

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CLÍNICA ODONTOLÓGICA**

BRENO FORTES BITTAR

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA SUPERFICIAL E DA
RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAXIAL DE CERÂMICA Y-TZP TRANSLÚCIDA
SUBMETIDA À VÁRIOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE**

Juiz de Fora

2017

BRENO FORTES BITTAR

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA SUPERFICIAL E DA
RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAXIAL DE CERÂMICA Y-TZP TRANSLÚCIDA
SUBMETIDA À VÁRIOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Clínica Odontológica, da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Clínica Odontológica. Área de concentração: Clínica Odontológica.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Fabiola Pessoa Pereira Leite
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Ronaldo Luís Almeida de Carvalho
Universidade Braz Cubas - UBC

Prof. Dr. Rodrigo Furtado de Carvalho
Universidade Federal de Juiz de Fora – Campus Governador Valadares

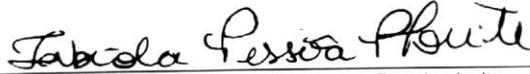
BRENO FORTES BITTAR

**CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA SUPERFICIAL E DA
RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAIXIAL DE CERÂMICA Y-TZP TRANSLÚCIDA
SUBMETIDA À VÁRIOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Clínica Odontológica da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Clínica Odontológica. Área de concentração em Clínica Odontológica.

Aprovada em: 14/08/2017

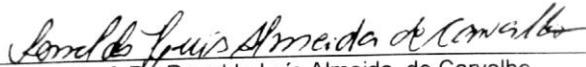
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fabiola Pessoa Pereira Leite
Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Rodrigo Furtado de Carvalho
Universidade Federal de Juiz de Fora – *Campus* Governador Valadares



Prof. Dr. Ronaldo Luís Almeida, de Carvalho
Universidade Brás Cubas

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à toda minha família, em especial à minha esposa **Paula Freitas Furiati Bittar**, que sempre me incentivou a buscar o meu melhor; e a minha filha, **Beatriz Furiati Bittar**, que mesmo tão pequena, me enche de força.

AGRADECIMENTOS

À professora **Fabíola Leite**, minha orientadora, pela confiança, oportunidade e incentivo para a realização deste estudo.

Ao **Arthur Chaves Simões**, grande amigo, pela constante ajuda ao longo dos dois anos de mestrado e na realização deste trabalho.

Ao **Jean Soares de Miranda**, pela grande ajuda na realização da parte quantitativa deste trabalho.

Ao professor **João Paulo Machado**, do INPE, pela imensa ajuda na realização das análises complementares deste estudo.

Aos professores **Rodrigo Carvalho e Ronaldo Carvalho**, por toda a ajuda e ensinamento, fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao **João Paulo Sudré**, pela disponibilidade e presteza na realização da parte laboratorial deste trabalho.

Aos **professores do Programa de Pós-graduação em Clínica Odontológica**.

Aos **funcionários da secretaria de Pós-Graduação** pela paciência e disponibilidade.

Ao funcionário do Laboratório de Pesquisa da Faculdade de Odontologia da UFJF, **Silvério**, pela colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Clínica Odontológica da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, em nome do Coordenador **Prof. Antônio Márcio Resende do Carmo**.

À Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, em nome da Diretora Prof^a. **Maria das Graças Afonso Miranda Chaves**.

Ao **Laboratório Associado de Sensores e Materiais** do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – **INPE**, em São José dos Campos.

