantidade de resíduos, na forma de pó, durante o desbaste e fresa da peça cerâmica, que atualmente é descartado. Este trabalho tem por objetivo estudar o reaproveitamento dos resíduos de zircônia obtidos através do sistema CAD/CAM visando sua aplicação em prótese odontológica. Foi estudado o resíduo proveniente da fresagem de blocos comerciais de zircônia estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP), (sistema Zirkonzahn®), o resíduo caracterizado através da determinação da composição química, difração de raios X, determinação de tamanho de partículas e análise térmica diferencial/gravimétrica. O resíduo beneficiado seguiu duas rotas: desaglomeração em moinho de bolas e sem desaglomeração. Ambos os materiais foram utilizados para confecção de corpos de prova de zircônia queimados a 1180°C em seguida infiltrou-se o vidro de lantânio a 1140°C, os corpos para densificação e os corpos confeccionados extraídos das placas comerciais (Zirkonzahn®) foram queimados em temperaturas de 1300, 1400 e 1500°C após sinterização caracterizados com a determinação da porosidade aparente, microscopia eletrônica de varredura, resistência à flexão em três pontos e microdureza Vickers. Observou-se nos resultados que o resíduo é constituído por zircônia estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP) e matéria orgânica. A desaglomeração diminui o tamanho dos agregados e favoreceu o processo de sinterização, os corpos infiltrados não apresentam resistência adequada para infraestruturas, os corpos sinterizados a 1500°C apresentaram porosidade próxima da obtida pelos corpos de referência. A resistência e a microdureza dos corpos do resíduo atingiram o valor máximo de 1079 HV para os corpos com zircônia não desaglomerada (ZSD) e de 1523 HV para os corpos com zircônia desaglomerada (ZCD), após queima a 1500°C.

Palavras-chave: Zircônia, Resíduo, CAD/CAM, infiltração vítrea.

USE OF THE ZIRCONIA RESIDUE FROM CAD/CAM PROCESS AIMING TO APPLICATION IN DENTAL PROTHESIS

ABSTRACT

The use of ceramics in dental prosthesis is due to the aesthetic properties. The CAD/CAM system allows making ceramic restorations, generating a large amount of waste, in powder form, during the roughing and milling cutter of the ceramic piece, which currently is thrown away. The aim of this work is to study the reuse of the waste obtained from zirconia CAD/CAM system for its application in dental prosthesis. It was studied the residue from the milling of commercial stabilized zirconia blocks with 3% of yttria (3Y-TZP). The residue was characterized by chemical composition, X-ray diffraction, particle size and differential and gravimetric thermal analysis. The improvement residue followed two routes: deagglomeration in a ball mill and without deagglomeration. Both materials were used for preparation of specimens of zirconia. It were sintered at 1180°C then infiltrated with lanthanum glass at 1140°C. The infiltrated specimens and the specimens extracted from the commercial blocks (Zirkonzahn®) were sintered at temperatures of 1300, 1400 and 1500°C. After sintering its were characterized by apparent porosity, scanning electron microscopy, flexural strength in three points and Vickers micro hardness. It was observed in the results that the residue consists of stabilized zirconia with 3% yttria (3Y-TZP) and organic matter. The deagglomeration decreases the size of the aggregates and favored the sintering process. The infiltrated specimens do not have adequate resistance to infrastructures, the sintered bodies to 1500°C presented close porosity obtained by the scanbodies. Resistance and micro hardness of bodies of waste reached the maximum value of 1079 HV for the bodies with no deagglomeration zirconia (ZSD) and 1523 HV for the bodies with zirconia desaglomerada (ZCD), after burning the 1500°C.

Keywords: Zirconia, Waste, CAD / CAM, glass infiltration

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	14
1. INTRODUÇÃO	14
1.2. Objetivo Geral	16
1.3. Objetivos Específicos	16
CAPÍTULO II	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1. Cerâmicas	17
2.2. Zircônia.....	21
2.3. Sistemas CAD/CAM	25
2.4. Sistema Vítreos/cerâmicas infiltradas.....	27
2.5. Estado da arte em estudos abordando zircônia para fins odontológicos ..	30
CAPÍTULO III	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Materiais.....	41
3.2. Metodologia.....	43
3.2.1. Caracterização dos Materiais	46
3.2.1.1. Análise térmica diferencial e termogravimétrica	47
3.2.1.2. Análise de difração de raios X (DRX)	47
3.2.1.3. Composição química por fluorescência de raios X (EDX)	48
3.2.1.4. Determinação da distribuição de partícula	48
3.2.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.2.1.6. Determinação da porosidade e densidade aparentes	49
3.2.1.7. Determinação de microdureza Vickres.....	50
3.2.1.8. Determinação da resistência à flexão em três pontos	50
4. CAPÍTULO IV	52
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	52
4.1. Caracterização da Matéria-Prima.....	52
4.2. Desaglomeração do Resíduo de Zircônia	59

4.3. Corpos de prova Produzidos com Infiltração	66
4.4. Corpos de Produzidos Utilizando apenas o Resíduo de Zircônia.....	69
5. CONCLUSÕES	77
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Infraestrutura metálica e infraestrutura cerâmica	19
Figura 2: O mecanismo de tenacificação das partículas da zircônia.....	24
Figura 3: Bloco de zircônia comercial (a); fresa do bloco comercial utilizando o sistema CAD/CAM (b); e resíduo do processo de desbaste e fresa (c)	42
Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental	43
Figura 5: (a) Corpos de prova confeccionados com o resíduo de zircônia; (b) corpos de prova confeccionados a partir do bloco de zircônia comercial.....	45
Figura 6: Adição de pó de vidro aos corpos de prova de zircônia pré-sinterizadas	46
Figura 7: Ilustração da edentação de microdentador vickers em corpo de prova produzindo com resíduo de zircônia.....	50
Figura 8: Método de flexão três pontos nos corpos de prova.....	51
Figura 9: Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) do resíduo da zircônia	52
Figura 10: Difratoograma de raios X do resíduo de zircônia tal como recebido e do resíduo após calcinação a 500°C e do vidro de lantânio.....	54
Figura 11: Difratoograma de raios X do vidro de lantânio	55
Figura 12: Distribuição granulométrica do resíduo de zircônia após calcinação a 500°C e do vidro de lantânio utilizado no processo de infiltração.	56
Figura 13: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do vidro de lantânio.....	58
Figura 14: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do resíduo de zircônia após calcinação a 500°C	59

Figura 15: Resumo dos valores das distribuições de tamanho de partículas obtidas com a desaglomeração.....	60
Figura16: Difratoograma do resíduo após desaglomeração em moinho de bolas	61
Figura 17: As curvas de distribuição de tamanho de partículas	63
Figura18: Difratoograma de raios X do resíduo de zircônia após desaglomeração em moinho de bolas com relação massa dos meios de moagem/massa de zircônia.....	64
Figura 19: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do resíduo após desaglomeração	66
Figura 20: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de corpo produzido com resíduo de zircônia após desaglomeração (ZCD-I- 0,2) infiltrado com vidro de lantânio	69
Figura 21: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de corpo produzido com resíduo de zircônia sem desaglomeração, ZSD, após sinterização a: a) 1300°C, b) 1400°C e c) 1500°C	75
Figura 22: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de corpo produzido com resíduo de zircônia com desaglomeração, ZCD, após sinterização a: a) 1300°C, b) 1400°C e c) 1500°C, aumento de 5000 respectivamente.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Marcas comerciais de restaurações odontológicas livres de metal e suas indicações.....	20
Tabela 2: Determinação dos corpos de prova utilizados nessa pesquisa	44
Tabela 3: Composição química do resíduo de zircônia e do vidro de lantânio	57
Tabela 4: Valores dos diâmetros médios e D ₁₀ , D ₅₀ e D ₉₀ dos materiais analisados	57
Tabela 5: Absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente dos corpos produzidos utilizando pré-sinterização seguida por infiltração.....	67
Tabela 6: Absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente dos corpos produzidos utilizando pré-sinterização seguida por infiltração.....	67
Tabela 7: Absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente dos corpos produzidos apenas como resíduo de zircônia	70
Tabela 8: Resistência à flexão em três pontos e microdureza Vickers dos corpos produzidos apenas como resíduo de zircônia	72
Tabela 9: Fração de fase monoclinica nos corpos de prova após sinterização dos corpos produzidos apenas com o resíduo de zircônia.....	73

SIGLAS

DRX - Difração de raios X.

EDX- Espectroscopia de fluorescência de raios X.

MEV- Microscopia eletrônica de varredura.

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande.

LTM - Laboratório Tecnologia dos Materiais.

DG - Distribuição Granulométrica.

PPF- Prótese Parcial Fixa.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ASTM - Standard Practice for Detection Sensitivity Mapping.

ISO - International Standards Organization.

ZCD - Zircônia com dispersão.

ZCD- I- Zircônia com dispersão infiltrada.

ZSD - I- Zircônia sem dispersão infiltrada.

ZSD - Zircônia sem dispersão.

ZC - Zircônia Comercial.

B/Z - Razão massa dos meios de moagem/Razão massa de zircônia.

1. INTRODUÇÃO

Nas três últimas décadas a preocupação com a estética, passou a ocupar lugar de grande destaque nos consultórios odontológicos. Os pacientes passaram a assumir a necessidade de possuírem um sorriso harmonioso como pré-requisito ao bom convívio em sociedade e consequente ascensão profissional (PARREIRA e SANTOS, 2005).

A exigência estética dos pacientes tem estimulado os avanços tecnológicos na odontologia, resultando, no aprimoramento e desenvolvimento de materiais restauradores com características funcionais e estéticas compatíveis com os dentes naturais. Atualmente, existem diversos sistemas cerâmicos que possuem excelentes propriedades físicas, ópticas e alto grau de biocompatibilidade que permitem devolver a integridade biomecânica, estrutural e estética aos dentes que necessitam de intervenções restauradoras. Os critérios para seleção do sistema cerâmico a ser utilizado, que pode variar desde as convencionais porcelanas feldispáticas até as modernas restaurações cerâmicas reforçadas, realizadas com auxílio de computadores (sistema CAD/CAM) (MARSON e KINA, 2010).

As cerâmicas são materiais formados pela combinação entre elementos metálicos e não metálicos freqüentemente óxidos, carbeto e nitreto, cujas ligações interatômicas são de natureza iônica e/ou covalente. Dentre essa classe de materiais têm-se as biocerâmicas que podem ser definidas como materiais naturais ou sintéticos passíveis de serem introduzidos harmonicamente em tecidos vivos, especialmente como parte de dispositivos médicos-odontológicos (CHEVALIER e GREMILLARD, 2009).

A tecnologia CAD/CAM tem sido muito utilizada na odontologia principalmente na produção de restaurações de prótese fixa. Essa tecnologia baseia-se na confecção de próteses através da fresa, desbaste e modelagem de blocos cerâmicos pré-sinterizados em peças finais, com a forma da prótese odontológica. Uma das grandes vantagens da utilização dessa tecnologia é a possibilidade de trabalhar com materiais muito resistentes nessa área, como a zircônia, que vem se destacando como a nova geração de cerâmica dental. A

zircônia tem demonstrado elevada versatilidade em aplicações odontológicas devido as suas propriedades mecânicas, estética, biocompatibilidade, além de possuir elevada resistência à fratura e baixo módulo de elasticidade (RAUT et al., 2011).

Por outro lado, a tecnologia CAD/CAM produz elevada quantidade de resíduos, com um grande desperdício de materiais cerâmicos nobres, particularmente no caso da zircônia, que é a cerâmica odontológica mais cara atualmente. Nesse contexto, poucos estudos na literatura foram observados (JO et al., 2013) buscando reaproveitar os resíduos gerados nesse processo ou incorporá-los em sistemas voltados para a odontologia.

Deste modo, vislumbra-se uma lacuna tecnológica de elevada importância científica, comercial e social, já que envolve racionalização do uso de matérias-primas cerâmicas de alto valor, reaproveitamento de resíduos com elevado valor agregado.

Quando efetuado o desbaste no laboratório uma boa parte do material é desprezado posteriormente havendo um grande desperdício, deste modo definiu-se trabalhar com o aproveitamento do resíduo oriundo do processo CAD/CAM na produção de corpos cerâmicos de zircônia infiltrados com vidro, desta forma pode-se utilizar a reciclagem do pó da zircônia Zirkonzahn procurando obter as mesmas características das suas propriedades físicas e mecânicas, com a finalidade de obter um produto com baixo custo e com perspectiva para aplicação odontológica.

1.2. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho consiste no aproveitamento do resíduo de zircônia oriundo do processo CAD/CAM visando aplicação em prótese odontológica, através da produção de corpos cerâmicos de zircônia e de corpos de zircônia infiltrados com vidro.

1.3. Objetivos Específicos

- ✓ Caracterizar o resíduo de zircônia comercial proveniente do sistema CAD/CAM.
- ✓ Confeccionar corpos de prova de zircônia utilizando resíduo do sistema CAD/CAM e infiltração vítrea.
- ✓ Caracterizar física, mecânica e microestruturalmente os corpos de prova produzidos.
- ✓ Comparar o comportamento dos corpos de prova produzidos através dos resíduos do sistema CAD/CAM com os corpos de prova de zircônia comercial.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Cerâmicas

As cerâmicas na idade da pedra foram os materiais mais refinados e até nos dias atuais têm grande importância na sociedade (ANUSAVICE, 1998). A partir do século X a China já dominava a tecnologia da arte em cerâmica. A Europa descobriu a cerâmica apenas no século XVII, destacando-se inicialmente, como material para louça. Em 1717, se descobriu que os chineses fabricavam a cerâmica a partir de três componentes o caulim (argila chinesa), sílica (quartzo) e feldspato (misturas de silicato de alumínio, silicato de potássio e silicato de sódio). Em 1720, os europeus desenvolveram uma porcelana fina e translúcida, semelhante a porcelana chinesa (DELLA BONA et al., 2004; ANUSAVICE e SHEN, 2004).

Após dominar a produção da porcelana, os europeus passaram a utilizá-la como materiais restauradores na confecção de próteses dentárias. A partir de 1774 na França o uso da cerâmica foi legalizada pelo químico Alex Duchateau e pelo odontólogo Nicholas Dubois de Chemant em substituição aos dentes de marfim (KINA, 2005).

O uso de cerâmicas se disseminou em todo mundo em virtude de algumas características que as cerâmicas apresentavam, as quais continuam suportando e alargando suas aplicações até os dias atuais. As cerâmicas dentárias possuem como características intrínsecas desejáveis: biocompatibilidade, alta resistência à compressão e abrasão, estabilidade de cor, radiopacidade, suas propriedades isolantes (baixa condutividade térmica, baixa difusividade térmica e baixa condutividade elétrica), estabilidade química, coeficiente de expansão térmica próxima ao da estrutura dentária e excelente potencial para simular a aparência dos dentes naturais, apresentam-se como um dos principais materiais na ciência e arte da reconstrução dentária (ANUSAVICE, 1998; PAGANI, et al., 2003; CORRER SOBRINHO et al., 2004; ROCHA, et al., 2004; MEZZOMO, SUZUKI et al., 2006; DIB, SADDY, 2006).

O sistema mais utilizado para a confecção de PPFs (prótese parcial fixa) é o metalocerâmico, que emprega uma liga metálica como infraestrutura e apresenta altas taxas de sucesso variando de 72 a 87% após 10 anos (HOLM et al., 2003), por ter melhor resistência a flexão que as cerâmicas. Entretanto, a opacidade do metal limita a mimetização do dente e a qualidade estética que as próteses metalocerâmicas podem alcançar (ANTONSONA e ANUSAVICE, 2001).

A tendência, na odontologia é substituir à prótese a base de metal por materiais cerâmicos devido a razões estéticas (HIN, 2004).

Esses sistemas baseiam-se no desenvolvimento de materiais de infraestrutura, em substituição ao metal, que, associados às porcelanas de cobertura, podem proporcionar excelente resultado estético sem comprometer o desempenho mecânico indispensável à longevidade clínica da restauração (ROCHA et al., 2004). A estética obtida pela prótese totalmente cerâmica é bem próxima ao dente natural, superando assim a prótese metalcerâmica (GOMES et al., 2008)

Inicialmente esses materiais foram representados pelas porcelanas feldspáticas, as quais são friáveis e frágeis sob tração, não sendo capazes de resistir às tensões mecânicas presentes no ambiente bucal, além de gerar maior desgaste no dente antagonista (BOTTINO et al., 2001; DENRY, 2004; ROCHA et al., 2004).

A grande desvantagem das porcelanas é a sua maior friabilidade e falta de resistência, de modo que a principal preocupação nas pesquisas foi procurar diminuir esta suscetibilidade seja por modificações na própria estrutura da porcelana ou por meio de uma infraestrutura rígida que pudesse suportar a porcelana de cobertura frágil (BOTTINO et al., 2001).

No entanto, os estudos evoluíram visando superar dificuldades e limitações técnicas que as primeiras cerâmicas livres de metal possuíam, particularmente a fragilidade e baixa resistência a flexão. Assim, pesquisas foram desenvolvidas sendo encontradas outras cerâmicas para aplicações odontológicas, como a alumina e a zircônia estabilizada (ou parcialmente estabilizada). Deste modo, atualmente, as cerâmicas odontológicas podem ser separadas em três categorias: à base de sílica (onde se incluem as porcelânicas e vitro-cerâmicas), de alumina e de zircônia (AHMAD, 2006), onde

a alumina, a zircônia e algumas vitro-cerâmicas atuam como infraestrutura e as porcelanas e algumas vitro-cerâmicas como cerâmicas de cobertura (que conferem o caráter estético).

Juntamente com a introdução de novos materiais cerâmicos na tecnologia odontológica ocorreu no início deste século o desenvolvimento do processo CAD/CAM (*Computer Aided Design - Computer Aided Manufacturing*) aplicado a odontologia (TAKASHI et al., 2013). O primeiro sistema livre de metal foi o denominado comercialmente por In-Ceram. A introdução do In-Ceram revolucionou a prótese odontológica, pois o *coping* metálico de coroas metalocerâmicas finalmente encontrou um substituto cerâmico com as mesmas características de resistência e de reforço da estrutura metálica, associadas aos benefícios estéticos das próteses livre de metal (MAGNE e BELSER,1997). A Figura 1 ilustra a atuação de uma infraestrutura metálica versus uma infraestrutura de cerâmica de zircônia com relação a transmissão de luz. Pode-se observar a semelhança da infraestrutura cerâmica em relação ao dente natural e o bloqueio de luz por parte da infraestrutura metálica, alterando a estética da restauração.

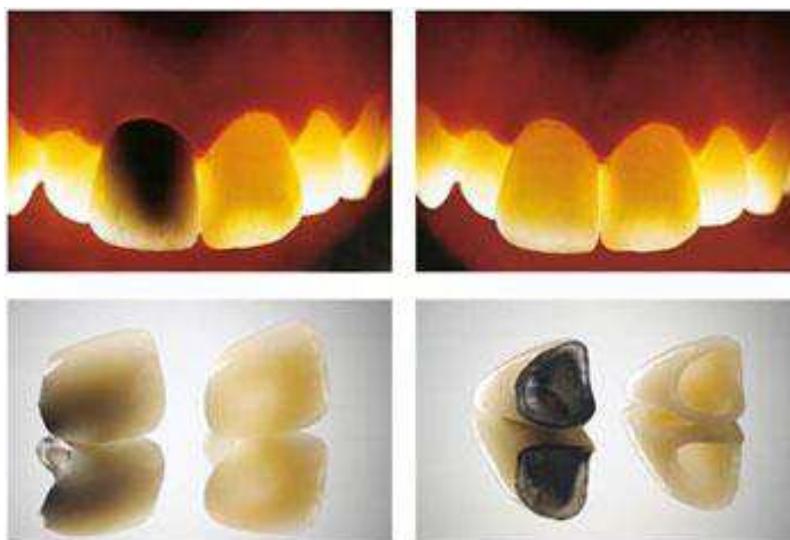


Figura 1: Infraestrutura metálica e infraestrutura cerâmica.

Fonte :Coroas de Zircônia vs metal/laboratório Maximplante, 2014.

Atualmente as cerâmicas odontológicas podem ser classificadas como cerâmica do tipo I e cerâmica do tipo II. As primeiras se caracterizam pelos

produtos que se apresentam na forma de pó fino que deve ser misturado com aglutinante e submetido á queima em fornos de queima rápida apropriados para cerâmicas odontológicas, são subdivididos em oito itens (conforme o emprego) e incluem as porcelanas de cobertura; já as cerâmicas do tipo II incluem todas as outras apresentações de cerâmicas (blocos, pastilhas) e são subdivididas em duas outras categorias: indicadas para confecção de infraestruturas de cerâmicas ou sistema livres de metal (ISO 6872, 2008).

Devido à variedade de materiais cerâmicos tem se evidenciado certa dificuldade de classificação na odontologia (ISO 6872, 2008). De acordo com os modos de fabricação as cerâmicas podem ser classificadas em: de condensação de pó; prensadas em altas temperaturas, fundidas e injetadas (*Slip-Casting*). (DEHAILAN, 2009) citam também a técnica de infiltração e de CAD/CAM.

As marcas comerciais de cerâmicas para fins odontológicos obtidas pela técnica da infiltração de vidros em estruturas porosas podem ser de alumina, espinélio e zircônia, em que a técnica de infiltração possibilita a produção de peças para diversas indicações como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Marcas comerciais de restaurações odontológicas livres de metal e suas indicações.