RESUMO

Este estudo avaliou a influência da pigmentação extrínseca na degradação hidrotérmica e resistência à flexão biaxial de cerâmica de zircônia Y-TZP (InCoris TZI – Sirona – EUA) submetidas a diversos tipos de tratamento de superfície. Foram confeccionados discos seguindo a norma ISO 6872 (12x1,2 mm) a partir de blocos de zircônia Y-TZP pré-sinterizados. As amostras foram pigmentadas (InCoris TZI Coloring Liquid A3,5 – Sirona – EUA) pela técnica da imersão por 5 minutos. Foram, então, separadas em grupos de acordo com o critério de se receberam (P), ou não (S), pintura extrínseca (n=60) e posteriormente, de acordo com o tipo de tratamento de superfície a que foram submetidas (n=15): 1 – (C) controle (sem tratamento de superfície); 2 – (R) Rocatec®; 3 – (G) Glazeamento; 4 – (GA) Glazeamento e condicionamento com ácido fluorídrico 10%. Duas amostras adicionais foram, também, analisadas via (1) perfilômetro ótico, para se determinar a influência dos tratamentos de superfície na rugosidade superficial; (2) análise em difração de raio-X (DRX) para se avaliar possíveis transformações de fase; (3) espectrometria por energia dispersiva (EDS) para se avaliar a composição química das amostras; e (4) microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização superficial e quantificação do tamanho médio dos grãos. As amostras foram submetidas à ciclagem mecânica ($1,2 \times 10^6$, carga de 200N e frequência de 3.8Hz) e ensaio de resistência à flexão biaxial (1mm/min e célula de 1000kg até a fratura catastrófica). A análise dos dados obtidos pela perfilometria permitem afirmar que a pigmentação extrínseca e os tratamentos superficiais empregados alteraram de forma significativa a rugosidade superficial. A análise do DRX permite concluir que o subgrupo SR sofreu alteração de fase $T \rightarrow M$ (3,5%) e o subgrupo PR apresentou fase cúbica. A análise dos dados permite afirmar que, no grupo S, o tratamento de superfície influenciou de maneira estatisticamente significante a resistência à flexão biaxial ($p=0,014$), sendo que o subgrupo SR apresentou maior resistência ($642,8 \pm 112,1$ MPa) e o grupo SGF, a menor ($542,9 \pm 80,96$ MPa). O mesmo não ocorre em P, onde não foi observado diferenças estatisticamente significantes ($p=0,113$). Desta forma, é possível afirmar que a pigmentação extrínseca promove alterações na estrutura do material analisado.

Palavras chave: Zircônia Y-TZP, resistência à flexão biaxial, tratamento de superfície

ABSTRACT

This study evaluated the influence of extrinsic pigmentation on the hydrothermal degradation and biaxial flexural strength of zirconia ceramics Y-TZP (InCoris TZI - Sirona - USA) submitted to several surface treatments. Discs-shape specimens (ISO 6872 - 12x1.2 mm) were prepared from pre-sintered Y-TZP zirconia blocks. The specimens received pigmentation (InCoris TZI Colouring Liquid A3,5 – Sirona – USA) by immersion technique for 5 minutes. Then they were separated into groups according to the criteria of whether they received (P) or not (N), extrinsic pigmentation (n = 60) and then according to the surface treatment they were submitted to (n = 15): 1 - (C) control (as sintered); 2 - (R) Rocatec®; 3 - (G) Glaze; 4 - (GA) Glaze and conditioning with 10% hydrofluoric acid. Two additional samples were also analyzed via (1) optical profilometer to determine the influence of surface treatments on surface roughness; (2) X-ray diffraction (XRD) analysis to evaluate possible phase transformations; (3) dispersive energy spectrometry (EDX) to evaluate the chemical composition of the samples; And (4) scanning electron microscopy (SEM) for surface characterization and quantification of the mean grain size. The samples were submitted to mechanical cycling (1.2x10⁶, 200N load and 3.8Hz) and biaxial flexural strength test (1mm / min and 1000kg cell until catastrophic fracture). The analysis of the data obtained by the profilometer allows to state that the extrinsic pigmentation and the surface treatments employed significantly altered the surface roughness. The XRD analysis allows to conclude that the subgroup SR underwent T → M phase change (3.5%) and the subgroup PR presented also cubic phase. Data analysis allowed us to state that, in the N group, the surface treatment had a statistically significant influence on biaxial flexural strength (p = 0.014), and the SR subgroup presented higher resistance (642.8 ± 112.1 MPa) and the SGF group, the lowest (542.9 ± 80.96 MPa). The same does not occur in P, where no statistically significant differences were observed (p = 0.113). Thus, it is possible to conclude that the extrinsic pigmentation promotes changes in the structure of the analyzed material.

Key words: Zirconia Y-TZP, flexural strength, surface treatment

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Blocos InCoris TZI	13
Figura 2 A - Pastilha pré-sinterizada	13
Figura 2 B - Sinterizada e pigmentada	13
Figura 2 C - Sinterizada sem pigmentação	13
Figura 3 – Espessura da pastilha	14
Figura 4 - Diâmetro da pastilha	14
Figura 5 – Separação dos grupos	14
Figura 6 - Amostra sendo pigmentada	15
Figura 7 – Amostra em posição	17
Figura 8 – Erios, Modelo: ER-1100 – Simulador de fadiga	18
Figura 9 – Amostra em posição	19
Figura 10 – Perfilômetro óptico digital (LAS-INPE)	20
Figura 11 – Difratorômetro de Raio-X (LAS-INPE)	22
Figura 12 – Microscópio eletrônico de varredura	23

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	PROPOSIÇÃO	12
3	MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1	Material utilizado	13
3.2	Obtenção das amostras	13
3.3	Separação dos grupos	16
3.3.1	Grupo submetido a pintura (P)	16
3.3.2	Grupo não submetido a pintura (S)	16
3.3.3	Subgrupo Controle (C)	16
3.3.4	Subgrupo Rocatec® (R)	17
3.3.5	Subgrupo Glaze (G)	17
3.3.6	Subgrupo Glaze + Ácido Fluorídrico (GF)	17
3.4	Ensaio	17
3.4.1	Fadiga mecânica	18
3.4.2	Ensaio de resistência à flexão biaxial	19
3.5	Análises complementares	21
3.5.1	Perfilometria	21
3.5.2	Análise em Difração de Raios X (DRX)	22
3.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
3.5.4	Microscopia e espectrometria por energia dispersiva (EDS)	24
3.6	Análises estatística	25
3.6.1	Análises qualitativas	25
3.6.2	Análises quantitativas	25
	Artigo	26
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
	REFERÊNCIAS	40
	Apêndice A – Artigo	42

1 INTRODUÇÃO

Uma preocupação recorrente acerca de restaurações monolíticas de zircônia diz respeito à sua capacidade de mimetizar as características da dentição natural. Em casos de maior necessidade estética, algumas alternativas são recomendadas como o uso de líquidos de pigmentação prévio à sinterização (Sedda *et al.*, 2015). O alto conteúdo cristalino característico da Y-TZP, assim como tamanho do grão, densidade e estrutura cristalina resultam em menor translucidez em relação a outros materiais cerâmicos. O uso de Y-TZP com maior translucidez se justifica devido a melhor estética, sobretudo no caso de coroas monolíticas (Carrabba *et al.*, 2017).

A adesão do cimento resinoso ao material restaurador também é um fator importante para o sucesso à longo prazo da restauração (Cura *et al.*, 2012). Um ponto crucial a respeito da Y-TZP é seu alto conteúdo cristalino, impossibilitando a ação de ácidos e silanos propícios a gerar micro retenções e uniões químicas. A obtenção de uma união confiável traria melhores usos clínicos deste material (Everson *et al.*, 2012; Hallmann *et al.*, 2016).

Alguns tipos de tratamentos de superfície foram propostos para melhorar a adesão da zircônia como: silicatização triboquímica (Melo *et al.*, 2015), uso de primers contendo MDP (Ozcan e Bernasconi, 2015), glazeamento ou vitrificação (Bottino *et al.*, 2014; Cotes *et al.*, 2014), deposição de nanopartículas de sílica (Oliveira-Ogliari *et al.*, 2015).