Marca	Fabricante	Tipo de Porcelana	Indicação	Forma de trabalho
In-Ceram Alumina	Vita	Alumina Infiltrada por vidro	Coroas unitárias e Próteses Fixas de 3 elementos anteriores	Infiltração +Estratificação
In Ceram Spinnel	Vita	Alumina/espinélio Infiltrada por vidro	Facetas, onlays e coroas unitárias	Infiltração +Estratificação
In-Ceram Zircônia	Vita	Zircônia infiltrada por vidro	Coroas unitárias e Próteses Fixas de 3 elementos posteriores	Infiltração +Estratificação

Fonte: Bottino, 2001.

As cerâmicas para o sistema CAD-CAM, também conhecidas como cerâmicas computadorizadas, compreendem àquelas em que os preparos são

escaneados e fresados, confeccionam a peça através do desgaste de blocos cerâmicos. Os materiais cerâmicos utilizados para a fresagem da estrutura protéticas são blocos pré-fabricados dos seguintes materiais: cerâmica de vidro reforçada com leucita, alumina reforçada com vidro, alumina densamente sinterizada, zircônia com sinterização parcial ou total (MIYAZAKI et al., 2009). No entanto, os materiais que atualmente são mais utilizados no sistema CAD/CAM são a alumina e a zircônia. Em virtude do desempenho mecânico da zircônia, e de sua maior tenacificação em relação à alumina, a grande maioria dos fornecedores mundiais tem concentrado suas atuações/estudos no uso da zircônia para o sistema CAD/CAM.

2.2. Zircônia

A zircônia, ou óxido de zircônio, ou dióxido de zircônio (ZrO_2), é um dos materiais cerâmicos mais estudados nos últimos anos, em virtude de suas importantes propriedades quando dopada com outros óxidos, tais como: excelente condutor iônico, elevada tenacidade à fratura, refratariedade e inércia química (PICONI et al., 2012). O óxido de zircônia (ZrO_2) possui três formas polimórficas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Sob pressão atmosférica, a fase de estrutura cristalina monoclinica é estável da temperatura ambiente até cerca de $1170^{\circ}C$. Com o aquecimento, a partir desta temperatura, sofre transformação para a estrutura cristalina tetragonal. Esta fase tetragonal permanece estável até temperaturas em torno de $2370^{\circ}C$ quando sofre nova transformação para uma fase de estrutura cristalina cúbica e, assim, se mantém até o ponto de fusão, por volta de $2680^{\circ}C$ (ANDREIUOLO, 2011).

Durante o resfriamento, a transição da fase tetragonal para monoclinica apresenta uma expansão volumétrica de 3 a 5%, que gera microtrincas ao redor da partícula, tornando o corpo cerâmico sinterizado extremamente frágil, chegando, por vezes, a sua destruição após sinterização (STEVENS, 1986).

Por outro lado, as fases cristalinas de alta temperatura, tetragonal e cúbica, podem ser estabilizadas em temperatura ambiente através da dopagem da zircônia com cátions como Cálcio (Ca^{2+}), Magnésio (Mg^{2+}), ítrio (Y^{3+}) e Cério (Ce^{3+}). Estes íons substituem o Zr^{4+} na rede cristalina, gerando vacâncias de oxigênio para manter o equilíbrio elétrico (STEVENS, 1986).

Dependendo do teor de aditivo introduzido e do tratamento térmico, pode-se obter: zircônia totalmente estabilizada (FSZ), zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) (que é constituída por duas ou mais fases cristalinas) e zircônia tetragonal policristalina (TPZ ou TZP) (EVANS e HEUER, 1980).

Em baixa concentração a adição de Y_2O_3 , cerca de 2-5% mol, ao ZrO_2 com tamanho de grão inferior a 0,5 μm promove a retenção de até 98% da fase tetragonal em equilíbrio metaestável (DENRY e KELLY, 2008; VAGKOPOULOUS et al., 2009). A microestrutura da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) para aplicações dentárias consiste em pequenos grãos equiaxiais (0,2 a 0,5 μm em diâmetro, dependendo da temperatura de sinterização). As propriedades mecânicas são bem superiores as de todas as outras cerâmicas dentais disponíveis (DENRY e KELLY, 2008).

Na odontologia a utilização da zircônia não se limita, às próteses dentais, abrangendo também a confecção de pinos intra-canais, brackets ortodônticos e implantes dentários (PICONI et al., 2012). Com propriedades mecânicas superiores às demais cerâmicas, a zircônia Y-TZP ampliou as indicações das próteses cerâmicas para próteses parciais fixas de 3 a 4 elementos em qualquer região bucal (MARTINS et al., 2010). Deve-se ressaltar que a zircônia vem se destacando, também na odontologia por seus aspectos biológicos, funcionais e estéticos (ANDREIUOLO et al., 2011).

A zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) possui excelentes propriedades físicas, mecânicas e térmicas para uso em diversas aplicações biomédicas, como alta resistência mecânica, tenacidade à fratura, dureza e resistência ao desgaste, assim como comportamento não magnético. Possui resistência à degradação no meio oral, o qual apresenta variação de pH, além de apresentar baixo coeficiente de expansão térmica. As boas propriedades mecânicas da zircônia estão relacionadas ao alto conteúdo de fase tetragonal (DENRY e KELLY, 2008; VAGKOPOULOUS et al., 2009).

A alta resistência mecânica da Y-TZP esta relacionada ao mecanismo conhecido como tenacificação por transformação induzida por tensão. Este mecanismo de tenacificação da zircônia esta diretamente relacionada ao seu polimorfismo. A transformação polimórfica de maior interesse como mecanismo de reforço é a tetragonal para monoclinica, que ocorre através de uma transformação martensítica, sem quebra de ligações químicas e com distorção

da estrutura cristalina. Quando submetida a um determinado estado de tensão, como aquele que ocorre nas vizinhanças de uma trinca em propagação, a fase tetragonal metaestável sofre transformação martensítica induzida por tensão para a fase monoclinica termodinamicamente estável (DENRY e KELLY, 2008; VAGKOPOULOUS et al., 2009; ANDREIUOLO et al., 2011).

A transformação tetragonal para monoclinica tem sido assim, intensamente estudada, a fim de se entender perfeitamente os mecanismos que geram tal transformação e devido a sua grande importância tecnológica. Esta transformação é do tipo martensítica, ou seja, é uma transformação induzida por cisalhamento, sem a ocorrência de difusão (EVANS, 1980). A transformação ocorre instantaneamente, aproximadamente à velocidade do som, e não se realiza numa temperatura fixa, mas numa faixa de temperatura.

O processo de tenacificação na zircônia envolve três mecanismos: tenacificação por transformação induzida por tensões; tenacificação pela formação de microtrincas e tenacificação por deflexão de trincas (STEVENS, 1986). Na tenacificação por transformação induzida por tensões; a trinca se propaga sob tensão, e é gerado um campo de tensões ao seu redor, principalmente na ponta da trinca. Como resultado ocorre a transformação martensítica (fase tetragonal para monoclinica), criando um estado de compressão na matriz, sendo necessário que ocorra uma energia extra para a propagação da trinca no material. Este fato tem como consequência um aumento na tenacidade do material (MAMOTT, 1991).

A Figura 2 ilustra uma representação esquemática das tensões geradas em uma matriz que possui uma região que envolve uma trinca, quando esta região é submetida a uma transformação de fase expansiva. As tensões residuais induzidas na matriz vizinha à região agem no sentido de fechar a trinca.

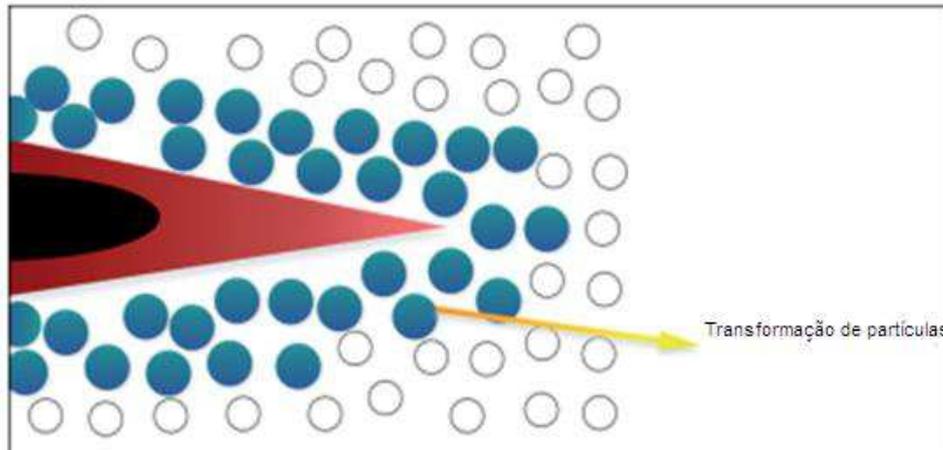


Figura 2: Ilutra o mecanismo de tenacificação das partículas da zircônia.

Fonte: Andreiuolo et al, 2011.

Essa alta resistência da zircônia deriva da sua formulação, onde o óxido de ítrio é adicionado à zircônia pura de modo a conferir estabilidade a temperatura ambiente e produzir um material multifásico conhecido como zircônia parcialmente estabilizada pelo ítrio (Y-TZP). Sob tensão, o material sofre alteração dimensional, com aumento volumétrico de 3 a 4%, gerando tensões compressivas nas regiões próximas à extremidade da trinca tendendo a fechá-la, dificultando seu crescimento e inibindo a propagação das trincas de fratura, tão frequentes nas cerâmicas (DENRY e KELLY, 2008; VAGKOPOULOUS et al., 2009; ANDREIUOLO et al., 2011). Por esta razão, a zircônia é conhecida como "cerâmica inteligente" (CORREIA et al., 2006).

Por outro lado, a necessidade de melhores propriedades mecânicas em regiões sujeitas a maiores cargas mastigatórias levou a introdução da zircônia na odontologia, em virtude de sua resistência e elevada tenacidade. A resistência à fratura e a resistência à flexão das cerâmicas a base de zircônia vêm se mostrando significativamente maiores que aquelas de cerâmicas a base de alumina ou outros materiais atualmente disponíveis para odontologia. Estes sistemas cerâmicos de zircônia vêm se mostrando uma alternativa viável às ligas metálicas em situações clínicas bem indicadas de PPF (prótese parcial fixa) de três elementos com preparos totais, inclusive nas regiões de molares (RAIGRODSKI, 2006; PEIXOTO, 2008).

Comercialmente, para fins odontológicos, a zircônia é um material que não pode ser usado facilmente sem o uso da tecnologia CAD/CAM (ANDREIUOLO et al., 2011). Existem inúmeros materiais cerâmicos que contêm zircônia, porém somente três, substancialmente, estão disponíveis no mercado odontológico: a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítrio (Y-TZP), a parcialmente estabilizada com magnésio e a zircônia reforçada com óxido de alumínio (destaca-se nesse último caso, que, por vezes, esse sistema é alumina reforçada com zircônia, vendida como zircônia reforçada com alumina) (DENRY e KELLY, 2008; MANICONE et al., 2007).

Esses materiais apresentam diferentes características em termos de comportamento mecânico, estabilidade de forma e facilidade de trabalho no sistema CAD/CAM. Mas, de uma forma geral, os materiais são vendidos na forma de corpos (blocos) pré-sinterizados que servirão de base para o trabalho de desgaste dos blocos e confecção da prótese.

O sistema CAD/CAM foi desenvolvido para diminuir o tempo de confecção das próteses, aumentarem a confiabilidade da confecção e precisão dimensional, melhor reprodutibilidade, reduzir os custos, substituir a infraestrutura metálica, melhorar a resistência mecânica e a estética, (TINSCHERT et al., 2001). No entanto a usinagem dos blocos de zircônia gera um resíduo na forma de pó que vem sendo descartado por laboratórios, apesar do elevado valor agregado do material.

2.3. Sistemas CAD/CAM

CAD/CAM é a junção das palavras *computer aided design* e *computer aided manufacturing* que significam "desenho guiado por computador" e "fabricação guiada por computador" (ARDEKANI et al, 2012). Pode-se dizer que o sistema CAD pode ser dividido em procedimentos intra-orais e de laboratório; é um sistema composto por um scanner, que faz a varredura das estruturas a serem copiadas, seja em boca ou em modelos de gesso acoplado, a um computador com um software que irá receber estes dados e gerar uma imagem tridimensional das estruturas escaneadas (TINSCHERT et al., 2001).

Muitos sistemas CAD/CAM atualmente têm condições de construir pequenos dispositivos, como entalhes, facetas ou jaquetas, mas, também suportes para implantes e estruturas para pontes com múltiplos elementos. O material cerâmico trabalhado mais frequentemente, em especial para produção de pontes, é a zircônia parcialmente estabilizada com ítrio, que com relação aos outros materiais cerâmicos, como óxido de alumínio ou as cerâmicas de vidro é menos frágil. Por este motivo o sistema CAD/CAM, é adequado para realizar os pinos intra-radulares e estruturas para pontes (PICONI et al., 2012).

Inovações tecnológicas utilizadas na odontologia, como a digitalização de imagens, resultaram em mudanças significativas na obtenção de próteses e subestruturas protéticas. O uso desta técnica vem sendo sugerido na clínica odontológica desde a década de setenta, com o objetivo de simplificar, automatizar e garantir níveis de qualidade com adaptações micrométricas das próteses dentárias (BERNARDES et al., 2012). No entanto, apenas neste século ganhou um maior impulso com o barateamento dos equipamentos.

O sistema CAD/CAM tem sido utilizado e recomendado por dentistas de todo o mundo por sua facilidade e por ser possível trabalhar com diferentes materiais (PATRONI et al., 2010). O paciente tem como vantagem a possibilidade de eliminar varias etapas de fabricação e pode finalizar seu tratamento em até duas visitas. Com o sistema CAD/CAM pode se criar restaurações que resultam em um preciso ajuste e maior durabilidade (BEUER et al., 2009).

As cerâmicas computadorizadas são confeccionadas apenas a partir de blocos cerâmicos, usinados por meio do sistema CAD/CAM (PAGANI et al., 2003), sendo uma das grandes vantagens da utilização desses sistemas a possibilidade de trabalhar com materiais muito resistentes, como a zircônia, que, quanto à fabricação manual, é bastante limitada (CORREIA, 2006).

Deve-se destacar que a utilização da infraestrutura de zircônia é possível reduzir a quantidade de tecido dentário a ser removido. As infraestruturas realizadas serão posteriormente completadas com as tradicionais tecnologias de ceramização (PICONI et al., 2012).

O consenso entre as tecnologias CAD/CAM e a zircônia é, na realidade, muito forte. De fato, a zircônia, embora possua muitas propriedades que a

tornam interessante para a construção de infraestruturas para pontes e coroas, não pode ser utilizada por meio da sinterização direta sobre modelos de trabalhos tradicionalmente realizados no laboratório de prótese. As técnicas CAD/CAM são, neste caso, o único método de produção possível (PICONI et al., 2012).

2.4. Sistemas Vítreos/Cerâmicas Infiltradas

O sistema vítreo, também conhecido como cerâmicas infiltradas, é um método, que foi desenvolvido inicialmente com o nome comercial In-Ceram® e consiste na infiltração de um esqueleto poroso de alumina com um vidro fundido. Frente a os excelentes resultados obtidos, essa tecnologia foi ampliada para outros sistemas, cujos esqueletos porosos são de espinélio, de alumina reforçada por zircônia, de zircônia, além do tradicional de alumina (WILDGNOOSE et al., 2004).

O substrato é parcialmente sinterizado produzindo assim uma infraestrutura porosa, com poros abertos e interconectados que adquire maior resistência por intermédio da infiltração do vidro de alumino silicato de lantânio. A alta resistência à flexão da alumina infiltrada por vidro de lantânio (300-605 MPa) depende da união entre as partículas de óxido de alumínio e do completo molhamento da microestrutura porosa pelo infiltrado de vidro de lantânio (BOTTINO, 2001)

Nesta metodologia o primeiro passo é formar uma estrutura porosa, ainda frágil do ponto de vista mecânico, que posteriormente é infiltrada por vidro de baixa viscosidade proporciona à cerâmica elevada densidade e resistência (MARTINS et al., 2010). A produção da estrutura porosa pode ser realizada por várias formas, uma delas é por colagem (*slipcasting*) (FONSECA, 2008). Esta técnica envolve a formação de um molde, geralmente, de gesso, da estrutura desejada através, por exemplo, da técnica de cera perdida e, então, a cerâmica é conformada com base no molde formado. A cerâmica resultante desse processo é muito fraca e porosa e deve ser infiltrada com vidro ou ser totalmente sinterizada antes da aplicação da cerâmica de revestimento (DEHAILAN, 2009).

A infiltração do vidro elimina, praticamente, todas as porosidades, as quais são sítios potenciais para iniciação da trinca. A diferença nos coeficientes de expansão térmica entre a cerâmica e o vidro produz tensão compressiva no vidro na interface cerâmica-vidro, o que aumenta a resistência do material (WILDGNOOSE et al., 2004). Neste sentido, estudos reportam que o In-Ceram Alumina possui uma resistência à flexão de 300 a 600 MPa, o que significa uma resistência expressiva frente aos outros materiais cerâmicos utilizados até então (SEM et al., 2000).

Deve-se destacar que a alta resistência à flexão do material infiltrado por vidro depende da resistência das ligações formadas na sinterização entre as partículas de óxido (ou estrutura) e do completo molhamento da microestrutura de poros abertos pelo infiltrante (o vidro, em geral, de lantânio) (RIZKALLA e JONES, 2004).

Assim, a melhora na resistência do material pode ser associada a duas contribuições. Primeira contribuição diz respeito, a maioria dos defeitos que é preenchida com o vidro usado para infiltração e os defeitos criados pelo tratamento superficial são parcialmente revertidos. A segunda contribuição está relacionada ao coeficiente de expansão do vidro usado para infiltração é diferente daquele do núcleo de alumina, no caso de estruturas de alumina. A cobertura do vidro na superfície, depois do tratamento a quente, cria uma cobertura uniforme de tensões compressivas, que fortalece a fase vítrea e o material compósito (JONES, 1998).

A posição de destaque desta metodologia de processamento esta muito relacionada à pequena contração e ao processo simples de confecção da peça (KERN e THOMPSON, 1994, MADANI et al., 2000). Um dos aspectos mais promissores desses compósitos cerâmicos envolve a formação de estruturas próximas da forma final com baixa contração e adaptação acurada, o que é pré-requisito para coroas dentais (LEE et al., 2003).

Quanto à taxa de penetração do vidro de lantânio na subestrutura porosa, sabe-se que há um aumento desta quando o tamanho de partícula for maior, devido ao aumento do tamanho do poro. Isto sugere que a força que guia a penetração é a força capilar. Estudos indicam tamanho ideal médio de partícula, no caso da alumina, em torno de 2,85 μm (LEE et al., 2003).

Vidros alumino-silicato de lantânio são conhecidos por causa das suas propriedades mecânicas interessantes. No que se refere à estrutura destes vidros, uma das suas características está relacionada à ausência dos clássicos modificadores de rede, tais como íons alcalinos e alcalinos terrosos. Cátions terra rara têm campo de força maior que os cátions modificadores comuns. O óxido de lantânio (La_2O_3) diminui a viscosidade do vidro e melhora a fluidez próxima ao ponto de amolecimento, agindo como um modificador de rede do vidro. Estes vidros são materiais interessantes por suas propriedades mecânicas: dureza, alto módulo de elasticidade, durabilidade em meio alcalino, e temperatura de transição vítrea elevada ($T_g = 900^\circ\text{C}$) (LEE e KRIVEN, 1997).

O Y_2O_3 e o MgO são conhecidos por melhorarem as propriedades mecânicas dos vidros de alumino-silicatos de lantânio. Além disso, a substituição de oxigênio por nitrogênio fortalece a estrutura vítrea e melhora as propriedades físicas do vidro (módulo elástico, tenacidade à fratura e dureza). Esta modificação também aumenta a temperatura de transição vítrea. Todavia, ainda não é bem estabelecido se a durabilidade química é melhorada pela incorporação de nitrogênio (BOIS et al., 2000).

Conforme se adiciona alumina à estrutura de vidros do sistema lantânio ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$), há fortalecimento da rede por criação de ligações cruzadas entre as cadeias de fosfato. O aumento na conectividade da estrutura aumenta a temperatura de transição vítrea, diminui o coeficiente de expansão térmica e melhora a durabilidade em meio aquoso. A densidade e o índice de refração também diminuem conforme se aumenta o conteúdo de alumina. A diminuição é devido à reposição de íons de lantânio (La^{3+}) de maior massa por íons de alumínio (Al^{3+}) (KARABULUT et al., 2001).

O vidro de alumino-silicato de La^{3+} empregado para impregnar a subestrutura de aluminas tem uma energia de superfície (na temperatura de infiltração) menor que a energia de superfície da referida subestrutura após a pré-sinterização. O vidro de alumino-silicato de La^{3+} pode conter óxido de chumbo (PbO), óxido de boro (B_2O_3) ou óxido de vanádio (V_2O_3) em uma quantidade suficiente para aumentar a molhabilidade do vidro, também contém óxidos metálicos, em uma proporção de até 2%, que conferem cor ao material (TYSZBLAT, 1988).

O vidro de infiltração do sistema In-Ceram® Alumina, muito usado também para a infiltração de zircônia, contém uma pequena quantidade de óxidos metálicos e após a sua solidificação fornece uma massa essencialmente amorfa que é transparente ou oferece uma massa mais ou menos cristalina que é opalescente. Ele possui um índice de refração diferente do índice da infraestrutura, este índice de refração pode ser modificado para a obtenção de diferentes efeitos ópticos (TYSZBLAT, 1988).

2.5. Estado da Arte: Estudos Abordando Zircônia para Fins Odontológicos

Após extensa análise da literatura abordando materiais cerâmicos para fins odontológicos, observou-se apenas um trabalho abordando o tema desta tese, reaproveitamento do resíduo do desgaste dos blocos de zircônia pela técnica CAD/CAM. Deste modo, o estado da arte apresentado a seguir deteve-se a trabalhos envolvendo estudos utilizando zircônia para fins odontológicos.