A zircônia é um óxido metálico que se apresenta em três fases cristalográficas de acordo com a temperatura. Da temperatura ambiente, até 1170°C, sua forma é monoclinica (*m*). Desta temperatura, até 2370°C, se apresenta na forma tetragonal (*t*). Acima dessa, até o derretimento, cúbica (*c*). O resfriamento da Y-TZP à temperatura ambiente produz um aumento de volume na ordem de 3%-4% como resultado da transformação de fases $T \rightarrow M$. Este fato pode gerar um estresse de expansão gerando trincas que se propagam em sua estrutura (Sulaiman *et al.*, 2017). A estabilização da Y-TZP é alcançada pelo acréscimo de pequenas quantidades de Y_2O_3 . Em estudos anteriores, foi observado que o tamanho do grão, a quantidade de ítria e sua distribuição é importante no aumento da resistência da Y-TZP (Smirnov *et al.*, 2015).

Os procedimentos de jateamento podem provocar a transformação de fase $T \rightarrow M$, o que pode ser prejudicial para a durabilidade desta cerâmica. Além disso, foram observados efeitos deletérios deste tratamento de superfície na resistência da

Y-TZP devido ao surgimento de micro trincas, o que pode levar à fraturas catastróficas mecânica de cerâmicas Y-TZP, em função do desenvolvimento de micro trincas o que pode provocar fraturas catastróficas das restaurações (Ozcan e Bernasconi, 2015). Assim, a utilização de outros métodos de tratamento de superfície para este tipo de cerâmica tem sido sugerida. A modificação da superfície da cerâmica Y-TZP via vitrificação consiste na aplicação de um fino filme de glaze de porcelana de baixa-fusão que pode ser seletivamente condicionado, de forma similar ao mecanismo de adesão das cerâmicas feldspáticas (Vanderlei *et al.*, 2014).

O envelhecimento ou degradação em baixa temperatura (DBT) consiste na transformação da fase tetragonal (FT) para monoclinica (FM) induzida pela fadiga em baixas temperaturas no ambiente úmido da cavidade oral. Este fenômeno pode ser explicado pela ação da água que quebra a molécula de zircônia (ZrO_2) formando hidróxido de zircônio ou pela quebra da molécula de ítria (Y_2O_3), formando o hidróxido de ítrio. Embora seja lento em temperaturas orais, este mecanismo pode diminuir as propriedades mecânicas da Y-TZP pelo aumento da rugosidade superficial, perda de grãos e surgimento de microfissuras. Essa degradação é acelerada com repetidas aplicações de cargas no ambiente oral (mastigação) que podem ser simuladas por meio da ciclagem mecânica (Mota *et al.*, 2016).

As restaurações monolíticas de zircônia produzidas por meio do CAD/CAM surgem como uma excelente alternativa clínica, uma vez que estruturas em Y-TZP recobertas com cerâmica feldspática podem apresentar falhas, como o lascamento do material de cobertura (Johansson *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015; Stawarczyk *et al.*, 2016). Até o momento, estudos *in vivo* e laboratoriais sobre propriedades mecânicas (ensaios monotônicos e sob fadiga) e susceptibilidade à degradação (diferentes métodos de envelhecimento) vêm demonstrando resultados promissores para materiais à base de Y-TZP. As coroas totais monolíticas surgiram com o objetivo de se eliminar tal problema (Kim e Kim, 2014; Tong *et al.*, 2016).

Salienta-se que até o presente momento, nenhum estudo avaliou a influência do tratamento de superfície e da aplicação de pigmentação extrínseca em cerâmicas translúcidas de zircônia sobre a resistência mecânica do material submetido ao estresse por fadiga mecânica. Desta maneira, o objetivo geral do presente estudo foi avaliar a influência do tratamento de superfície e do líquido de pigmentação na resistência a flexão de uma cerâmica Y-TZP após ser submetida ao envelhecimento

hidrotérmico e a fadiga mecânica. As hipóteses testadas são: (1) - a pigmentação extrínseca não altera a resistência e a rugosidade superficial do material; (2) tratamento de superfície não altera a resistência e a rugosidade superficial do material (3) – a pigmentação extrínseca e o tratamento de superfície não promovem transformações de fase (T→M).

2 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo é avaliar a influência do tratamento de superfície e da pintura extrínseca na resistência à flexão biaxial de cerâmica de zircônia translúcida.

Desta forma, frente aos objetivos deste estudo, as hipóteses são:

1. A pigmentação extrínseca não altera a resistência e a rugosidade superficial do material;
2. Tratamento de superfície não altera a resistência e a rugosidade superficial do material
3. Pigmentação extrínseca e o tratamento de superfície não promovem transformações de fase (T→M).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material utilizado

Os materiais utilizados neste estudo, bem como suas respectivas marcas comerciais, fabricantes e lotes estão apresentados na tabela abaixo (Tabela 1).

Marca Comercial	Tipo de material	Fabricante	Lote
InCoris TZI 40/19	Cerâmica Y-TZP	Sirona	2015326815; 2015417321; 2015286550
Vita Akzent	Glaze Pó/Líquido	Vita Zahnfabrik	A0764
Rocatec Soft	Sílica revestida	3M ESPE	1511007637
Condac Porcelana	Ácido Fluorídrico a 10%	FGM	310316
In Coris TZI Coloring Liquid	Pintura extrínseca	Sirona	91026

Tabela 1: Nomes comerciais, tipos de material, fabricantes e lotes dos produtos utilizados nos experimentos.

3.2 Obtenção das amostras

Blocos de zircônia (InCoris TZI – Sirona – EUA) foram cortados em cortadeira de precisão (IsoMet® 1000 Precision Saw, Buehler, Lake Buff – IL, EUA), com disco de corte diamantado Extec High Concentration (Extec, Enfield – CT, EUA) gerando cento e trinta e seis pastilhas cerâmicas com dimensões padrões de 20x15,5x1,8 mm. As amostras de cerâmica Y-TZP pré-sinterizados foram lixadas e arredondadas com lixas d'água de granulação #180 sob irrigação em politriz EcoMet® 250 Grinder Polisher (Buehler, Lake Buff – IL, EUA). Para isso foi utilizado um gabarito metálico com 15mm de diâmetro. Os dois lados das amostras foram regularizados manualmente com lixas d'água de granulação #180 e #600 e receberam acabamento com lixas d'água de granulação #1200 (Norton Saint-Gobain, São Paulo, Brasil). Após esses procedimentos, as dimensões das amostras foram 15x1,6mm.



Figura 1 - Blocos InCoris TZI

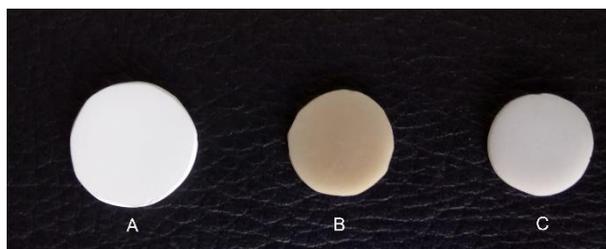


Figura 2 – (A) Pastilha pré-sinterizada; (B) Sinterizada e pigmentada; (C) Sinterizada sem pigmentação

Previamente à sinterização as amostras foram lavadas em banho ultrassônico (Lavadora Ultrassônica Cristófoli – Paraná – Brasil) em álcool isopropílico durante oito minutos. Metade das amostras (n=60) recebeu pigmentação extrínseca (P). Para isso, foi utilizado o InCoris TZI *Coloring Liquid* A3,5 (Sirona – EUA) pela técnica de imersão, por 5 minutos, conforme orientações do fabricante. Metade das amostras (n=60) não foram pigmentadas (S). As amostras foram sinterizadas em forno Zyrcomat T (Vita Zahnfabrick – Alemanha) sob temperatura de 1510°C durante 120 minutos. Incluindo o tempo de aquecimento e de resfriamento, o processo de sinterização durou oito horas. As dimensões finais dos discos foram 12x1,2 mm.