JO et al., (2013) estudaram o reaproveitamento do resíduo da produção de próteses de zircônia utilizando a tecnologia CAD/CAM. O resíduo estava em forma de pó, oriundo do desgaste de blocos pré-sinterizados de zircônia e de partes de blocos não utilizadas. As partes de blocos não utilizadas foram cominuídas e passadas em peneira ABNT de malha nº180. Estes pós foram utilizados para preparar as dispersões com adição de alumina para melhorar as propriedades reológicas do sistema e em seguida foram confeccionados os corpos de prova por colagem. Os corpos secos foram submetidos a queima a 1100 e 1500°C, respectivamente. Os autores também indicam que adicionaram alumina na barbotina para melhorar as propriedades reológicas do sistema. Por fim os autores apresentam corpos de zircônia (com 3% de alumina), para fins odontológicos, produzidos usando o resíduo estudado.

Tyszblat (1988) realizou um estudo utilizando nove tipos de vidros para infiltração de cerâmicas porosas para compósitos de alumina tenacificada com zircônia (ZTA) (por vezes fornecido comercialmente como zircônia reforçada por alumina), obtidas por *gelcasting*. Os resultados apontam que a infiltração da matriz cerâmica ZTA de forma completa pode ser realizada com o uso de quantidades apropriadas de óxido de boro (B_2O_3) e óxido de lantânio (La_2O_3),

pois funcionam como fundentes baixando a temperatura de amolecimento e a temperatura de transição de vidro suficiente à infiltração da matriz. Os compósitos 30% de La_2O_3 , 15% Al_2O_3 , 15% de B_2O_3 , 15% de SiO_2 e 5% de Li_2O (% em peso) infiltrados duas vezes depois de semi-sinterizados a 1200°C e a 1150°C por 20 minutos, apresentaram uma baixa retração de $1,8548 \pm 0,2663\%$ e resistência a flexão de $291,24 \pm 27,94$ MPa. Os autores concluem que a combinação de ZTA, *gelcasting* e infiltração de vidro são indicadas para aplicações de cerâmica dental.

Tinschert et al., (2001), estudaram o uso de zircônias parcialmente estabilizadas para a produção de infraestruturas dentárias, revelando que este material apresentou maior resistência à fratura, com valores comparáveis aos das metalocerâmicas, com cargas de falha superando 2000 N. Cerâmicas infiltradas com vidro de lantânio e por vitro-cerâmica de dissilicato de lítio apresentaram valores intermediários de resistência à fratura. No entanto, porcelana alumizadas infiltradas por vidro (In-Ceram Alumina) e pelo IPS Empress reforçado por leucita apresentaram valores inferiores a 1000 N.

Apholt et al., (2001), estudaram a influência do tipo de material cerâmico a resistência à flexão dos sistemas In-Ceram Alumina e In-Ceram zircônia, ambos da marca VITA, obtidas por prototipagem (sistema Cerec II) e utilizando blocos comerciais pré-sinterizados. Os resultados apontam que os maiores valores de resistência foram obtidos com os blocos pré-fabricados da In-Ceram Zircônia (624 MPa) e In-Ceram Alumina (630 MPa). Os autores concluíram que a técnica convencional de confecção dos corpos (*slipcasting*) conduziu a valores de resistência estatisticamente similares aos obtidos com a prototipagem.

Chonget et al., (2002), estudaram a resistência à fratura in vitro de próteses parciais fixas posteriores de três elementos totalmente cerâmicos, que foi realizada com os seguintes materiais: IPS Empress (Ivoclar) porcelana reforçada por leucita; IPS Empress 2 (Ivoclar) cerâmica de dissilicato de lítio; In-Ceram Alumina (Vita); In-Ceram Zircônia (Vita); e DC Zircon (DCS - Dental Vita) cerâmica de zircônia parcialmente estabilizada. As infraestruturas de In-Ceram e DC Zircon foram obtidas pelo sistema computadorizado CAD/CAM, Precident DCS. As restaurações do sistema IPS Empress foram obtidas pela inclusão de padrões de cera em revestimento e uso da técnica de cera perdida

e injeção de cerâmica fundida. As infraestruturas confeccionadas foram recobertas pelas respectivas porcelanas de revestimento estético, exceto a cerâmica leucita (IPS Empress), que foi confeccionada em sua forma final para a realização da técnica de caracterização com corante. Todas as próteses obtidas foram cimentadas com cimento de fosfato de zinco sobre os modelos metálicos. Os autores concluíram que o sistema In-Ceram Zircônia® apresentou resistência à flexão significativamente maior, quando comparado com o sistema In-Ceram Alumina® (com e sem lâminas de porcelana), sendo o sistema com maior resistência a flexão.

Miyashita et al., (2002), compararam à resistência a flexão de sistemas In-Ceram alumina e Zircônia, após o corte na porção central do corpo de prova e posterior reparo com o próprio material, re-sinterização e infiltração com vidro fundido. O estudo foi dividido em quatro grupos, G1, G2, G3 e G4, observou-se que o sistema In-Ceram Alumina foi sinterizado durante duas horas, a 1120°C, e infiltrado por vidro fundido durante duas horas (G1), as amostras após a sinterização foram seccionadas ao meio com disco diamantado e reparadas com a própria cerâmica de alumina, repetindo-se o ciclo de sinterização e a infiltração de vidro (G1); o In-Ceram Zircônia foi sinterizado com dois ciclos de queima, o primeiro a 1120°C por duas horas e o segundo ciclo a 1180°C durante duas horas (G3), foi realizado posteriormente um ciclo para infiltração do vidro a 1140°C por duas horas as amostras In-Ceram Zircônia (G4), após o ciclo de sinterização foram separadas ao meio com disco diamantado e unidas com a cerâmica de zircônia, repetindo-se os ciclos de sinterização e realizando-se a infiltração de vidro. Os dados obtidos foram os seguintes: G1 $420,96 \pm 79,40$ MPa; G2 $188,77 \pm 39,08$ MPa; G3 $580,10 \pm 74,01$ MPa e G4 $240,48 \pm 45,54$ MPa, não havendo diferença estatística entre os grupos G2 e G4.

Itinoche et al., (2004), estudaram a influência da ciclagem mecânica para dois materiais cerâmicos utilizando o método biaxial para determinar a resistência à flexão em alumina sinterizada (Procera All-Ceram); e zircônia + alumina (In-Ceram Zircônia). Os materiais foram submetidos à ciclagem mecânica (20000 ciclos, carga de 50 N e imersão em água destilada a 37°C). As médias de resistência à flexão sem e com ciclagem mecânica, da cerâmica Procera All-Ceram foram de 647,16 e 630,39 MPa, respectivamente. Para a

cerâmica In-Ceram Zircônia forma de 496,45 e 457,83 MPa, respectivamente. Os resultados apresentados indicaram que a ciclagem mecânica não diminuiu a resistência à flexão pelo método biaxial, e a cerâmica Procera All-Ceram foi estatisticamente superior à resistência à flexão do In-Ceram Zircônia.

Sheng, et al., (2004), estudaram a resistência a flexão e tenacidade à fratura para compósitos 3Y-TZP/Al₂O₃/glass para aplicações odontológicas. Matrizes de 3Y-TZP/Al₂O₃ infiltradas com vidro de borossilicato de lantânio foram infiltradas a uma temperatura de 1200°C/4h e apresentaram densidades que variaram de 60 a 70% do valor teórico sendo parcialmente formada após a sinterização. Os resultados apontam que a contração de compósitos diminui com o teor de óxido de alumina (Al₂O₃). A máxima a resistência à flexão e tenacidade à fratura dos compósitos produzidos foi de 449,6 MPa e 5,9 MPa m^{1/2}, respectivamente. Os autores observaram que os compósitos sem Al₂O₃ como aditivo ainda tem muitos poros residuais depois de infiltrado, enquanto os compósitos com 20% de Al₂O₃ (em volume) são bem densificados.

Lüthy et al., (2005), estudaram a resistência mecânica e confiabilidade de próteses parciais fixas posteriores totalmente cerâmicas para os seguintes materiais: Cercon blanks (CEZ) (Degu Dent, Hanau, Germany) t-ZrO₂ (3% mol - Y₂O₃), In-Ceram blanks (ICZ) (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany) t-ZrO₂ (12% mol - CeO₂) e IPS Empress2 (E2) (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein). Os resultados indicaram que o dissilicato de lítio CEZ possui capacidade média de carregamento de 706 N a qual é 1,5 vezes maior que a do ICZ (407 N) e 2,7 vezes maior que a do E2 (260 N). O módulo de Weibull demonstrou que o CEZ apresenta menor dispersão dos resultados (m=7), ou seja, maior confiabilidade em relação ao E2 (m=5,7) e ICZ (m=4,5).

Yilmaz et al., (2007), estudaram a resistência à flexão biaxial em seis materiais para infraestruturas cerâmicas. Os melhores resultados são observados para a e Cercon® Zircônia - zircônia estabilizada com ítria (1140,89 ± 121,33 Mpa), quando comparada as demais cerâmicas Finesse® (porcelana reforçada com leucita), 88,04 ± 31,61 MPa; Cergo® (cerâmica prensada), 94,97 ± 13,62 MPa; IPS Empress® (porcelana reforçada com leucita), 101,18 ± 13,49 MPa; In-Ceram® Alumina, 341,80 ± 61,13 MPa; In-Ceram®Zircônia, 541,80 ± 61,10 MPa, e Cercon® Zircônia (zircônia estabilizada com ítria), 1140,89 ±

121,33 MPa. Portanto, os autores concluíram que o Cercon® Zircônia apresentou a melhor resistência à flexão dentre todos os demais estudados.

Pinto et al., (2008), avaliaram as características mecânicas e microestruturais da In-Ceram ZTA infiltrada com vidro de alumino-silicato de lantânio de acordo com a espessura dos corpos de prova (1, 2 e 3 mm) respectivamente. Os resultados indicaram que os corpos de prova de In-Ceram® ZTA (3 mm) não conseguem alcançar uma completa infiltração de vidro de alumino-silicato de lantânio até o seu núcleo, nas condições operacionais recomendadas pelo fabricante. Com isto, os autores concluíram que a análise dos resultados em corpos de prova laboratoriais submetidos à infiltração devem ser analisados com cautela, a fim de evitar conclusões errôneas associadas a infiltrações inadequadas/incompletas.

Balakrishnan et al., (2009), estudaram a infiltração de compósito de alumina reforçada com 10% em peso de zircônia (3 mol estabilizada com ítria) utilizou um vidro de silicato de alumínio e magnésio, $Mg_3Al_2Si_6O_{18}$ (MAS). O vidro foi fabricado pela fusão da mistura de MgO (29,98 mol%), Al_2O_3 (9,98 mol%) e SiO_2 (60,02% molar) num cadinho de platina a 1600°C durante 2 horas e depois extinguiu-se em água. Segundo os autores o vidro preencheu os poros e os grãos de alumina perderam a característica distinta interligando os contornos de grãos e o vidro penetrou na região da superfície ao longo dos limites grãos. Ainda segundo os autores diferenças de contração produziram compressão residual na superfície durante o resfriamento e a infiltração de vidro melhorou a resistência à flexão do ZTA em cerca de 29%.

Costa et al., (2011), o objetivo desse trabalho foi avaliar a resistência flexural do In Ceram Zircônia simulando uma prótese parcial fixa. Os corpos foram divididos em dois grupos: grupo A - com distância do span de 12 mm; e, grupo B - com distância do span de 18 mm, a fim de simular um e dois pânticos, respectivamente. Os resultados demonstraram que o aumento da distância entre os apoios não diminuiu a resistência a flexão do material.

Yang et al., (2012), investigaram os efeitos dos parâmetros de processo e características do material de infiltração em cerâmicas de ZTA para aplicações odontológicas. Foram preparados nove tipos de vidros à base de silicato de lantânio com diferentes concentrações de La_2O_3 , Li_2O e B_2O_3 . Estes vidros foram infiltrados numa matriz ZTA que foi semi-sinterizada a 1200°C

para se obter um material de cerâmica com baixa retração e elevada resistência. A partir dos resultados, a temperatura de infiltração foi identificada como 1150°C, e a composição de vidro ótimo foi de 30% de La₂O₃, 15% Al₂O₃-15% de B₂O₃, 15% de SiO₂, 5% de Li₂O, em massa. O vidro cerâmico infiltrado apresentou uma resistência a flexão de 291,2 ± 27,94 MPa, com uma retração de 1,8548 ± 0,2663%.

Bighetti et al., (2014), estudaram a viabilidade do uso de um vidro contendo sílica na infiltração de diferentes cerâmicas, onde foi investigada utilizando cerâmicas ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃eAl₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) sinterizadas a 1530°C/2 horas. O comportamento do ângulo de molhamento do substrato pelo vidro foi estudado em temperaturas até 1285°C, ambos os compósitos apresentaram alta densidade relativa (cerca de 98%), apresentando alumina α e ZrO₂ tetragonal como fases cristalinas. Os autores verificaram que o ângulo de molhamento nos dois substrato diminuiu com a temperatura, atingindo um ângulo final 12,7° no ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃ e de 13,6° para o sistema Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) a 1275°C. O resultado a tenacidade a fratura foi de 4,3 MPa e 5,4 MPa para a ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃ e para a Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) respectivamente.

Liu et al., (2014), estudaram a influência do processo de fabricação de cerâmicas porosas de alumina preparadas por *gelcasting* e infiltradas por solução aquosa de ZrOCl₂·8H₂O e Y(NO₃)₃·6H₂O. Os autores obtiveram sucesso durante a infiltração de cerâmicas porosas de alumina-zircônia por diferentes ciclos de infiltração. No entanto, a quantidade de zircônia não foi homogênea ao longo da secção transversal dos corpos de prova. A porosidade e a resistência foram controladas pelo tempo de infiltração. À medida que a porosidade foi alterada de 62,43% para 56,62%, a resistência a compressão aumentou está relacionado 13,57 ± 1,21 para 26,87 ± 2,01 MPa. Segundo os autores o aumento deveu-se à conexão dos precipitados de zircônia em torno das partículas de lamina e que os resultados indicam que o método de *gel casting* e a infiltração são adequados para a produção de cerâmicas porosas.

Egilmez et al., (2014), estudaram a suscetibilidade de corpos de prova zircônia policristalina estabilizada, Y-TZP, tetragonal, sobre cargas cíclicas, condição de autoclavagem e ambiente aquoso ácido. A análise estatística revelou que as amostras submetidas à degradação em ambiente aquoso ácido foram as que apresentaram os menores valores de resistência à flexão. Grande

quantidade de fase monoclinica foi observada nas amostras submetidas à autoclavagem e a degradação em ambiente aquoso ácido. Assim, os autores concluíram que a degradação química afeta significativamente a resistência dos corpos de prova de zircônia.

Flinn et al., (2014), analisaram o envelhecimento acelerado (susceptibilidade de transformação tetragonal para monoclinica da zircônia) de uma zircônias Y-TZP submetida a tratamento hidrotérmicos (autoclavagem). Os autores observaram que a diminuição da resistência à flexão, após 200 horas de ensaio dependeu das condições de autoclavagem; em menores pressões (0,2 MPa – temperatura de 134°C) a diminuição variou de 15 a 100% (nesse último caso, a amostra ficou destruída após o tratamento), enquanto que em maiores pressões (1,0 MPa – temperatura de 180°C) a diminuição variou 25 a 100%. A diminuição da resistência apresentou relação direta com a fração de fase monoclinica no material após tratamento. Quanto maior a inversão de fase menor a resistência mecânica. A variação no comportamento mecânico entre as zircônias foi marcante, no entanto os autores não buscaram associar essas variações ao tamanho de grão dos materiais. Os autores indicaram apenas que na zircônia com o menor teor de óxido de ítria e óxido de háfnio, ocorreu à maior inversão polimórfica e a destruição dos corpos de prova após longos tempos de exposição.

Siarampi et al., (2014), estudaram a degradação (envelhecimento) da zircônia, no entanto, o enfoque nesse caso foi a análise do envelhecimento de zircônias comerciais, (Y-TZP) em condições de autoclavagem menos severas (0,2 MPa) e 121°C). Os autores observaram um aumento estatisticamente significativo (α de 95%) em uma das amostras após 5 horas de autoclavagem e uma diminuição estatisticamente significativa após 10 horas de autoclavagem. Para a outra amostra não foi observada alteração estatisticamente significativa na resistência à flexão das amostras. As amostras não apresentaram fase monoclinica antes do envelhecimento, no entanto, após ensaio de 10 horas observou-se apenas 85 e 84% de fase tetragonal nas amostras analisadas. Os autores concluíram que a transformação em monoclinica foi pequena situando-se abaixo do limite de 25% indicado na norma ISO 13356:2008.

Cotes et al., (2014), avaliaram o efeito do envelhecimento na topografia superficial, estabilidade estrutural e resistência à flexão. Para uma zircônia

comercial (em bloco pré-sinterizado tetragonal) Após a queima os corpos de prova foram submetidos a envelhecimento através de ciclos mecânicos, ciclos térmicos, ciclos termomecânicos, autoclavagem (134°C e 0,2 MPa) e imersão em água destilada (37°C por 400 dias). Os autores concluíram que a resistência mecânica é afetada pelas condições de ciclagem mecânica e a termomecânica, com a resistência da zircônia decrescendo de 955 para 781,6 MPa, mecânica e 771,3 MPa, termomecânica. As outras condições de envelhecimento não provocaram alterações estatisticamente significativas na resistência dos corpos de zircônia. No entanto o teor de fase monoclinica foi alterado significativamente após autoclavagem e armazenamento em água, atingindo valores da ordem de 30 e 12,5%, respectivamente, enquanto o aumento da fase monoclinica foi em torno de apenas 2,5% após ciclagem mecânica e termomecânica. Os autores não apresentaram em suas imagens de microscopia eletrônica de varredura, alterações superficiais que corroborem com os aumentos da fase monoclinica e nem com a diminuição da resistência, e nem conseguem chegar a uma conclusão dos porquês dos resultados divergentes.

Cattani-lorente et al., (2014), estudaram o efeito de tratamento superficiais na degradação hidrotérmica de zircônia comercial (3Y-TZP) para fins odontológicos. Os corpos de prova foram submetidos a tratamentos de polimento, e lixamento superficial, em seguida parte desses corpos foram submetidos a recozimento, a 1050°C por 15 minutos, após tratamentos superficiais. Parte dos corpos também recebeu uma camada superficial de zircônia após a queima e submetidos a polimento e lixamento superficial. Após tratamento os corpos foram submetidos à autoclavagem (134°C e 0,2 MPa) com relação ao tratamento de recozimento. Os autores concluíram que o envelhecimento aumenta a profundidade de fase transformada em monoclinica para 11-14 μm e diminui a dureza superficial e o módulo de elasticidade entre 25 e 50%. Com relação ao tratamento de recozimento os autores analisam que os dados apontam que o recozimento não teve influência no comportamento mecânico dos corpos e na transformação tetragonal para monoclinica.

Pihlaja et al., (2014), estudaram e analisaram complicações e falhas após pouco tempo de uso (inferior a um ano) de próteses dentárias de zircônia. Após análise de próteses em 173 pacientes, os autores observaram que as

complicações de uso estavam relacionadas majoritariamente a irritações na gengiva e sensibilidade dentária pós-operatória. Já no que tange as falhas em uso, os autores observaram que a falha mais frequente de curto prazo era a trinca (descascamento) da cerâmica de revestimento, cerâmica porcelânica; mas observou-se também falha na estrutura da prótese (nas pontes) e perda de cimentação (no caso das coroas individuais). De um total de 273 próteses constatou-se um total de 6 próteses com falhas, no entanto, apenas 2 relativas especificamente ao material zircônia.

Ebeid et al., (2014), analisaram a influência de parâmetros de sinterização nas características mecânicas e na coloração de zircônia (contendo apenas a fase tetragonal), indicaram que ocorreram alterações na distribuição das colorações nos corpos de prova com o aumento da temperatura de queima (de 1460 para 1600°C), passando a apresentarem uma maior homogeneidade na sua coloração. Não foi observada alteração na resistência a flexão (determinada em corpos com formado de disco) e na microdureza Vickers quando da alteração da temperatura de queima de 1460 para 1600°C e do tempo de queima, de 1 a 4 horas.

Renjo et al., (2014), avaliaram a influência da carga de endentação via testes de microdureza para amostras de zircônia odontológica comercial (Y-TZP) com e sem pigmento, respectivamente. Os autores concluíram que a microdureza depende da carga de penetração utilizada, observando um decréscimo, até a estabilização, da microdureza com o aumento da carga. Este comportamento é conhecido nas cerâmicas, mas os autores esperavam poder haver alguma influência no pigmento corante no comportamento mecânico da zircônia. No entanto, não foi verificada diferença estatisticamente significativa entre o comportamento da microdureza da zircônia e da zircônia com corante.

Abi-Rached et al., (2014), avaliaram a rugosidade, comportamento de molhabilidade e microestrutura de uma zircônia comercial (Y-TZP) usada em odontologia após tratamento de abrasão e desgaste. No processo de abrasão foram usadas partículas de alumina e de sílica, com tamanhos de partículas variando de 50 a 250 μm . Os autores observaram alteração na rugosidade superficial dos corpos de prova conforme foram modificados os meios de abrasão, sendo observada a maior rugosidade quando do uso de partículas de alumina com dimensões de 250 μm . No entanto não se observou alteração no

ângulo de contato das amostras após a modificação na rugosidade superficial. Os autores não quantificaram a alteração tetragonal para monoclinica do material ensaiado e nem possível modificação na dureza superficial após o tratamento de abrasão, sendo sua análise microestrutural restrita a observação das superfícies desgastada dos corpos de prova.