Figura 3 - Espessura da pastilha



Figura 4 - Diâmetro da pastilha

As amostras foram separadas primeiramente em dois grandes grupos (n=60) de acordo com o critério de se receberam ou não pintura extrínseca. Posteriormente, cada grande grupo foi dividido de acordo com o tipo de tratamento de superfície a que foram submetidos: controle; jateamento com o sistema Rocatec®; glazeamento; glazeamento e condicionamento com ácido fluorídrico a 10% (n=15). Adicionalmente, duas amostras foram incluídas em cada subgrupo do grupo que não recebeu pintura extrínseca para fins de análises qualitativas complementares, não sendo, por isso, submetidas à ciclagem mecânica.

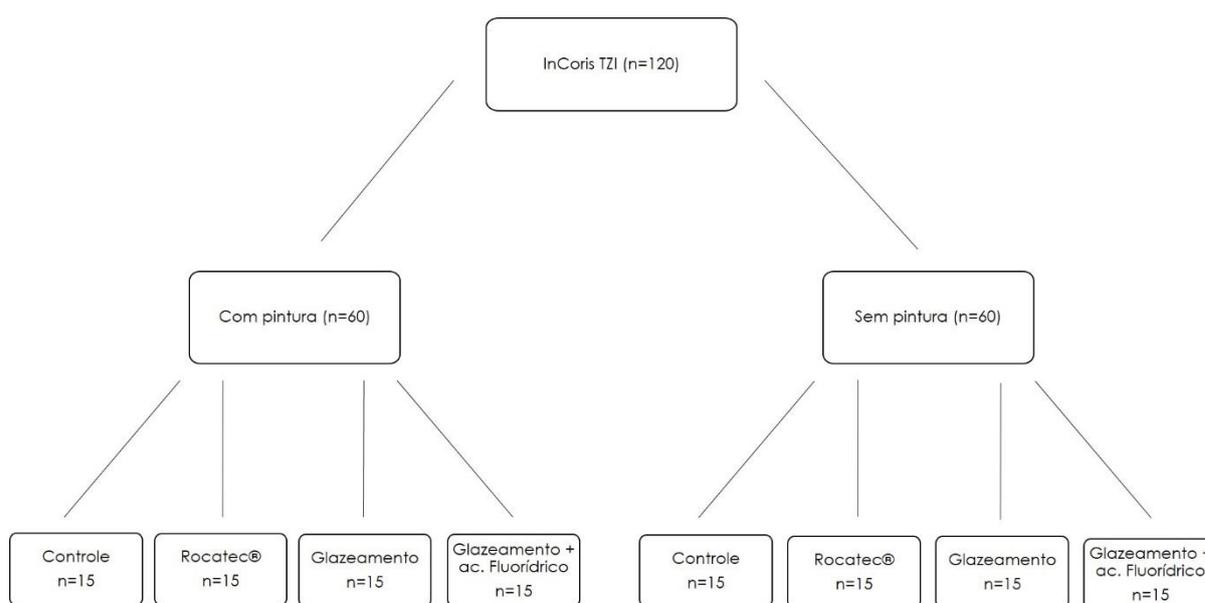


Figura 5: Separação dos grupos

3.3 Separação dos grupos

3.3.1 Grupo submetido a pintura (P)

Metade das amostras (n=60) recebeu pintura, simulando a pigmentação extrínseca de caracterização cromática. Para isso, foi utilizado o InCoris TZI *Coloring Liquid A3,5* usando a técnica de imersão, por 5 minutos, conforme orientações do fabricante. Uma das faces será submetida a condicionamento de superfície. O procedimento de pintura é realizado antes da sinterização. Após este procedimento, foram aleatoriamente divididos em 4 subgrupos. Os subgrupos contidos neste grupo têm sua nomenclatura iniciada pela letra P (Figura 6).