Tiozzi et al., (2014), estudaram a influência de cargas cíclicas no espaçamento (que pode se desenvolver) entre as estruturas de zircônia (pontes) e os pilares de sustentação da estrutura (pilares protéticos). Foram analisadas pontes com 12 e 14 unidades submetidas a cargas cíclicas de 200 N (aplicadas nas estruturas imersas em água a 37°C), a uma frequência de 2Hz por 10^6 ciclos. Os autores observaram que o espaçamento, nas várias condições analisadas, foi menor nas estruturas com 12 unidades, comparativamente a com 14 unidades, no entanto, não foi observado alteração no espaçamento após os ciclos de carga e descarga.

Tsukada et al., (2014), buscaram desenvolver sistemas cerâmicos para fins odontológicos composto por porcelana e zircônia utilizando “spark plasma sintering”. Nessa pesquisa foram utilizadas uma zircônia 3Y-TZP e uma porcelana de elevada temperatura de fusão (1290°C). A porcelana foi adicionada a zircônia e foram confeccionados dois tipos de compósitos: um da mistura de 10, 20 e 30% de porcelana na zircônia e outro em camadas, com a composição das camadas variando de 100 até 70% de zircônia (a espessura das camadas também variou). Os corpos de prova foram sinterizados em queima rápida a 88,8 até 1350°C por 4 minutos. Os resultados indicaram que os compósitos que possuem a camada de 100% de zircônia submetida à tensão de tração no ensaio apresentam resistência estatisticamente similar a dos corpos de zircônia, o que, segundo os autores indica a possibilidade de produção de zircônia/porcelana que apresentem elevada resistência à flexão.

Al, et al., (2015), estudaram recente a influência da sinterização no comportamento da zircônia para sistemas odontológicos estudou o comportamento da zircônia 3Y-TZP e de um nanocompósito 7,5% (em vol.) alumina/zircônia ($7,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}92,5\text{ZrO}_2$) utilizando a metodologia de duas etapas de sinterização (*two-stepsintering*) e usando radiação de microondas. A tecnologia de queima em duas etapas usando microondas foi a que proporcionou a maior densidade nas amostras de zircônia, 98,5%, bem como a

maior microdureza (12,3 GPa), tenacidade a fratura (9,6 MPam^{1/2}) e resistência a flexão (572 MPa). A adição de nanoalumina (30-70 nm) aumentou a resistência do material, no entanto, a maior densidade (99,3%), e melhores características mecânicas (microdureza de 13,1 GPa, tenacidade a fratura de 11,6 MPam^{1/2} e resistência a flexão de 776 MPa) também foram obtidas quando da queima em duas etapas usando microondas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Nesta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- ✓ Resíduo oriundo do processo de produção de próteses de zircônia (zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3% mol de ítria (3Y-TZP)) através de metodologia CAD/CAM, gerado na etapa de desbaste dos blocos de zircônia para produção da peça. O resíduo foi fornecido por um laboratório de próteses dentárias;
- ✓ Blocos pré-sinterizados de zircônia comercial (D95x14- ZirKonzahn 5-TEC CAD/CAM);
- ✓ Vidro de lantânio para infiltração em sistemas cerâmicos odontológicos- Alglass (Cemat -lote-005/ referência: 28030).

A Figura 3 (a) ilustra o bloco de zircônia comercial, a fresa do bloco comercial utilizando o sistema CAD/CAM figura (b) e o resíduo pulverulento gerado após o processo de desbaste e fresa figura(c).

O resíduo utilizado está apresentado na Figura 3 (c). É interessante destacar que o disco comercial apresenta em torno de 125 mm de diâmetro.

Durante o processo de desgaste do disco comercial pré-sinterizado partes do disco comercial (da ordem de milímetros) são produzidas e misturam-se ao resíduo final, coletado pelo laboratório de próteses dentárias. Deste modo, o resíduo recebido do laboratório foi previamente peneirado, em peneira com abertura de 0,074mm, afim de retirar os pedaços maiores do bloco pré-sinterizado, utilizando-se apenas a fração pulverulenta do resíduo gerado (esse peneiramento não envolve etapa de cominuição).

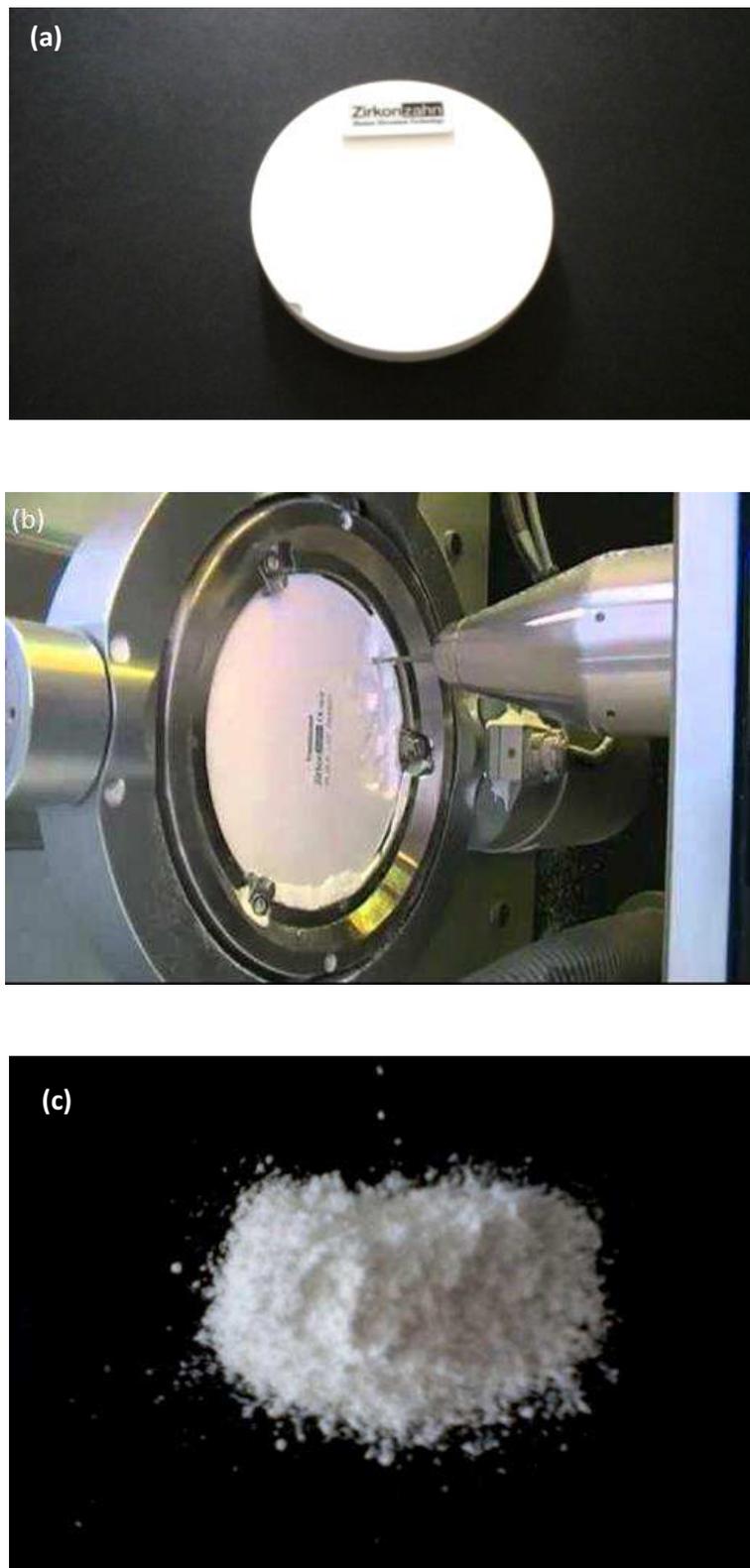


Figura 3: Bloco de zircônia comercial (a), a fresa do bloco comercial utilizando o sistema CAD/CAM (b) e o resíduo pulverulento gerado após o processo de desbaste e fresa (c).

3.2. Metodologia

A metodologia utilizada no desenvolvimento desta pesquisa está ilustrada no Fluxograma apresentado na Figura 4. O resíduo foi coletado em um laboratório de próteses dentárias e passado em peneira com abertura de 0,074mm. O material resultante foi calcinado a 500°C por 2 horas e em seguida passado em peneira ABNT com abertura de 0,074mm.

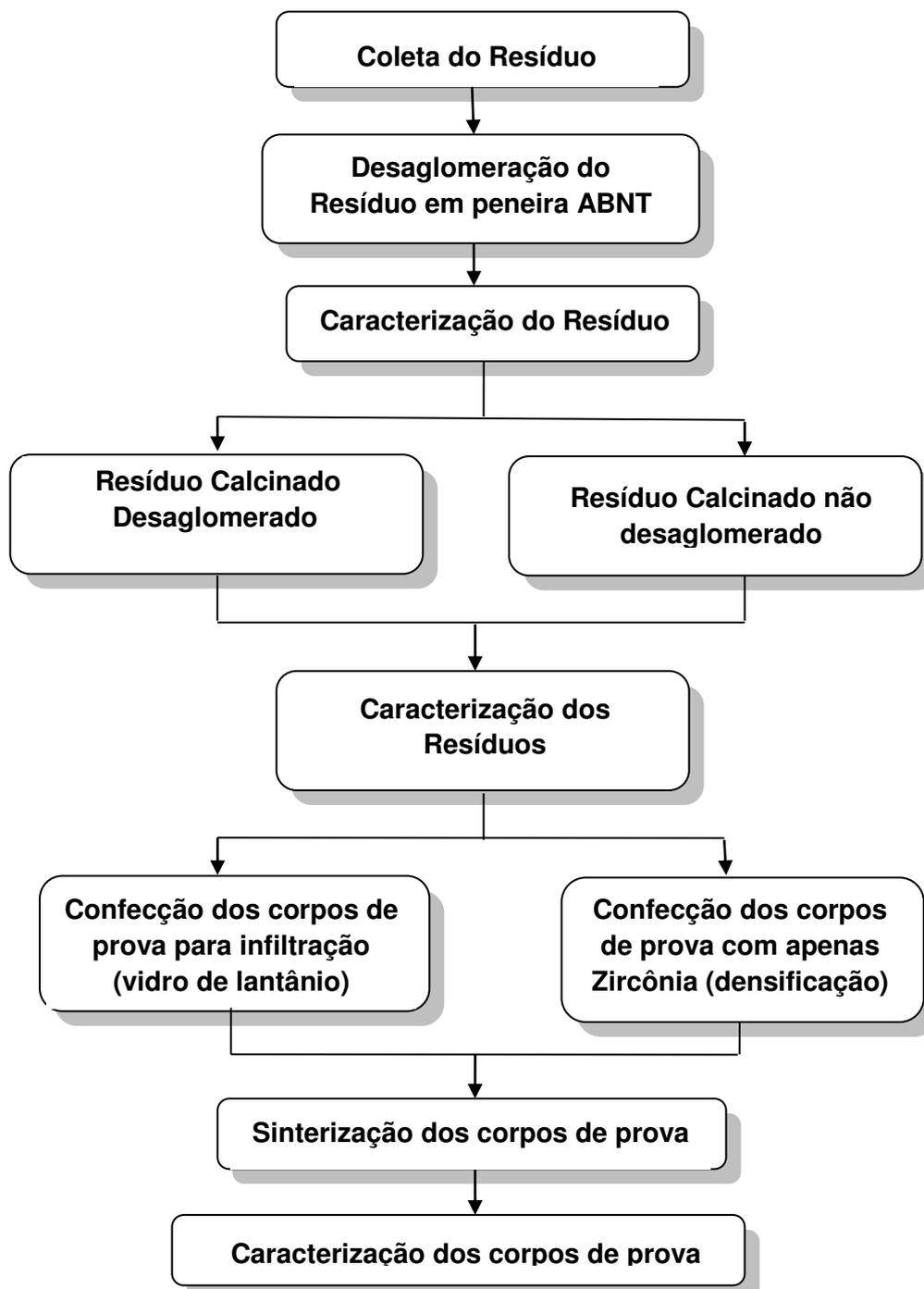


Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental.

O pó resultante foi submetido à caracterização por difração de raios X, fluorescência de raios X, determinação do tamanho de partícula e microscopia eletrônica de varredura. O material, tal como adquirido foi submetido à análise térmica diferencial e termogravimétrica

Após a desaglomeração e passagem em peneira com abertura de 0,074mm, parte do material calcinado foi submetida a desaglomeração em moinho de bolas em dispersão com água destilada. A dispersão foi seca por liofilização. O tempo de moagem variou em 30, 60, 90 minutos e 3 horas e foram utilizadas as seguintes relações massa dos meios de moagem/massa de resíduo de zircônia (B/Z): 22 e 13 (a fração de meios de moagem no moinho permaneceu constante, 40% em volume do moinho). Foram utilizadas bolas de zircônia (3Y-TZP) como meios de moagem. O material seco foi caracterizado por difração de raios X e determinação do tamanho de partícula. A designação do material não submetido a desaglomeração foi ZSD e daquele submetido a desaglomeração foi ZCD e zircônia comercial, tal como indicado na Tabela 2.

Tabela 2: Denominação dos corpos de prova utilizados nessa pesquisa

Denominação	Desaglomeração	Material
ZSD	Não	Resíduo
ZCD	Sim	Resíduo
ZCD-30	Sim – por 30min	Resíduo
ZCD-60	Sim – por 60min	Resíduo
ZCD-90	Sim – por 90min	Resíduo
ZCD-3	Sim – por 3h	Resíduo
ZC	-	Bloco Comercial

Os materiais, sem desaglomeração e desaglomerado, ZSD e ZCD-90 (após liofilização), foram umedecidos com 10% de água destilada e peneirados em peneira com abertura de 2, 360 mm. Os pós foram usados para produzir corpos de prova de formato prismáticos, conformados por prensagem uniaxial a 80 MPa por 60s. Os corpos de prova apresentaram dimensões de 30 mm de comprimento, 5 mm de largura e 2 mm de espessura. As dimensões dos corpos de prova produzidos seguem as orientações da ISO 6872.

Também foram confeccionados os corpos de prova, denominados ZC (Tabela 2) a partir de bloco de zircônia comercial (D95x14- ZirKonzahn 5 – TEC) utilizada para confecção de próteses por processo CAD/CAM. Estes corpos de provas foram produzidos com dimensões de 35 mm de comprimento, 5 mm de largura e 5 mm de espessura através de corte com disco diamantado (cortadora semi-automática) do bloco de zircônia comercial. A Figura 5 (a) apresenta corpos de prova confeccionados com o resíduo de zircônia, e na Figura 5 (b) os corpos de prova confeccionados com o corte do bloco de zircônia comercial (D95x14- ZirKonzahn).

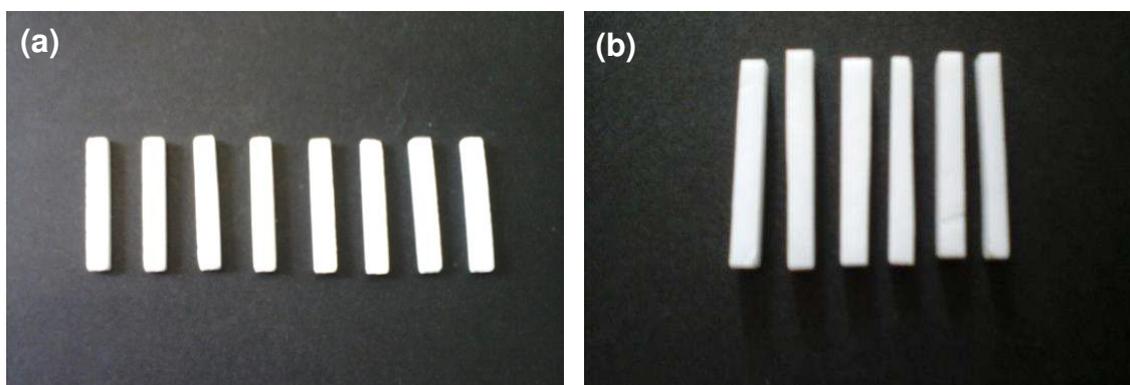


Figura 5: (a) corpos de prova confeccionados com o resíduo de zircônia; (b) corpos de prova confeccionados a partir de bloco de zircônia comercial.

Os corpos de prova (ZSD e ZCD-90) foram submetidos a dois processos de densificação. Um deles destinado a produção de corpos de prova por infiltração de vidro de lantânio e o outro visando à produção de corpos de prova densos de zircônia. Para o primeiro processo, os corpos foram sinterizados em forno convencional a 1180°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de queima de 2 horas (resfriamento natural, dentro do forno, até a temperatura ambiente); em seguida foi adicionado pó de vidro (Alglass) misturado com água destilada sobre as amostras, em camada de aproximadamente 1 a 2 mm, conforme ilustrado na Figura 6 e, posteriormente, realizado as infiltrações nos corpos de prova através de queima a 1140°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, por duas horas, com base em indicações de fabricantes de sistemas alumina-zircônia infiltrados com vidro de lantânio. Foram utilizados

0,10 e 0,20g de vidro de lantânio para o processo de infiltração. Os corpos de prova produzidos por infiltração foram designados como ZSD-I e ZCD-90-I, seguido pela indicação da quantidade de vidro utilizada.

O segundo processo de densificação envolveu a sinterização dos corpos de prova de ZSD, ZCD-90 e ZC a 1300, 1400 e 1500°C por 2 horas, respectivamente, em atmosfera de ar, seguido por resfriamento natural (dentro do forno). Todos os corpos de prova foram aferidos antes e pós queima.



Figura 6: Adição de pó de vidro aos corpos de prova de zircônia pré-sinterizados.

Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, física e mecânica através da determinação da porosidade aparente e densidade aparente, pelo método de Archimedes com imersão em água; da resistência mecânica a flexão; da microdureza Vickers.

3.2.1 Caracterização dos materiais

Os pós do resíduo da zircônia e os corpos de prova sinterizados foram submetidos a caracterizações realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais e de tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.1.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) e termodiferencial (ATD) são úteis em processos de caracterização para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem alterações de perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas nos materiais.

As curvas térmicas foram obtidas utilizando um equipamento de análises térmicas Shimadzu TA 60h, operando com razão de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar.

3.2.1.2 Análise de difração de raios X (DRX)

Para esta finalidade utilizou-se um equipamento XRD 6000 da Shimadzu, com radiação Cu K α (40kV/30mA); velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. A interpretação dos resultados foi efetuada por comparação com os padrões contidos no JCPDS - PDF 02 (ICDD, 2003).

A determinação da proporção relativa da fase monoclinica da zircônia (X_M) nos pós e corpos de prova analisados foram realizados utilizando-se as intensidades integradas dos picos de difração relacionadas às reflexões dos planos (111) e ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) da fase monoclinica (M) e a reflexão (101) da fase tetragonal (T), conforme o método de Garvie e Nicholson (1971), utilizando a equação (2) abaixo:

$$X_M = \frac{I_{M(111)} + I_{M(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}}{I_{M(111)} + I_{M(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} + I_{T(101)}} \quad (2)$$

Onde $I_{M(111)}$ $I_{M(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}$ são as intensidade integradas dos picos de difração (111) e ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) da fase monoclinica e $I_{T(101)}$ é a intensidade integrada do pico de difração (101) da fase tetragonal.

A volume calculado experimentalmente da fase monoclinica, V_m , foi calculado utilizando-se a formula proposta por Toraya et al., 1984 de acordo com a equação (3).

$$V_M = \frac{1,311 X_M}{0,311 X_M + 1} \quad (3)$$

A determinação da fração monoclinica relativa e do volume de fase monoclinica na zircônia é costumeiramente realizada (KOSMAC, et al., 1999; COTES et al., 2014; EGILMEZ et al., 2014; SIARAMPI et al., 2014) utilizando-se a técnica de difração de raios X e as Equações 2 e 3.

3.2.1.3 Composição química por fluorescência de raios X (EDX)

A análise química foi realizada através de espectroscopia de fluorescência de raios X (EDX), utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X da Shimadzu, modelo EDX - 720. Os corpos de prova utilizados neste ensaio foram produzidos por prensagem uniaxial dos pós do resíduo de zircônia utilizados na pesquisa (passados em peneira com abertura de 0,074mm).

3.2.1.4 Determinação da distribuição de tamanho de partícula

A análise granulométrica utilizada obedeceu ao princípio da difração a laser. Esta técnica utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração a laser, a concentração e tamanho de partículas.

Foi utilizado um equipamento CILAS modelo 1064 e o resultado foi fornecido em termos de porcentagem de volume versus diâmetro esférico equivalente das partículas. Para o ensaio as amostras foram dispersas em agitador Hamilton Beach N 5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 minutos e em seguida esta dispersão foi colocada no equipamento. A análise da zircônia submetida à desaglomeração em moinho de bolas, ZCD, foi realizada coletando alíquotas do moinho de bolas e colocando-as no equipamento, durante o processo de desaglomeração.

3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a execução da análise morfológica das partículas do pó de resíduo e dos corpos de prova após sinterização. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX 550 Superscan.

As amostras foram preparadas por dispersão do resíduo em acetona com agitação usando ultrassom. Uma gota da dispersão foi depositada no porta amostra e posteriormente recoberta com uma fina camada de ouro (Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4mA por um período de 3 minutos). As amostras sólidas foram colocadas no porta amostra com o auxílio de uma fita de carbono e em seguida recobertas com uma fina camada de ouro.

3.2.1.6 Determinação da porosidade e densidade aparentes

A determinação da porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água dos corpos de prova, utilizando o princípio de Arquimedes com imersão em água. Os corpos de prova após sinterização foram colocados em estufa a 60°C durante 24 horas para a determinação do peso seco (Ps). Os corpos, em seguida, foram imersos em água destilada por 24 horas e determinados o peso úmido (Pu) e o peso imerso (Pi). As medições foram executadas em uma balança Shimadzu, modelo AY220, com precisão de 0,1mg.

Para o cálculo da absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (AA) foram utilizadas as Equações 4, 5, 6.

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_u} \cdot 100 \quad (4)$$

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \cdot 100 \quad (5)$$

$$AA = \frac{P_a}{AA} \quad (6)$$

em que:

P_s = Massa seca da amostra, medida após secagem em estufa a 60°C; P_i = Massa da amostra imersa em água, depois 24 h de repouso; P_u = Massa da amostra úmida, medida após secagem da superfície, para retirada do excesso de água.

3.2.1.7 Determinação da microdureza Vickers

Ensaio de microdureza Vickers foram realizados com a finalidade de determinar a microdureza dos corpos de prova de Zircônia ZSD, ZCD, ZC e da zircônia infiltrada com vidro de lantânio. O ensaio de microdureza foi realizado em um equipamento de microdureza da Shimadzu, modelo HMV – G21DT, com carga de endentação de 9,8 N e tempo de endentação de 5 segundos. Os ensaios foram executados segundo a norma ASTM C 1327-08. A Figura 7 ilustra a endentação em corpo de prova produzido com resíduo de zircônia. Na comparação dos valores de microdureza dos corpos produzidos foi utilizado o teste t e de Tukey de comparação de médias, utilizando-se um nível de significância de 5%.



Figura 7: Ilustração da endentação de microendentador Vickers em corpo de prova produzido com resíduo de zircônia.

3.2.1.8 Determinação da resistência à flexão em três pontos

A resistência mecânica dos corpos de prova foi determinada através de ensaio de flexão em três pontos. O ensaio foi executado segundo a norma ISO 6872 para cerâmicas odontológicas, em equipamento da Shimadzu AUTOGRAPH AG-X 50KN, com célula de carga de 5 kN. A carga aplicada partiu de um valor inicial igual a zero e aumentou lentamente a uma velocidade de deslocamento do braço de aplicação de carga de 0,5mm/min, até a ruptura do corpo de prova. A Figura 8 ilustra o esquema do método de ensaio deflexão três pontos.



Figura 8: Ilustração do método de ensaio flexão três pontos nos corpos de prova.

A resistência flexão em três pontos foi calculada de acordo com a Equação 6.

$$\sigma = \frac{-3fl}{2bh^2} \quad (6)$$

onde σ é a resistência a flexão em MPa, f é a carga obtida na fratura do espécime (N), l é a distância entre os dois suportes (mm), b é a largura do espécime (mm) e h a altura do espécime (FISHER et al., 2008). Na comparação dos valores de resistência à flexão em três pontos dos corpos de

prova produzidos, foi utilizado o teste t e de Tukey de comparação de médias, utilizando-se um nível de significância de 5%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Matéria-Prima

A Figura 9 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) do resíduo da zircônia. Pode-se observar nas curvas de DTA que o resíduo apresentou dois picos exotérmicos durante o aquecimento, relacionados à queima de material orgânico e que o resíduo apresenta, segundo a TG, uma perda de massa da ordem de 5%.

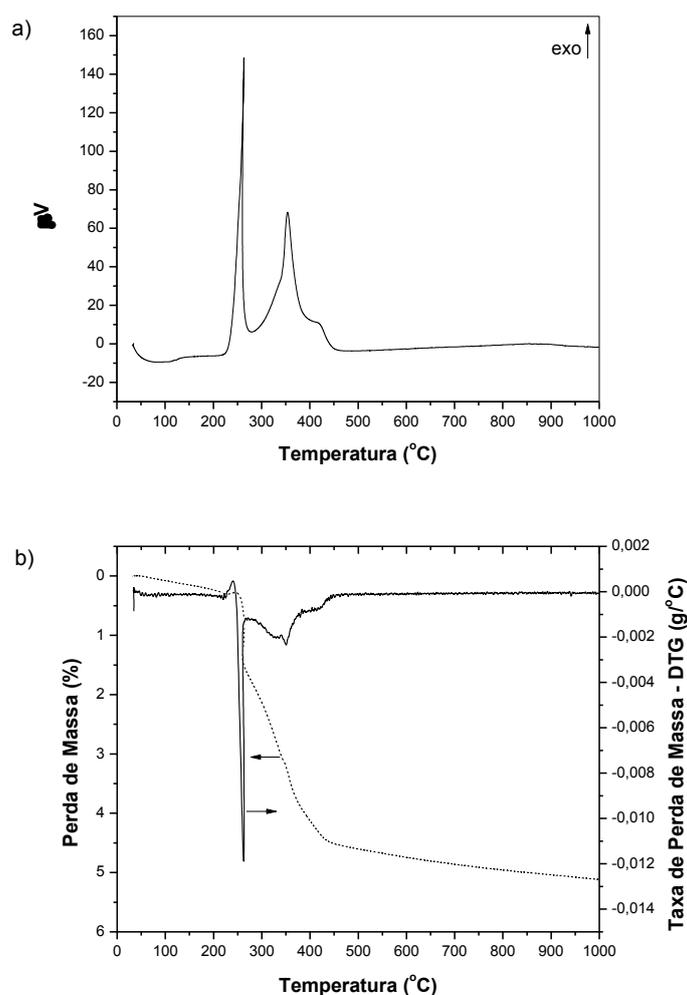


Figura 9: Curvas de a) análise térmica diferencial e b) termogravimetria diferencial do resíduo de zircônia.

A perda de massa ocorreu em dois estágios, um pico em torno de 250°C e outro pico entre 300 e 450°C, e está relacionada a queima da matéria orgânica, sendo um indicativo da sua quantidade no resíduo. A matéria orgânica presente no resíduo é oriunda de cera usada no processo de desbaste e modelagem dos corpos cerâmicos no processo CAD/CAM.

O resíduo utilizado apresentou, relativamente, baixo teor de matéria orgânica (cera), em virtude da sua separação da cera líquida durante o processo de desbaste no próprio laboratório de prótese, por solicitação da pesquisa. No entanto, é comum não haver esta separação e o montante de cera no resíduo final atingir valores da ordem de 90% em massa.

A Tabela 3 apresenta a composição química do resíduo dos óxidos zircônio e do vidro de lantânio para a comparação do resíduo. Observa-se a presença do óxido de zircônio (ZrO_2) e o ítria (Y_2O_3). O Y_2O_3 atua como estabilizador da fase tetragonal e está dentro da faixa típica cerca de 2-5%mol, ao dióxido de zircônio (ZrO_2), com tamanho de grão inferior a 0,5 μm promove a retenção de até 98% da fase tetragonal em equilíbrio metaestável (DENRY e KELLY, 2008; VAGKOPOULOUS et al., 2009) de zircônia estabilizada com ítria (3Y-TZP) para obtenção de estrutura tetragonal. Observa-se também a presença de pequenos teores de outros óxidos, como óxido de cobre (CuO), óxido de cálcio (CaO) e óxido de vanádio (V_2O_3) que têm a função de atuar na definição da coloração do material. Os materiais odontológicos com fins estéticos possuem várias colorações disponibilizadas no mercado, de modo a se obter a coloração da prótese a mais próxima possível do dente natural. Assim, os elementos observados estão associados à coloração dos blocos de zircônia utilizados no laboratório de próteses, dos quais os resíduos provem.

Tabela 3: Composição química (em %) do resíduo de zircônia e do vidro de lantânio

Material	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	CuO	V ₂ O ₅	CaO	La ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	Outros
Resíduo	94,1	5,3	0,3	0,2	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Vidro	-	-	-	4,8	3,2	49,7	18,7	17,2	3,8	1,5	0,8	0,3

Com relação à composição química do vidro de lantânio utilizado no processo de infiltração. Observa-se que este é composto essencialmente por L_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 . O vidro apresentou um pequeno teor de óxido de sódio (Na_2O), que atua como fundente facilitando o escoamento do vidro e pequeno teor de óxido de ferro (Fe_2O_3), provavelmente, relacionado à definição da cor, pós queima, do vidro utilizado. O óxido de manganês (MnO) observado também está relacionado as características de coloração do vidro utilizado.

A Figura 10 (a) e (b) apresenta os espectros de difração de raios X do resíduo de zircônia, do resíduo após calcinação a 500°C e Figura 11 espectros de difração de raios X do vidro de lantânio.

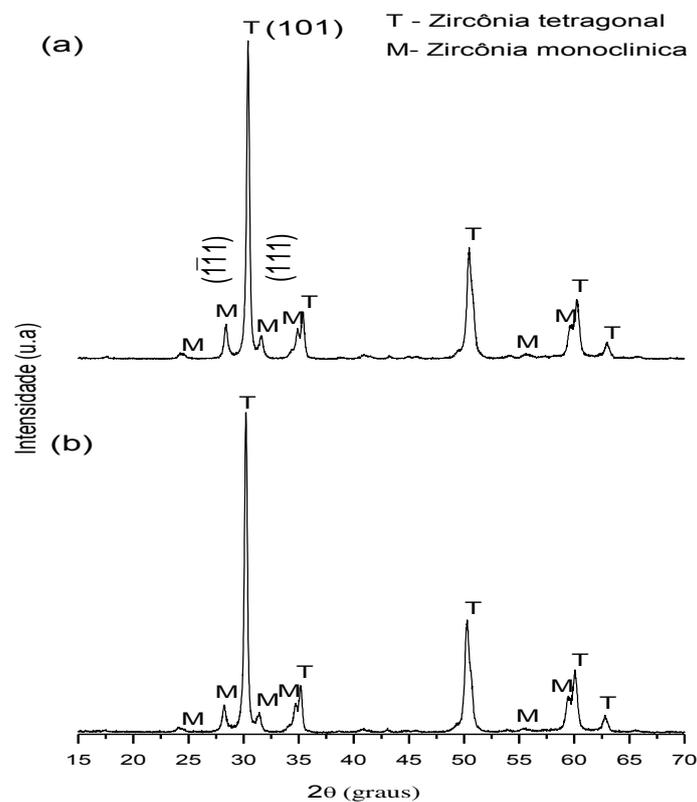


Figura 10: (a) Espectros de difração de raios X das amostras de resíduo de zircônia e (b) resíduo após calcinação a 500°C (ZSD).

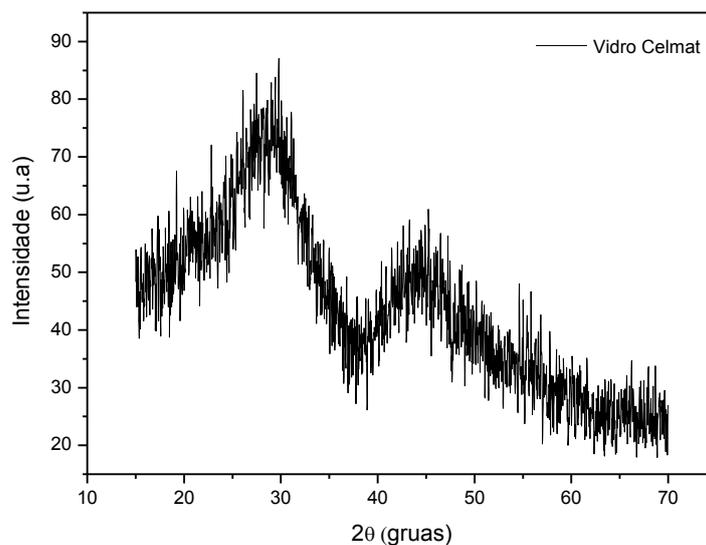


Figura 11: Espectros de difração de raios X do vidro de lantânio.

Espectros de difração semelhantes nas amostras de resíduo, com ambas sendo constituídas por zircônia na forma tetragonal (JCPDS 79-1769), e zircônia na forma monoclinica (JCPDS 37-1484). A fase tetragonal foi caracterizada pelas distâncias interplanares 2,95, 2,55, 1,81 e 1,53Å, e a monoclinica pelas distâncias interplanares 3,17 e 2,85Å.

Com base nas fórmulas 2 e 3, tem-se que as frações de zircônia monoclinica no resíduo foi de 15,0%, e a volumétrica foi de 18,8%. Por outro lado, as frações de zircônia monoclinica no resíduo após calcinado foi de 17,7% e a volumétrica foi de 22,0%, indicativo de que praticamente não houve alteração no teor de fase monoclinica após a calcinação.

A Figura 12 apresenta a distribuição granulométrica do resíduo de zircônia após calcinação a 500°C e do vidro de lantânio utilizado no processo de infiltração.

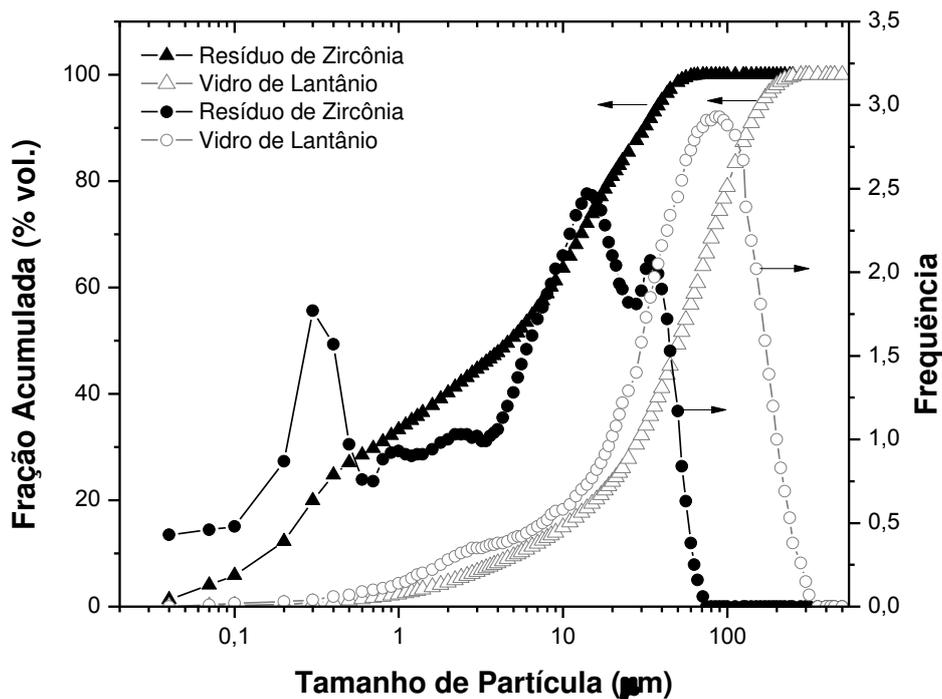


Figura 12: Distribuição granulométrica do resíduo de zircônia após calcinação a 500°C e do vidro de lantânio.

Verifica-se que o resíduo de zircônia apresenta larga distribuição multimodal dos tamanhos de partícula, com tamanho de partículas variando de 0,1 a 70 µm. A Tabela 4 apresenta um resumo da distribuição granulométrica do resíduo de zircônia após calcinação a 500°C. Essa distribuição de tamanho de partículas indica que o resíduo recebido é possivelmente, composto por elevada quantidade de agregado e/ou aglomerados, haja vista que o tamanho de partícula das zircônias comerciais estabilizadas com ítria, (3Y-TZP) é submicrométrico.

O vidro de lantânio também apresenta uma larga distribuição de tamanho de partículas, variando de aproximadamente 1 a 300 µm, no entanto, a distribuição é mono modal (assimétrica), com concentração de partículas em torno de 80 µm. Estudos realizados por colaboradores (VON STERYERN et al., 2001), indicam que vidros de infiltração apresentam granulometria grosseira, apresentando distribuição de tamanho de partículas variando de 1 a 200 µm. Estes estudos evidenciaram, também, que esta ampla distribuição de tamanho de partículas dificulta a infiltração do vidro através da cerâmica pré-sinterizada porosa. Com base nos resultados da Tabela 4, observa-se que o vidro

apresenta tamanho de partícula médio de 62,6 μm , mas, grande fração de partículas superiores a 100 μm (Figura 12).

Tabela 4: Valores dos diâmetros médios e D_{10} , D_{50} e D_{90} dos materiais analisados

Amostra	Tamanho de Partícula (μm)			
	Médio	D_{10}	D_{50}	D_{90}
Resíduo calcinado – ZSD	10,4	0,2	4,8	31,4
ZCD-30 – B/Z = 13	3,0	0,1	0,4	11,1
ZCD-60 – B/Z = 13	1,1	0,1	0,3	4,0
ZCD-90 – B/Z = 13	0,4	0,1	0,3	0,8
ZCD-30 – B/Z = 22	6,4	0,2	4,2	16,5
ZCD-90 – B/Z = 22	2,1	0,1	0,5	6,7
ZCD-3h – B/Z = 22	0,9	0,2	0,5	2,7
Vidro de Lantânio	62,6	5,4	51,0	137,0

A Figura 13 apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do vidro de lantânio. A Figura 14 apresenta as micrografias do resíduo de zircônia após calcinação a 500°C. Verifica-se, na Figura 13, que o vidro apresenta partículas com a presença de arestas e quinas. Observa-se, através da Figura 14, que o resíduo de zircônia é constituído por partículas com dimensões inferiores a 500 nm, Figura 14 (b), mas na forma de aglomerados com dimensões superiores a 10 μm , Figura 14 (a) comportamento este que está em consonância com os valores observados na distribuição de tamanho de partículas.

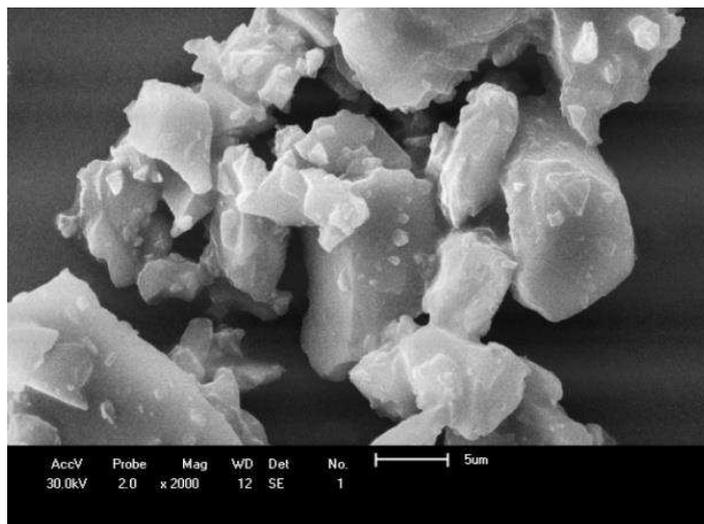
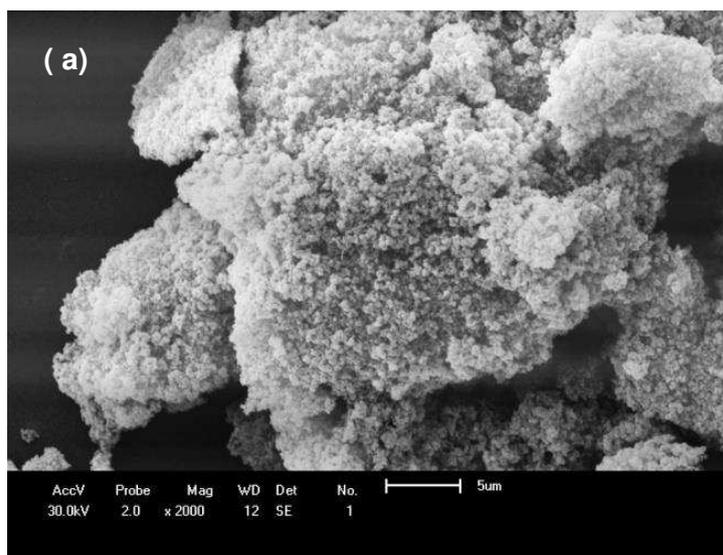


Figura 13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do vidro de lantânio.



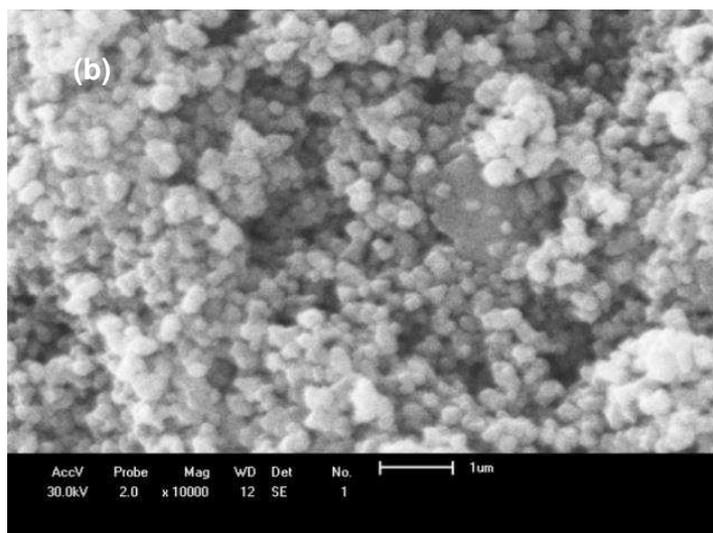
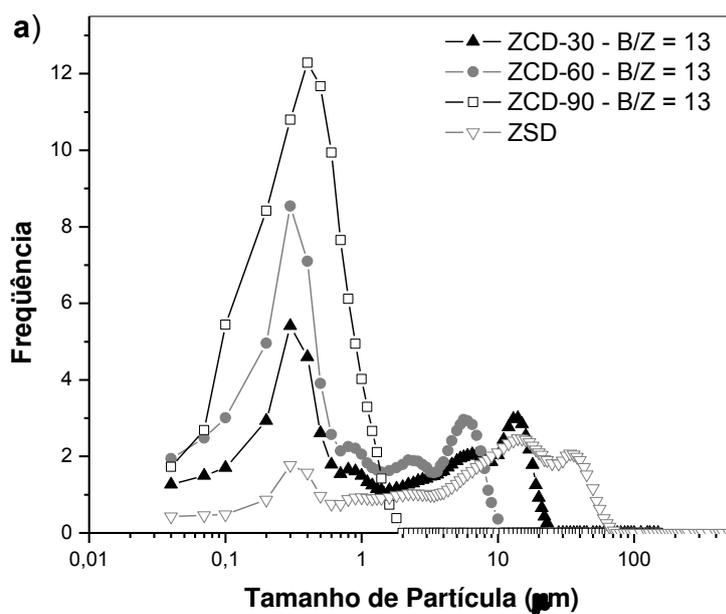


Figura 14: (a) e (b) Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do resíduo de zircônia após calcinação a 500°C.