Figura 6 - Amostra sendo pigmentada

3.3.2 Grupo não submetido a pintura (S)

Metade das amostras (n=60) não recebeu pintura na face externa. Posteriormente, foram aleatoriamente divididos em 4 subgrupos. Os subgrupos contidos neste grupo têm sua nomenclatura iniciada pela letra S.

3.3.3 Subgrupo Controle (C)

As amostras, de ambos os grandes grupos, foram sinterizadas e posteriormente ficaram armazenadas individualmente a seco e em temperatura ambiente até serem submetidas às análises complementares e ao ensaio de resistência a fadiga mecânica. Este grupo não recebeu nenhum tratamento de superfície.

3.3.4 Subgrupo Rocatec® (R)

As amostras, em ambos os grandes grupos, foram submetidas à tratamento de superfície por meio do Rocatec® - procedimento conhecido como silicatização - após a sinterização. Uma das faces recebeu jateamento com partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) revestidas por sílica de $30\mu m$ (Rocatec Soft, 3M ESPE, St. Paul, Minnesota, EUA), por 15 segundos, utilizando um aparelho específico (Dento-Prep™, RØNVIG A/S). A distância entre a superfície da cerâmica e a ponta do aparelho foi padronizada em 10mm e a inclinação de 90° . A pressão exercida foi de 2.8 bar.

3.3.5 Subgrupo Glaze (G)

As amostras, em ambos os grandes grupos, receberam aplicação de glaze pó/líquido (Vita Akzent, Vita Zahnfabrik - Alemanha), manipulado na proporção de 0,2g de pó para 8 gotas de líquido, com auxílio de um pincel descartável (TechNew, Rio de Janeiro - Brasil). Em seguida, as amostras foram levadas ao forno Vita Vacumat 6000 MP (Vita Zahnfabrik - Alemanha) para o processo de queima do glaze, seguindo as orientações do fabricante.

3.3.6 Subgrupo Glaze + Ácido Fluorídrico (GF)

As amostras, em ambos os grandes grupos, receberam aplicação de glaze pó/líquido (Vita Akzent, Vita Zahnfabrik - Alemanha), manipulado na proporção de 0,2g de pó para 8 gotas de líquido, com auxílio de um pincel descartável (TechNew, Rio de Janeiro - Brasil) em uma das faces. Em seguida, as amostras foram levadas ao forno Vita Vacumat 6000 MP (Vita Zahnfabrik - Alemanha) para o processo de queima do glaze, seguindo as orientações do fabricante.

Após a queima do glaze, os espécimes foram submetidos a condicionamento ácido com ácido fluorídrico a 10% (Condac Porcelana 10% - FGM – Brasil) por 60 segundos na face onde o glaze foi aplicado. Foram, então, copiosamente lavados com jato de spray de ar e água pelo mesmo tempo.

3.4 Ensaio

3.4.1 Fadiga mecânica

As amostras foram submetidas à ensaio de ciclagem mecânica em máquina simuladora de fadiga mecânica (ERIOS, Modelo: ER-11000, São Paulo – SP, Brasil). Esta máquina apresenta dez células de ciclagem, o que permite ciclar dez amostras

simultaneamente, sob as mesmas condições. Cada espécime foi submetido a um milhões e duzentos mil ciclos ($1,2 \times 10^6$), com carga constante de 200 N e frequência de 3.8 Hz. A carga foi aplicada no centro das amostras (identificada por uma marcação realizada com caneta de retroprojeter) por um pistão de aço inoxidável com ponta arredondada e com raio de curvatura de 1,5 mm. A face onde a carga foi aplicada foi a oposta à que recebeu os tratamentos de superfície, simulando desta forma, a condição de aplicação das forças oclusais. Durante toda a ciclagem as amostras ficaram imersas em água a 37°, sendo a temperatura controlada por um termostato contido no próprio equipamento. Para a fixação das amostras no equipamento foi utilizado um dispositivo metálico medindo 41,5 mm de diâmetro por 25 mm de altura sendo que em sua face superior possui três esferas de diâmetro 3,2 mm fixadas equidistantes 10 mm entre seus centros, de acordo com a norma ISO 6872 (Figuras 7 e 8).