4.2 Desaglomeração do Resíduo de Zircônia

O resíduo após calcinação foi submetido à desaglomeração em moinho de bolas. A Figura 15 apresenta as curvas de distribuição granulométrica do resíduo após calcinado, submetido à desaglomeração por 30, 60 e 90 minutos, utilizando uma relação meios de moagem/massa de zircônia igual a 13.



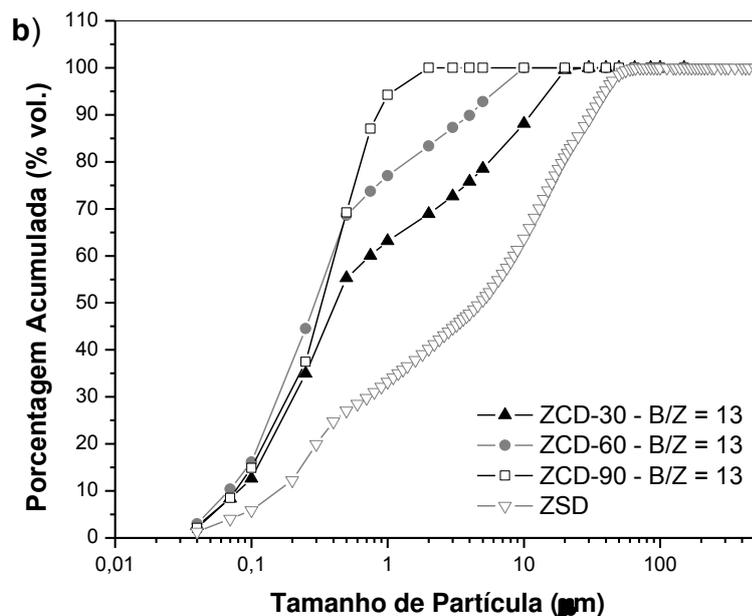


Figura 15: Curvas de distribuição de tamanho de partículas do resíduo de zircônia sem desaglomeração e bolas e após desaglomeração em moinho de bolas (tempos de 30,60 e 90 minutos; e razão massa meios de moagem/massa zircônia, B/Z, igual a 13).

A Tabela 4 apresenta um resumo dos valores das distribuições de tamanho de partículas obtidas com a desaglomeração. Com base nesta Tabela e na Figura 15 pode-se observar que o resíduo apresentou uma redução significativa no tamanho de partícula e tamanho de aglomerado com o processo de desaglomeração/moagem em moinho de bolas.

Verifica-se que até 60 minutos de moagem a distribuição do tamanho de partículas é bimodal, com concentrações de (aglomerados) em torno de 300 nm e 6 μm , Figura 15 (a). No entanto, após 90 minutos de moagem observa-se que a distribuição passa a ser unimodal com concentração de partículas em torno de 500 nm e tamanho médio aglomerado mensurado de 0,40 μm (400 nm). Dados compatíveis com as micrografias do resíduo, Figura 14.

A Figura 16 apresenta o espectro de difração de raios X do resíduo após desaglomeração em moinho de bolas (moagem e secagem por liofilização) por 90 minutos. Observou-se que a porcentagem de zircônia na forma monoclinica após moagem por 90 minutos foi de 16,9% e que a fração volumétrica de zircônia monoclinica no material foi de 21,9%. Isto indica que praticamente não ocorreu aumento na quantidade de fase monoclinica induzida pelas tensões de

moagem no processo de desaglomeração, o que é de vital importância para se obter corpos finais com propriedades tecnológicas próximas as obtidas com o bloco comercial, material “virgem”.

Nesse sentido, também através de análise de difração de raios X, foram determinadas a porcentagem de zircônia na forma monoclinica e a fração volumétrica dessa fase no bloco comercial (antes da queima), obtendo-se valores de 11,6 e 14,7%, respectivamente. Comparativamente a esses teores de fase monoclinica, observa-se que o resíduo apresenta um teor um pouco elevado de fase monoclinica, com fração de 15%. Isso indica que durante o processo de desbaste do bloco comercial (dos blocos comerciais) pode ter ocorrido um aumento da fração monoclinica, entretanto, esse aumento foi insignificante com o processo de desaglomeração em moinho de bolas.

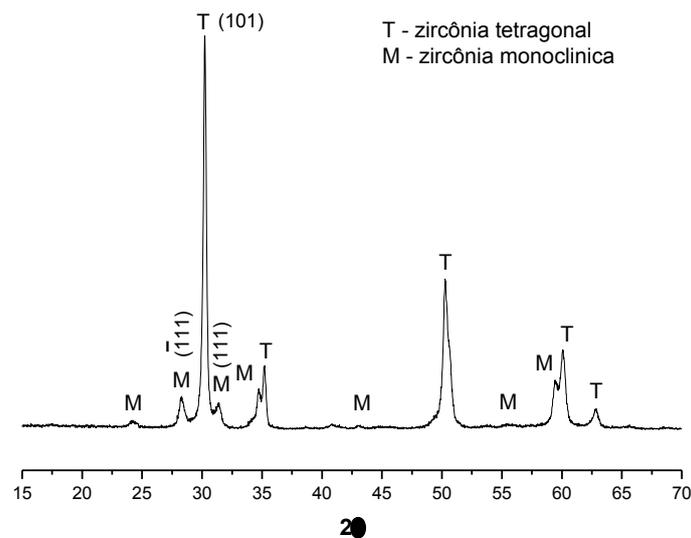
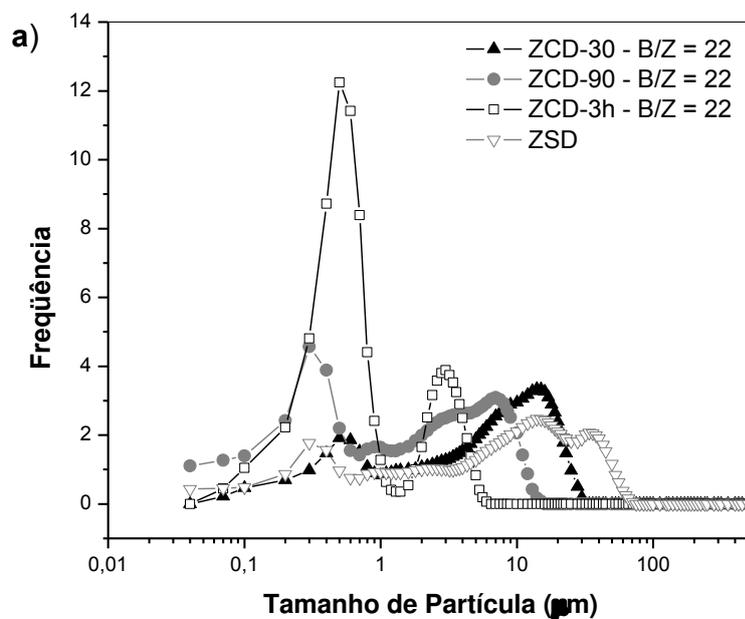


Figura 16: Espectros de difração de raios X do resíduo de zircônia após desaglomeração em moinho de bolas com relação massa dos meios de moagem/massa de zircônia, B/Z, igual a 13 e tempo de desaglomeração de 90 minutos.

Visando reduzir ainda mais os aglomerados presentes nos resíduos foi efetuada a desaglomeração do material em moinho de bolas utilizando uma razão massa dos meios de moagem/massa de zircônia (B/Z) igual a 22 e

tempos de moagem de 30 e 90 minutos e 3 horas. A Figura 17 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas (aglomerados) obtidas.

Observa-se que a alteração da relação massa dos meios de moagem/massa de zircônia (B/Z), através da redução da massa do resíduo, visando intensificar a moagem não conduziu a resultados tão satisfatórios como os esperados. Verifica-se (Figura 17 e Tabela 4) que mesmo após um tempo de moagem de 3 horas não se obteve diminuição nos tamanhos dos aglomerados/agregados tão eficiente quanto a obtida quando da utilização de uma relação B/Z de 13 e 90 minutos de moagem. Isso está, provavelmente, relacionado à diminuição da frequência de impactos material-meios de moagem durante o processo de moagem, que provocou uma diminuição na eficiência da moagem.



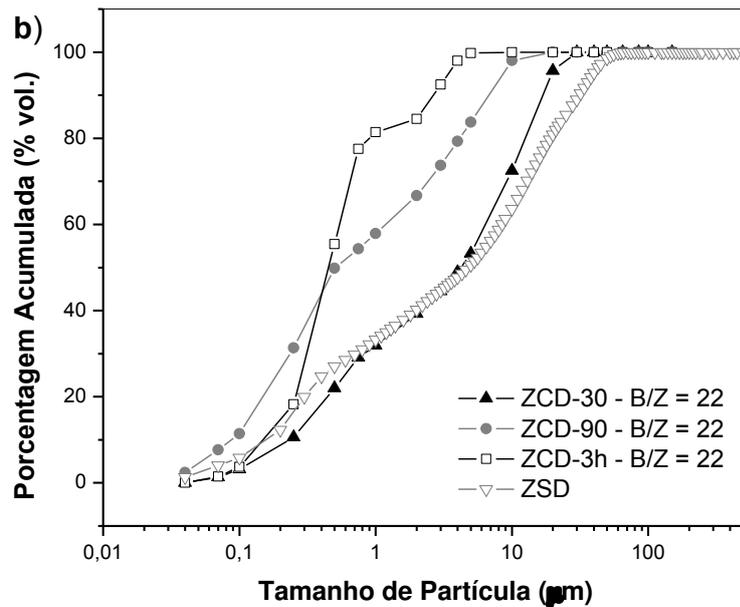


Figura 17: Curvas de distribuição de tamanho de partículas do resíduo de zircônia sem desaglomeração em moinho e bolas e após desaglomeração em moinho de bolas (tempos de 30 e 90 minutos e 3 horas: razão massa meios de moagem/massa de zircônia, B/Z, igual a 22).

Com base nos espectros de difração de raios X da Figura 18 dos materiais desaglomerados em moinhos de bolas, com relação B/Z de 22 (após moagem e liofilização), observa-se que a porcentagem de zircônia na forma monoclinica e fração volumétrica de zircônia monoclinica nos resíduos após moagem por 90 minutos foram de 21,2 e 26,1%, respectivamente. A fração de zircônia na forma monoclinica e fração volumétrica de zircônia monoclinica nos resíduos após moagem por 3 horas foram de 28,7 e 34,6%, respectivamente. Isto indica que o aumento da relação B/Z provocou aumento na transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica, o que é extremamente deletério para as propriedades mecânicas dos corpos de prova a serem produzidos. Este comportamento associado à menor eficiência do processo de moagem, fez com que fossem utilizados no restante do desenvolvimento deste trabalho apenas a relação B/Z de 13 e o tempo de desaglomeração de 90 minutos.

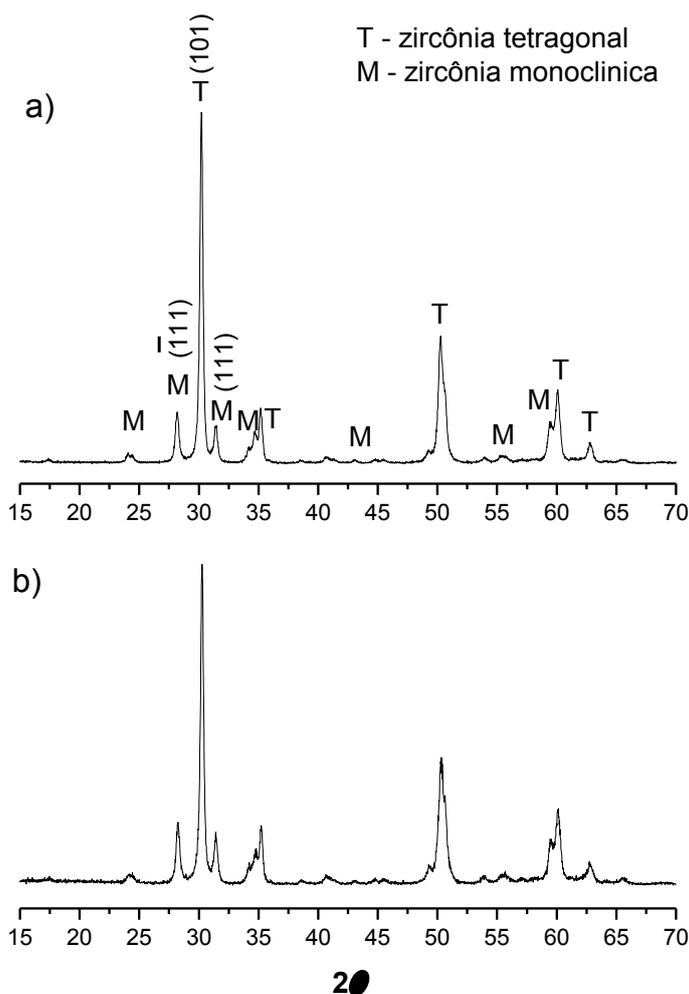
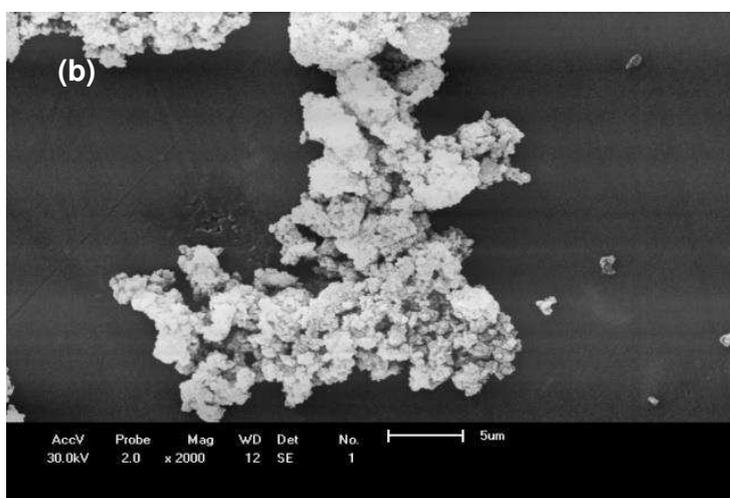
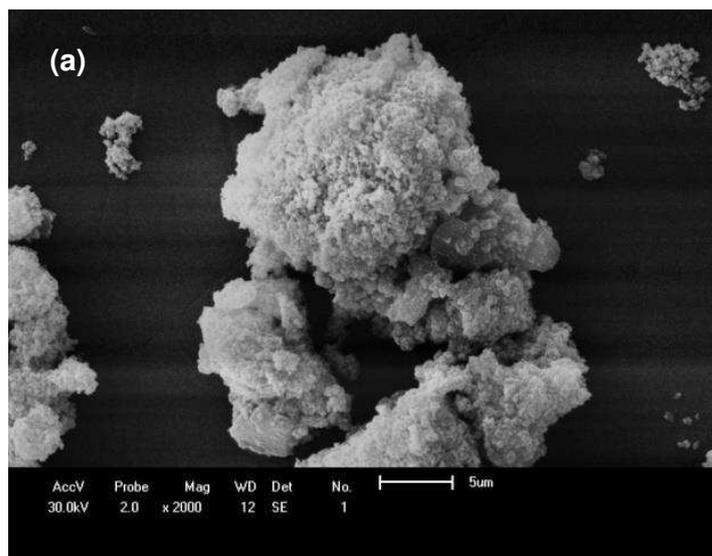


Figura 18: Espectros de difração de raios X do resíduo de zircônia após desaglomeração em moinho de bolas com relação massa meios de moagem/massa de zircônia, B/Z, igual a 22: a) 90 min, b) 3h.

A Figura 19 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do resíduo após desaglomeração em moinho de bolas com relação massa dos meios de moagem/massa de zircônia, B/Z, de 22 e de 13 e tempo de moagem de 90 minutos. Pode-se observar que o tamanho de aglomerado do resíduo reduziu com a moagem por 90 minutos com B/Z de 22 comparativamente a Figura 14, no entanto, ainda observa-se aglomerado, tal como verificado com a distribuição granulométrica, Figura 16.

Os aglomerados após processo de moagem por 90 minutos utilizando-se uma relação B/Z de 13 apresentaram uma redução significativa no tamanho das partículas, em consonância com o observado através da análise granulométrica, Figura 15. No entanto, ainda observa-se através das Figuras

19 (a), (b) e 19 (c) que ainda há aglomerados/agregados no material, o que indica que a desaglomeração ainda pode ser melhorada e otimizada, e que o desempenho de sinterização dos pós utilizados (usados após desaglomeração nessas condições) não será, provavelmente, o mesmo que o do produto comercial, confeccionado sem agregados e por prensagem isostática.



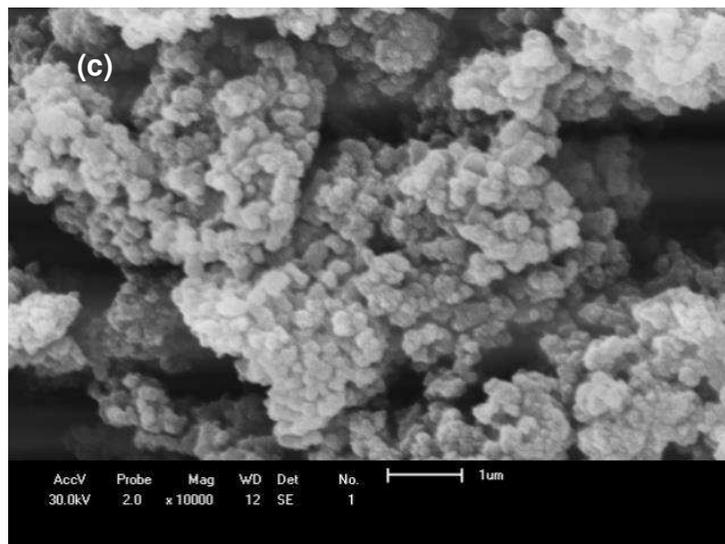


Figura 19: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do resíduo após desaglomeração: a) 90min B/Z =22; b) e c) 90 min B/Z = 13.

4.3 Corpos de Prova Produzidos com Infiltração

Os resultados de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente dos corpos de prova produzidos utilizando pré-sinterização seguida por infiltração, denominada ZSC-I e ZCD-90-I, estão apresentadas na Tabela 5. Pode-se observar que ocorreu uma redução significativa da porosidade aparente com a utilização da infiltração do vidro de lantânio, sendo o melhor resultado quando da utilização de 0,20g de vidro, o que indica que a quantidade de 0,10g não preencheu plenamente a porosidade presente no corpo de prova pré-sinterizado.

Verifica-se também que o processo de desaglomeração em moinho de bolas não foi eficiente, neste caso para melhorar o empacotamento do sistema e reduzir a porosidade do compacto após pré-sinterização a 1180°C. Isto pode estar associada ao fato da desaglomeração em moinho de bolas (por 90 min) reduzirem o tamanho do aglomerado/agregado, mas não conseguirem individualizar as partículas de zircônia; pode ser atribuído, também, ao fato dos aglomerados/agregados existentes no material após desaglomeração apresentarem morfologia irregular, com arestas e quinas vivas, o que dificulta o adequado empacotamento do material, após prensagem.

Tabela 5: Absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente dos corpos produzidos utilizando pré-sinterização seguida por infiltração (média \pm desvio padrão)

Amostra	Tratamento Térmico	Absorção de Água (%)	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)
ZSD	1180°C	10,0 \pm 1,1	33,2 \pm 3,4	3,3 \pm 0,2
ZSD-I-0,1	1180+1140°C	5,6 \pm 1,0	20,9 \pm 2,4	3,7 \pm 0,1
ZCD-90	1180°C	10,7 \pm 1,3	35,2 \pm 7,7	3,28 \pm 0,2
ZCD-90-I-0,1	1180+1140°C	5,7 \pm 1,1	23,9 \pm 3,7	4,2 \pm 0,2
ZCD-90-I-0,2	1180+1140°C	0,9 \pm 0,7	4,6 \pm 3,0	4,9 \pm 0,1

* Para os corpos de prova ZSD-I-0,2g (amostras romperam).

A Tabela 6 apresenta os dados de resistência mecânica à flexão e a microdureza dos corpos infiltrados. Verifica-se que os corpos produzidos sem dispersão e com dispersão não apresentaram diferenças estatisticamente significantes, ao nível de 5% ($p = 0,2683$), nos valores médios da resistência a flexão. Por outro lado, o valor médio de microdureza das amostras obtidas utilizando-se o resíduo sem desaglomeração prévia em moinho de bolas foi estatisticamente superior ($p = 0,0149$) que o observado nas amostras obtidas com material desaglomerado em moinho de bolas.

Tabela 6: Resistência à flexão em três pontos e microdureza Vickers dos corpos infiltrados (média \pm desvio padrão)

Amostra	Tratamento Térmico	Resistência (MPa)*	Microdureza (HV)*
ZSD-I-0,1	1180+1140°C	29,1 \pm 10,8 ^a	515 \pm 44 ^b
ZCD-90-I-0,2	1180+1140°C	20,1 \pm 13,4 ^a	457 \pm 51 ^a

* Letras sobrescritas iguais significa valores estatisticamente iguais e letras diferentes significam valores estatisticamente diferentes em um nível de significância de 5%. Comparação realizada entre os valores dos corpos de ZCD e ZSD.

Os corpos de prova obtidos com material desaglomerado, ZCD, apresentaram-se após infiltração com severo empenamento e microtrincas, oriundas, provavelmente, de retração diferencial durante o processo de

infiltração. Este comportamento, também, foi observado nas amostras com material aglomerado (ZSD), no entanto, em escala bem menor. Assim, as microtrincas podem ter influenciado o comportamento de resistência mecânica dos corpos de prova propiciando uma baixa resistência mecânica em ambos os casos. Entretanto, como o ensaio de microdureza permite a análise de regiões pontuais e a amostra ZCD foi a mais afetada pela presença de microtrincas, isto pode ter se refletido em um menor valor de microdureza comparativamente a amostra ZSD.

Como base nos difratogramas dos corpos de prova infiltrados observa-se que ambos os materiais apresentaram elevada fração de inversão cristalográfica fase tetragonal para a fase monoclinica, sendo observado que as porcentagens de zircônia na forma monoclinica nas amostras ZSD-I- 0,1 e ZCD-90-I- 0,2 foram de 77 e 78% respectivamente e que a fração volumétrica de zircônia monoclinica nas amostras ZSD-I-0,1 e ZCD-I-0,2 foi de 81 e 82%, respectivamente. Esta quantidade semelhante e elevada de fração monoclinica em ambas as amostras não justifica a maior microdureza da amostra ZSD-I-0,1 em relação à amostra ZCD-90-I- 0,2, no entanto, explica a baixa resistência à flexão observado nestas amostras e o elevado grau de microtrincamento.

Assim, o elevado grau de microtrincamento, que provocou os baixos valores de resistência mecânica à flexão, pode não estar apenas relacionado à retração diferencial durante o processo de infiltração, mas também, a elevada quantidade de transformação tetragonal para monoclinica nessas amostras.

A Figura 20 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de corpo de prova produzido com resíduo de zircônia após desaglomeração, ZCD-I- 0,2, infiltrado com vidro de lantânio. Pode-se observar que aparentemente o vidro penetrou nos corpos de prova, mas não preencheu toda a porosidade do material. Observa-se ainda a presença de porosidade superficial no material, apesar das partículas arredondadas na superfície indicarem a presença de fase vítrea e, também, porosidade ao longo da secção transversal do corpo de prova.

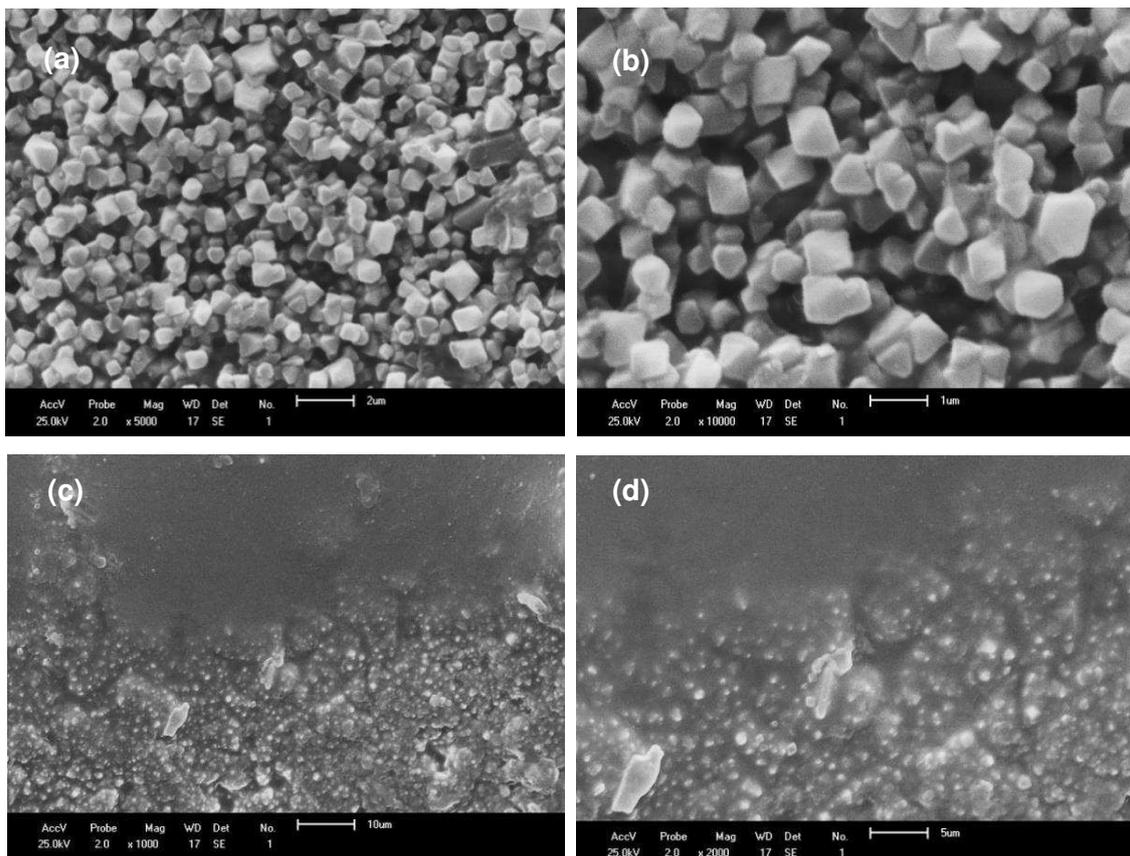


Figura 20: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de corpo produzido com resíduo de zircônia após desaglomeração (ZCD-I- 0,2) infiltrado com vidro de lantânio: a) e b) vista superior; c) e d) vista lateral.

4.4 Corpos de Produzidos Utilizando apenas o Resíduo de Zircônia

Os resultados de absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente dos corpos de prova produzidos utilizando apenas o resíduo de zircônia, denominados ZSD e ZCD-90 (massa dos meios de moagem/massa de resíduo de zircônia, $B/Z = 13$), estão apresentados na Tabela 7. Pode-se observar que ocorreu uma diminuição da absorção de água e da porosidade aparente dos corpos produzidos com resíduo (ZSD e ZCD) com o aumento da temperatura. Os corpos de prova oriundos do bloco comercial após queima a 1300°C já atingiram a menor absorção de água e porosidade aparente. Isto pode estar relacionado ao maior empacotamento desse sistema e a ausência de aglomerados/agregados no corpo de prova.

Tabela 7: Absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente dos corpos produzidos apenas como resíduo de zircônia (média \pm desvio padrão)

Amostra	Tratamento	Absorção de Água (%) [*]	Porosidade Aparente (%) [*]	Densidade Aparente (g/cm ³) [*]
ZSD	1300°C	3,2 \pm 1,3 ^a	16,2 \pm 6,0 ^a	5,0 \pm 0,2 ^a
	1400°C	1,4 \pm 0,4 ^b	7,4 \pm 2,3 ^b	5,5 \pm 0,1 ^b
	1500°C	0,8 \pm 0,6 ^d	5,1 \pm 3,0 ^d	5,7 \pm 0,2 ^d
ZCD-90	1300°C	2,7 \pm 0,3 ^a	14,1 \pm 1,2 ^a	5,1 \pm 0,1 ^a
	1400°C	0,9 \pm 0,2 ^c	5,0 \pm 1,2 ^c	5,7 \pm 0,1 ^c
	1500°C	0,5 \pm 0,6 ^d	3,0 \pm 3,1 ^d	5,8 \pm 0,1 ^e
ZC	1300°C	0,1 \pm 0,0	0,2 \pm 0,2	6,0 \pm 0,1
	1400°C	0,1 \pm 0,0	0,2 \pm 0,2	6,0 \pm 0,1
	1500°C	0,1 \pm 0,0	0,4 \pm 0,2	5,0 \pm 0,0

* Letras sobrescritas iguais significa valores estatisticamente iguais e letras diferentes significam valores estatisticamente diferentes em um nível de significância de 5%. Comparação realizada entre os valores dos corpos considerando as mesmas temperaturas de queima.

Deve-se destacar nos resultados que os corpos de prova obtidos após desaglomeração em moinho de bolas apresentaram valores de absorção de água pós queima a 1300 e 1500°C não são estatisticamente diferentes, ao nível de significância de 5% ($p = 0,2687$ e $0,1587$, respectivamente). Observa-se apenas diferença estatisticamente significativa após queima a 1400°C, com $p = 0,0155$. Comportamento similar é observado para a porosidade aparente, tendo-se diferença estatisticamente significativa da média apenas quando da queima a 1400°C, com $p = 0,0145$. O que indica que o processo de desaglomeração apenas foi influente, no que tange a porosidade aberta do material quando da queima a 1400°C, obtendo-se menores valores de absorção de água e porosidade aparente.

Comparativamente, aos blocos comerciais pode-se observar que as peças comerciais atingem os menores níveis de absorção de água e porosidade a 1300°C, sendo esses valores inferiores aos atingidos pelos corpos produzidos com resíduos, mesmo após queima a 1500°C. Isto vem ao encontro do que foi mencionada anteriormente, a cerca a presença de aglomerados/agregados no material, da morfologia destes

aglomerados/agregados (com arestas) e da confecção das peças por prensagem uniaxial, que fazem com que a densificação dos corpos de prova com resíduos seja inferior as das peças comerciais.

A densidade aparente dos corpos ZSD e ZCD apresentou um comportamento um pouco diferente com as queimas efetuadas. Observou-se que após a queima a 1300°C os valores de densidade aparente foram iguais, no entanto, após queima a 1400 e 1500°C os valores foram diferentes ($p = 0,0395$ e $0,0421$, respectivamente). Deste modo, verifica-se que o processo de desaglomeração permitiu obter valores de densidade aparente superiores para estas temperaturas, atingindo o valor máximo de $5,8\text{g/cm}^3$. Este valor é próximo do valor observado com a sinterização dos blocos comerciais, $6,0\text{g/cm}^3$, no entanto, inferior, indicando que o processo de sinterização das peças produzidas com resíduo não atingiu a densificação dos blocos comerciais.

A Tabela 8 apresenta os valores de resistência à flexão em três pontos e microdureza Vickers dos corpos de prova produzidos apenas como resíduo de zircônia. Pode-se observar que o aumento da temperatura de queima nos corpos produzidos com o resíduo conduziu a um aumento da resistência mecânica à flexão, com os corpos de prova ZSD atingindo máxima resistência após queima a 1500°C, 322 MPa, e os corpos ZCD atingindo máxima resistência a 1400°C, 342 MPa. Este valor, de 342 MPa, é estatisticamente diferente ($p = 0,0019$) que o obtido nos corpos ZSD a 1500°C, indicando que o processo de desaglomeração propiciou atingir maiores valores de resistência mecânica à flexão.

Os valores de resistência mecânica a flexão dos corpos de prova comerciais não apresentaram diferença estatisticamente significativa, ao nível de significância de 5%, após queima a 1300, 1400 e 1500°C. Isto, juntamente com os dados da Tabela 7, indica que a temperatura mais adequada para queima dos corpos comerciais aparenta ser 1300°C, enquanto dos corpos ZCD e ZSD serem 1400°C e 1500°C, respectivamente. A resistência dos corpos de prova comerciais são significativamente superior a dos corpos de prova obtidos neste trabalho, entretanto, deve-se destacar, que o valor de 340 MPa obtido nesta pesquisa é um valor significativo, muito superior ao das porcelanas dentárias convencionais (100 MPa).

Tabela 8: Resistência à flexão em três pontos e microdureza Vickers dos corpos de prova produzidos apenas como resíduo de zircônia (média \pm desvio padrão).

Amostra	Tratamento Térmico	Resistência (MPa)*	Microdureza (HV)*
ZSD	1300°C	244,5 \pm 55,0 ^{ah}	740 \pm 42 ^{ag}
	1400°C	263,0 \pm 34,7 ^{acj}	1091 \pm 75 ^{bi}
	1500°C	322,7 \pm 85,0 ^{bcm}	1079 \pm 142 ^{bk}
ZCD-90	1300°C	257,6 \pm 53,5 ^{eh}	1257 \pm 25 ^{ch}
	1400°C	342,8 \pm 66,7 ^{fk}	1270 \pm 100 ^{cj}
	1500°C	290,9 \pm 66,8 ^{efm}	1523 \pm 173 ^{dl}
ZC	1300°C	681,1 \pm 87,1 ^{gi}	1178 \pm 219 ^{eh}
	1400°C	680,5 \pm 96,0 ^{gl}	1264 \pm 105 ^{ej}
	1500°C	605,6 \pm 61,6 ^{gn}	1412 \pm 71 ^{fl}

* Letras subscritas iguais significa valores estatisticamente iguais e letras diferentes significam valores estatisticamente diferentes em um nível de significância de 5%. Comparação realizada entre os valores dos corpos variando a temperatura e entre os corpos de ZSC, ZCD e ZC em temperatura constante.

Os valores de microdureza dos corpos de prova produzidos contendo resíduo sofreram significativa influência da temperatura de queima, observando-se que o aumento da temperatura propiciou o aumento da microdureza, atingindo-se o valor máximo ao de 1091 HV para os corpos ZSD e de 1523 HV para os corpos de prova ZCD-90, ambos os casos após queima a 1500°C. A microdureza dos corpos de prova ZCD-90 foi superior, ao nível de significância de 5%, em todas as temperaturas de queima. O que reforça o que foi observado anteriormente, que o processo de desaglomeração tem influência significativa no comportamento de densificação e propriedades mecânicas dos corpos de prova finais.

O comportamento da microdureza dos corpos de prova comerciais foi muito parecida com a dos corpos ZCD-90, verificando-se que ocorreu um aumento do seu valor com a temperatura de queima, atingindo um máximo após queima a 1500°C. Os valores de microdureza dos corpos de prova comerciais não apresentaram diferença estatisticamente significativa dos valores obtidos para os corpos ZCD, considerando a mesma temperatura de

queima. O que indica que a microdureza superficial foi menos influenciada pela utilização do resíduo e o método de processamento que a resistência à flexão, em virtude da análise do comportamento da superfície do material não refletir características (defeitos) inerentes ao volume do corpo.

A Tabela 9 apresenta as frações de fase monoclinica dos corpos de prova após sinterização obtidas com base nos seus difratogramas de raios X. Pode-se observar que após 1400 e 1500°C praticamente não fase monoclinica nos corpos de prova sinterizados, independentemente de serem produzidos com resíduo, ZSD e ZCD-90, ou a partir de bloco comercial. Isso é um indicativo de que as frações de fase tetragonal transformadas em monoclinica durante o processo de desbaste e desaglomeração conseguem ser novamente estabilizadas após queima em elevada temperatura. Isso é muito interessante, porque indica que o processo de desaglomeração pode ser levado a uma maior intensidade, considerando que durante a queima haverá a conversão e estabilização da fase tetragonal no corpo de prova final.

Tabela 9: Fração de fase monoclinica nos corpos de prova produzidos apenas com o resíduo de zircônia.

Amostra	Porcentagem de fase monoclinica		
	1300°C	1400°C	1500°C
ZSD	0,2	_ ^a	_ ^a
ZCD-90	11,1	_ ^a	_ ^a
ZC	11,6	_ ^a	_ ^a

^a<0,1%

Observa-se que após queima a 1300°C os corpos de prova obtidos com resíduo desaglomerado (ZCD-90) e a partir do bloco comercial(ZC) apresentaram praticamente a mesma fração de fase monoclinica de 11%, que é similar ao valor do bloco comercial pré-sinterizado (sem a queima final) e inferior ao valor da fração presente no pó tal como recebido e no pó calcinado a 500°C, 15 e 17%, respectivamente. Deve-se destacar que o corpo de prova obtido com o resíduo (ZSD) praticamente não apresentou fase monoclinica, o que, apesar da busca na literatura, ainda não pode ser explicado neste trabalho.

As Figuras 21 e 22 apresentam micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos corpos de prova produzidos com resíduo de zircônia sem e com desaglomeração em moinho de bolas, ZSD e ZCD-90, respectivamente, após sinterização. Pode-se observar que com o aumento da temperatura de queima há uma diminuição na porosidade do material, tal como esperado e que ambos os materiais se comportaram praticamente da mesma forma no que tange ao aumento do tamanho de grão.

Verifica-se que há um pequeno crescimento de grão com o aumento da temperatura de 1300 para 1500°C em ambos os materiais, o que é extremamente importante, haja vista sua influência na tenacidade a fratura do sistema. Maiores tamanhos de grão reduzem a tenacidade à fratura do corpo de prova. Entretanto, deve-se destacar que os tamanhos de grão observados após queima a 1400°C no corpo ZCD-90 atingiu valores da ordem de 1µm, o que é um valor relativamente alto para cerâmicas de zircônia tenacificadas com ítria, o que sugere que a baixa resistência observada pode esta relacionada ao tamanho de grão dos corpos de prova.

O produtor do bloco comercial utilizado como referência prescreve no ciclo de queima com aquecimento rápido até a temperatura, 1600°C patamar, de queima. Essa queima não foi utilizada nesta pesquisa em virtude da limitação das taxas de aquecimento dos fornos disponíveis. Assim, mesmo tendo utilizado resíduos de vários blocos comerciais (não necessariamente oriundo de um bloco comercial igual ao utilizado como referência) a falta de um procedimento de aquecimento rápido pode ter influenciado as propriedades mecânicas dos corpos de prova produzidos.

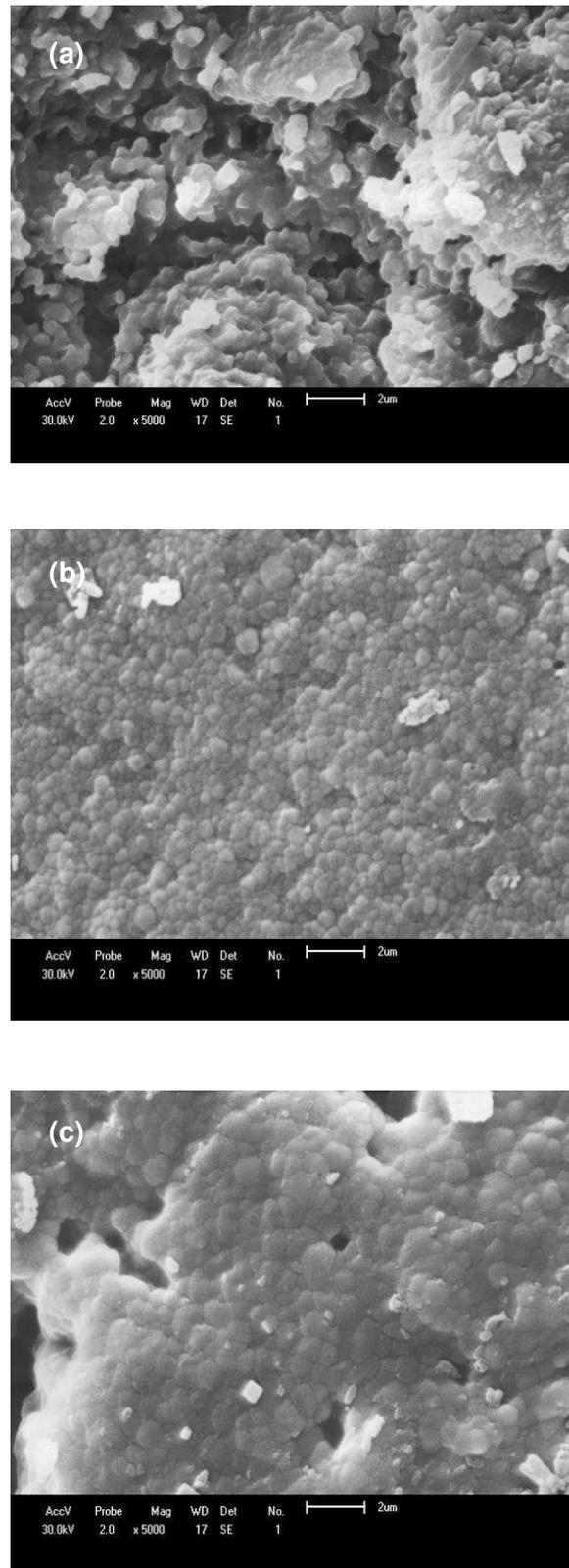


Figura 21: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de corpo de prova produzido com resíduo de zircônia sem desaglomeração, ZSD, após sinterização a: (a) 1300°C, (b) 1400°C e (c) 1500°C.

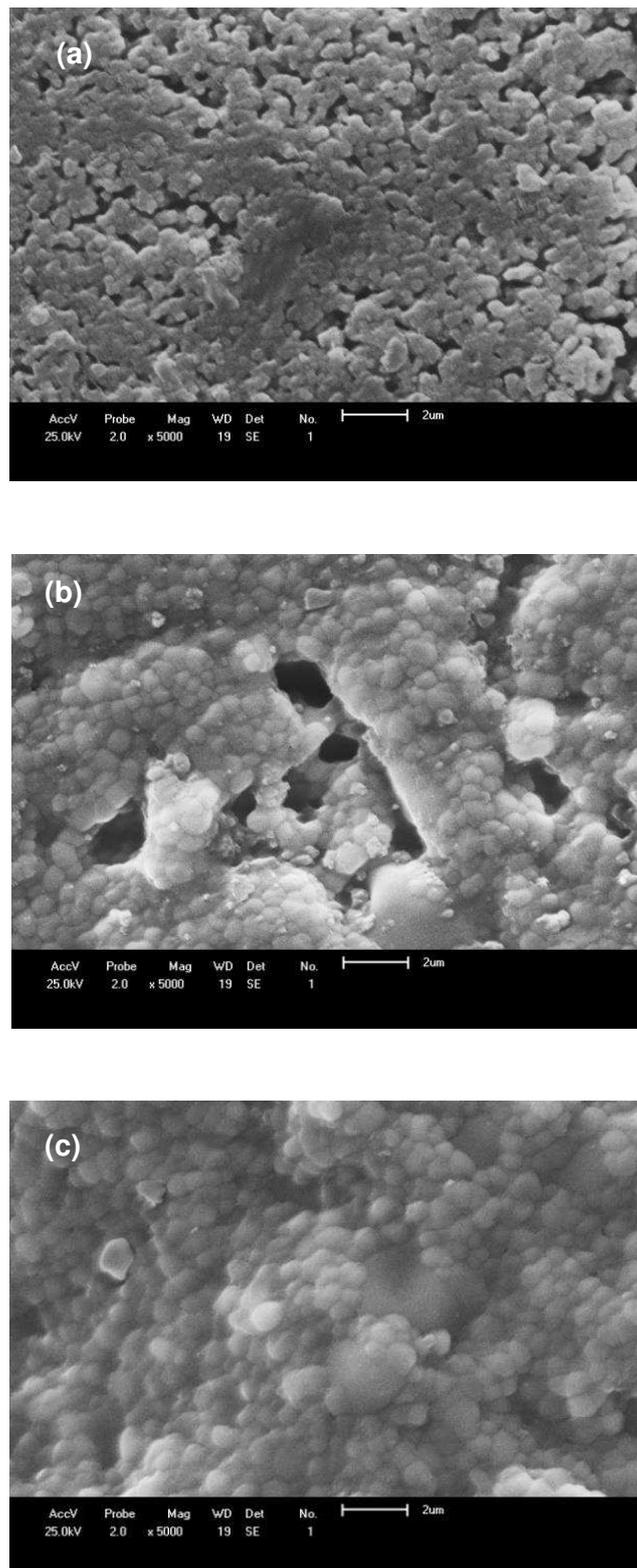


Figura 22: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de corpo de prova produzido com resíduo de zircônia com desaglomeração, ZCD-90, após sinterização a: (a) 1300°C, (b) 1400°C e (c) 1500°C.

5. CONCLUSÕES

Com o objetivo de estudar o aproveitamento do resíduo de zircônia proveniente do processo CAD/CAM visando à aplicação em prótese odontológica, chegaram às seguintes conclusões:

- ✓ O resíduo da fresagem dos blocos é composto por zircônia estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP) e matéria orgânica. Observou-se ainda no resíduo, a presença de partículas com dimensões inferiores a 500 nm, mas na forma de aglomerados com dimensões superiores a 10 μm e que a desaglomeração em moinho de bolas diminuiu o tamanho dos agregados, favorecendo, assim, o processo de sinterização.
- ✓ Os corpos de prova confeccionados e infiltrados com vidro de lantânio apresentaram uma redução significativa da porosidade aparente, no entanto, apresentaram resistência muito baixa.
- ✓ Os corpos de prova sinterizados a 1500°C apresentaram porosidade próxima da obtida pelos corpos de prova de referência, confeccionados a partir dos blocos comerciais.
- ✓ A resistência e a microdureza dos corpos produzidos utilizando resíduo atingiram o valor máximo de 1091 HV para os corpos de prova com zircônia não desaglomerada (ZSD) e de 1523 HV para os corpos de prova com zircônia desaglomerada (ZCD), após queima a 1500°C.

6. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

- ✓ Confeccionar corpos de prova com prensagem isostática.
- ✓ Queimar os corpos de prova em fornos de queima rápida específicos para cerâmicas odontológicas.
- ✓ Fazer um estudo com o resíduo para outras aplicações odontológicas, tais como, “brackets” odontológicas e/ou pinos intracanáis.
- ✓ Fazer um estudo de infiltração com PMMA (polimetil-metacrilato) e ou outros tipos de vidros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABI-RACHED, F.; MARTINS, S. B.; CAMPOS, J. A.; FONSECA, R. G. Evaluation of roughness, wettability, and morphology of an yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic after different airborne-particle abrasion protocols. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.112, n.6, p.1385-1391, 2014.

AI, Y.; XIE, X.; HE, W.; LIANG, B.; FAN, Y. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{n})/\text{ZrO}_2$ dental ceramics prepared by two-step microwave sintering. **Materials and Design**, v.65, p.1021–1027, 2015.

AHMAD, I. Protocols for Predictable a Esthetic Dental restorations. Copenhaga, Dinamarca: **Black well Munks gaard**, p.68, 2006.

ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A. Zircônia na Odontologia Restauradora. **Revista brasileira de Odontologia**, v. 68, n.1, p.49-53, 2011.

ANTONSONA, S. A.; ANUSAVICE, K. J. Contrast Ratio of Veneering and Core Ceramics as a Function of Thickness. **International Journal Prosthodont**, v.14, n.4, p.316-20, 2001.

ANUSAVICE, K. J. Phillips – Materiais dentários. Traduzido por Edson Jorge Lima Moreira. 10^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p.412, 1998.

APHOLT, W.; BINDL, A.; LÜTHY, H.; MÖRMANN, W.H. Flexural Strength of Cerec 2 Machined and Jointed In Ceram-Alumina and In Ceram-Zirconia Bars. **Dental Materials**, v.17, n.3, p.260-267, 2001.

ARDEKANI, K. T.; AHANGARI, A. H.; FARAHI, L. Marginal and Internal Fit of CAD/CAM and Slip-Cast Made Zirconia copings. **Dental Research**, v.6, n.2, p.42-48, 2012.

BALAKRISHNAN, A.; PANIGRAHI, B.B.; SANOSH, K.P.; CHU M. C.; KIM , T.N.;CHO,S. J. Mechanical properties of $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-infiltrated $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ composite. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p.5271-5275, 2009.

BERNARDES, S.R.; TIOSSI, R.; SARTORI, I.; TOMÉ,G. Tecnologia CAD/CAM aplicada a prótese dentaria e sobre implantes: **Jornal ILAPEO**, v.6, p.8-13, 2012.

BEUER, F.; SCHWEIGER, J.; EICHBERGER, M.; KAPPERT, H. F.; GERNET, W.; EDELHOFF, D. High-strength CAD/CAM fabricated veneering material sintered to zirconia copings – A new fabrication mode for all-ceramic restorations. **Dental Materials**, v.25, p.121-128, 2009.

BIGHETTI, C. M. M.; RIBEIRO, S.; BORGES, S. P. T.; STRECKER, K.; MACHADO, J. P. B.; SANTOS, C. Characterization of rare earth oxide-rich glass applied to the glass-infiltration of a ceramic system. **Ceramics International**, v.40, n.1, p.1619-1625, 2014.

BOIS, L.; BARRÉ, N.; GUILLOPÉ, S.; GUITTET, M.J.; SOYER-GAUTIER, M.; DURAUD, J.P.; TROCELLIER, P.; VERDIER, P.; LAURENT, Y. Dissolution of Lanthanid e alumino-silicate ox nitrite glasses. **Journal of Nuclear Materials**, v.277, p.57-66, 2000.

BOTTINO, M. A.; QUINTAS A. F.; MIYASHITA, E.; GIANNINI, V. Estética em reabilitação oral metal-free. 1ª edição. São Paulo: **Artes Médicas**, 2001.

CATTANI-LORENTE, M.; SCHERRER, S. S.; DURUAL, S.; SANON, C.; DOUILLARD, T.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J.; WISKOTT, A. Effect of different surface treatments on the hydrothermal degradation of a 3Y-TZP ceramic for dental implants, **Dental Materials**, v.30, p.1136–1146, 2014.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. **Journal of the European Ceramic Society**, v.29, n.7, p.1245-1255, 2009.

COTES, C.; ARATA, A.; MELO, R. M.; BOTTINO, M. A.; MACHADO, J. P.B.; SOUZA, R. O. A. Effects of aging procedures on the topographic surface, structural stability, and mechanical strength of a ZrO₂-based dental ceramic. **Dental Materials**, v.30, p.396-404, 2014.

CORREIA, A. R. M. CAD/CAM: A informática a serviço da prótese fixa. **Revista de Odontologia da UNESP**, v.35, n.2, p.183-89, 2006.

CORRER SOBRINHO, L.; BORGES, G. A.; SINHORETI, M. A.; CONSANI, S. Materiais Cerâmicos. In: MIASHITA, E.; FONSECA, A. S. (Org.). *Odontologia Estética: O estado da Arte*. 1ªed. São Paulo: **Artes Médicas**, p.155-180, 2004.

COSTA, S. F.; FRAGA, R. C.; MARTINS, A. M. C. Avaliação da resistência flexural de próteses parciais fixas confeccionadas em In Ceram Zircônia. **Odontologia**, v.19, n.37, p.33-38, 2011.

CHONG, K. H., CHAI, J.; TAKAHASHI, Y.; WOZNIAK, W. Flexural strength of In-Ceram alumina and In-Ceran Zirconia core materials. **International journal Phosthodont**, v.15, n.2, p.183-188, 2002.

DELLA BONA, A.; SHEN, C.; ANUSAVICE, K.J Work of adhesion of resin on treated Lithia disilicate-based ceramic. **Dental Materials**, v.20, n.4, p.338-334, 2004.

DENRY I. L.Cerâmicas. In: Craig R. G.; Powers J. M. *Materiais Dentários Restauradores*. São Paulo: Santos, v.2, p.551-574, 2004.

DENRY, I.; KELLY, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, v.24, n.3, p.299-307, 2008.

DEHAILAN, L. A. Review of the current status of all-ceramic restorations. **IU School of Dentistry**, p.8-10, 2009.

DIB, L. L.; SADDY, M. S. Atualização na clínica odontológica: estética e prótese. **Artes Médicas**, v.3, 2006.

EBEID, KL.; WILLE, S.; HAMDY, A.; SALAH, T.; AMR, EL-ETREBY.; KERN, M. Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia, **Dental Materials**, v.30, p.419-424, 2014.

EGILMEZ, F.; ERGUN, GULFEM.; CEKIC-NAGAS, I.; VALLITTU, P. K.; LASSILA, L. V.J. Factors Affecting the mechanical behavior of Y-TZP. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.37, p.78-87, 2014.

EVANS, A. G.; HEUER, A. H. Transformation toughening in ceramics: Martensity transformation in crack-tip stress fields. **Journal of the American Ceramic Society**, v.63, n.5-6, p.241-248, 1980.

FISCHER, J.; STAWARCZYK, B.; HÄMMERLE, C. H. Flexural strength of veneering ceramics for zirconia. **Journal Dental**, v. 36, n.5, p.316-321, 2008.

FLINN, B. D.; RAIGRODSKI, A. J.; AMANJOT, S.; MANCL, L. A. Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.112, n. 6, p.1377-1384, 2014.

FONSECA, A. S. Odontologia estética: a arte da perfeição. **Artes Médicas**, p. 685, 2008.

GOMES, E. A.; ASSUNÇÃO, W. G.; ROCHA, E. P.; SANTOS, P. H. Cerâmicas Odontológicas: o estado atual. **Cerâmica**, v.54, p.319-325, 2008.

HIN, T.S. Engineering Materials for Biomedical Applications. **Biomaterials Engineering and Processing Series**, v.1, Singapore, 2004.

ITINOCHE, M. K.; OYAFUSO, D. K.; MIYASHITA, E. Avaliação da influência da ciclagem mecânica na resistência à flexão de cerâmicas. **Ciência Odontológica Brasileira**, v.7, n.2, p.47-54, 2004.

JO, J. H.; SEO, J. L.; BAE, W. T. Production of Single Core with Waste Zirconia Block. **Journal of Korean Academy of Dental Technology**, v.35, n.1, p.57-64, 2013.

JONES, D.W. Brief Overview of Dental Ceramic. **Journal Canadian Dentistry Association**, v. 64, p.648-50, 1998.

KARABULUT, M.; METWALLI, E.; BROW, R. K. Structure and Properties of Lanthanum-Aluminum-Phosphate Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 283, p.211-19, 2001.

KERN, M.; THOMPSON, V.P. Sandblasting and Silica Coating of a Glass Infiltrated Alumina Ceramic: Volume Loss, Morphology, and Changes in the Surface Composition. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.71, n. 5, p.453-461, 1994.

KINA, S. Cerâmicas Dentárias. **Revista Dental Press Estética**, v.2, n.2, p.111-128, 2005.

KOSMAC, T.; OBLAK, C.; JEVNIKAR, B.P.; FUNDUK, N.; MARION, L. The effect of surface grinding and sand blasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. **Dental Materials**, v.15, p. 426-433, 1999.

LEE, S.J.; KRIVEN, W. M. Shrink age-Free, Alumina-Glass Dental Composites via Aluminum Oxidation. **Journal of the American Ceramic Society**, v.80, n. 8, p.2141-47, 1997.

LEE, D.Y.; KIM, D.J.; KIM, B. Y.; SONG, Y. S. Effect of Alumina Particle Size and distribution on infiltration rate and Fracture Toughness of Alumina-glass 92 Composites Prepared by Melt Infiltration. **Materials Science and Engineering**, A341, p.98-105, 2003.

LIU, R.; LI, Y.; WANG, C. A.; TIE, S. Fabrication of porous alumina-zirconia ceramics by gel-casting and infiltration methods. **Materials and Design**, v. 63, p.1-5, 2014.

LUTHY, H.; FILSER, F.; LOEFFEL, O.; SCHUMACHER, M.; GAUCKLER, L. J.; HAMMERLE, C. H. F. Strength and reliability of four-unit all-ceramic posterior bridges. **Dental Materials**, v.21, n.10, p.930-937, 2005.

MADANI, M.; CHU, F. C. S.; MCDONALDS, A. V.; SMALES R. J. Effects of Surface Treatments on Shear Bond Strengths Between a Resin Cement and Alumina Core. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 83, n.6, p.644-647, 2000.

MAGNE, P.; BELSER, U. Esthetic improvements and in vitro testing of in Ceram alumina and spinell ceramic. **Internacional Journal Prosthodont**, v.5, p.459-466, 1997.

MAMOTT, G. T. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journals Materials Science**, v.26, n.5, p.4054 -4061, 1991.

MANICONE, P. F.;ROSSI, I. P.;RAFFAELI, L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry**, v. 35, n.11, p. 819-826, 2007.

MARSON, F. C. KINA, S. A esthetic excellency in vanners ceramics . **Revista Dental Press Estética Journal**, v.7, n.3, p.76-86, 2010.

MARTINS, L. M.; LORENZONI, F. C.; FARIAS B. C.; LOPES, D. S.; BONFANTE, G.; RUBO, J. H. Comportamento biomecânico das cerâmicas odontológicas: revisão. **Revista Cerâmica**, v. 56, p.148-155, 2010.

MEZZOMO, E.; SUZUKI, R. M. Reabilitação Oral Contemporânea. São Paulo, Editora: Santos, p.369-95, 2006.

MIYAZAKI, T.; HOTTA, Y.; KUNII, J.; KURIYAMA, S.; TAMAKI, Y.A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. **Dental Materials Journal**, v.28, n.1, p.44-56, 2009.

MIYASHITA, E.; ITINOCHE, M. K.; VAZ, L. G.; BOTTINO, M. A.; ARAÚJO M.A.J. Flexural resistance of glass-infiltrated porcelain after repairing. **Journal of Dental Research**, v.81, n.A, p.252, 2002.

PAGANI, C.; MIRANDA, C. B., BOTTINO, M. C. Avaliação da tenacidade à fratura de diferentes sistemas cerâmicos. **Journal Applied Oral Science**, v.10, n.1, p.69-76, 2003.

PARREIRA, G. G, SANTOS, L. M. Conceitos e técnicas: Interrelação Cirurgião Dentista/Técnico em Prótese Dentária. **Cerâmicas Odontológicas**, São Paulo, editora: Santos, 2005.

PATRONI, S; CHIODERA, G.; CALICETI, C.; FERRARI, P. CAD/CAM Technology and Zirconium Oxide with Feather-edge Marginal Preparation. **The Europe and Journal of Esthetic Dentistry**, v.5, n.1, p.1-24, 2010.

PIHLAJA, J.; NÄPÄNKANGAS, R.; RAUSTIA, A.; Early complications and short-term failures of zirconia single crowns and partial fixed dental prostheses, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.112, n.4, p.778-783, 2014.

PICONI, C.; RAMONDINI, L.; CERRONI, L. Aplicações da Zircônia em Odontologia, Rio de Janeiro, editora: Revinter, 1ª edição, 2012.

PEIXOTO, I. C. G.; AKAKI, E. Avaliação de próteses parciais fixas em cerâmica Pura: uma revisão de literatura. **Arquivo Brasileiro de Odontologia**, v.4, n.2, p.96-103, 2008.

PINTO, V. B. B. I.; SILVA, P. T. G. I.; BICA M. V. R. I.; NÓBREGA, M. C. S. I.; OGASAWARA, T. Caracterização micrográfica de barras de ZTA infiltradas com vidro de lantânio e sua correlação com resistência à flexão por três pontos. **Revista Matéria**, v.13, n.4, p.617-623, 2008.

RAIGRODSKI, A. J. All-ceramic full-coverage restorations: concepts and guidelines for material selection. **Practical procedures Aesthet Dental**, v.17, n.4, p.249-256, 2006.

RAUT, A.; RAO, P. L.; RAVINDRANA, T. H. T. Zirconium for esthetic rehabilitation: an overview. **Indian Journal Dental Research**, v.22, n.1, p.140-143, 2011.

RENJO, M. M.; LIDIJA, C. U.; STEFANCIC, S.; CORIC, D. Indentation size effect of Y-TZP dental ceramics, **Dental Materials**, v.30, p.371-376, 2014.

RIZKALLA, A. S.; JONES, D. Mechanical Properties of Commercial high Strength Ceramic Core Materials. **Dental Materials**, v.20, n.3, p.207-212, 2004.

ROCHA, S. S.; ANDRADE, G. S.; SEGALLA, J. C. M. Sistema In-ceram de infra-estruturas totalmente cerâmicas. **Revista Faculdade de Odontologia**, v.16, n.1, p.7, 2004.

SIARAMPI, ELENI.; KONTONASAKI E.; ANDRIKOPOULOS ,K. S.; KANTIRANIS, NIKOLAOS.; VOYIATZIS G. A.; ZORBAD, TRIANTAFILLIA.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; KOIDIS, P. Effect of in vitro aging on the flexural strength and probability to fracture of Y-TZP zirconia ceramics for all-ceramic restorations. **Dental Materials**, v.30, p.306-316, 2014.

SEN, D.; POYRAZOGLU, E.;TUNCELL, I. B.; GÖLLER,G. Shear Bond Strength of Resin Luting Cement to Glass-Infiltrated Porous Aluminum Oxide Cores. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.83, n. 2, p. 210-15, 2000.

SHENG, X. J.; XU, H.; JIN, Z. H.; WANG, Y. L. Preparation of glass-infiltrated 3Y-TZP/Al₂O₃/glass composites, **Materials Letters**, v.58, p.1750-1753, 2004.

STEVENS, R. Zirconia and zircônia ceramics. Magnesium Elektron Ltd, London, 2ª edição, n.113, p.5-51, 1986.

TAKASHI, M.; TAKASHI, N.; HIDEO, M.; SEIJI, B.; TAIRA, K. Current status of zirconia restoration. **Journal of Prosthodontic Research**, v.57, p.236-261, 2013.

TINSCHERT, J.; NATT, G.; MAUTSCH, W.; AUGTHUN, M.; SPIEKERMANN, H. Fracture resistance of lithium disilicate, alumina and zirconia – based three-unit fixed partial dentures: laboratory study. **International Journal of Prosthodontics**, v.14, n.3, p.231-238, 2001.

TIOSSI, R.; GOMES, E. A.; FARIA, A. C. L.; RODRIGUES, R. C. S.; RIBEIRO, R. F. Effect of cyclic loading on the vertical microgap of long-span zirconia frameworks supported by 4 or 6 implants. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.112, n.4, p.828-833, 2014.

TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.;SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic tetragonal ZrO₂ system by X ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v.67, p. 119-121, 1984.

TYSBLAT, M. Process for the Preparation of a dental prosthesis by slight solid phase sintering of a metal oxide based Infrastructure. United States Patent, n.4, v.772, p.436, 1988.

TSUKADA, G.; SUEYOSHI, H.; KAMIBAYASHI, H.; TOKUDA, MI.; TORII, M. Bending strength of zirconia/porcelain functionally graded materials prepared using spark plasma sintering. **Journal of Dentistry**, v.42, p.1569-1576, 2014.

VAGKOPOULOU, T.; KOUTAYAS, S. O.; KOIDIS, P. STRUB, J. R. Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. **The European Journal of Esthetic Dentistry**, v.4, n. 2, p.130-151, 2009.

VON STEYERN, P. V.; JONSSON, O.; NILMER, K. Five-Year Evaluation of posterior All-Ceramic Three-unit (In Ceran) FPDs, **International Journal Prosthodont**, v.14, n.4, p.379-384, 2001.

WILDGNOOSE, G. D.; JOHNSON, A.; WINSTANLEY, R. B. Glass/ Ceramic/ Refractory Techniques, their Development and Introduction into Dentistry: A historical review. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.91, n.2, p.136-143, 2004.

YILMAZ, H.; AYDIN, C.; GUL, B. E. Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.98, p.120-128, 2007.

YANG, Z.; JIN, Q.; MA, J.; TONG, Y.; WANG, X.; DU, R.; WANG, S. Glass infiltration of gelcast zirconia-toughened alumina ceramics for dental restoration. **Ceramics International**, v.38, p.4653-4659, 2012.