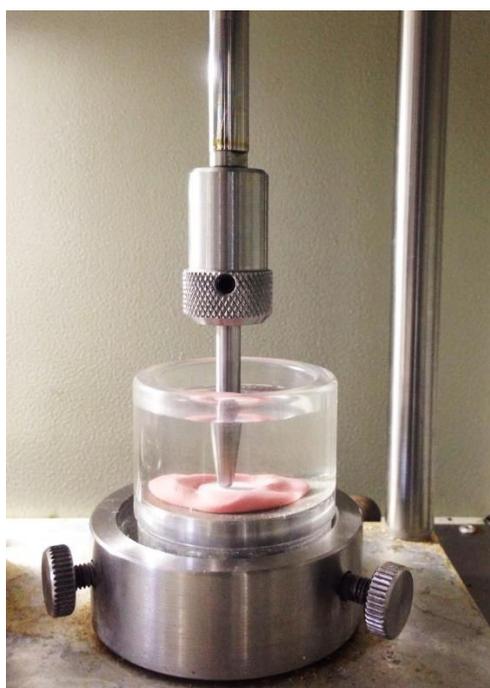


Figura 7 - Amostra em posição



Figura 8 - ERIOS, Modelo: ER-11000 - Simulador de fadiga

3.4.2 Ensaio de resistência à flexão biaxial

Cento e vinte amostras foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão biaxial em máquina de ensaio universal (EMIC, DL-1000, São José dos Campos/SP, Brasil) a uma velocidade de 1 mm/min e célula de carga de 1.000 Kg até o momento da fratura catastrófica da amostra. Para realização do ensaio de flexão biaxial, foi utilizado um dispositivo metálico medindo 41,5 mm de diâmetro por 25 mm de altura sendo que em sua face superior possui três esferas de diâmetro 3,2 mm fixadas equidistantes 10 mm entre seus centros, de acordo com a norma ISO 6872. Este dispositivo foi encaixado em um recipiente metálico cujo diâmetro mede 42 mm e a altura 31 mm, o qual foi preenchido com água para que a amostra permaneça imersa em água durante o ensaio. Após o posicionamento da amostra no dispositivo, uma ponta de tungstênio de base plana (ISO 6872, $\varnothing=1,6$ mm) fixada à célula de carga, exerce uma carga crescente no centro da face oposta à tratada (área de compressão), até o momento da fratura catastrófica (Figura 9).

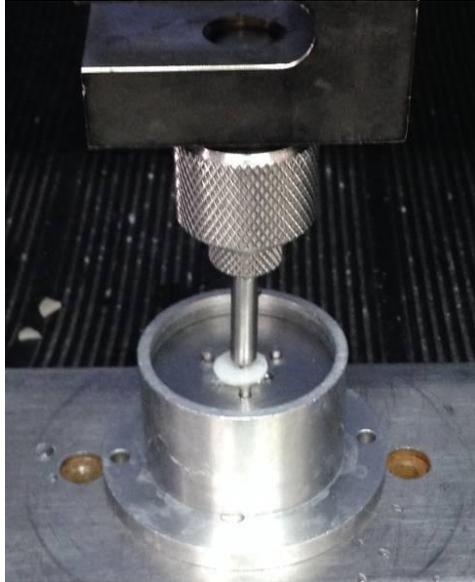


Figura 9 - Amostra em posição

De acordo com a ISO 6872, os dados obtidos (N) após a fratura das amostras foram submetidos às equações 4, 5 e 6 para o cálculo da resistência à flexão (MPa).

$$\text{Equação 4: } S = -0.2387 \frac{P(X-Y)}{d^2}$$

Onde:

S = Força máxima de tensão, em Mega Pascal

P = Total de carga necessária para causar a fratura, em Newton

d = Espessura da amostra na origem da fratura, em milímetros

Os valores de X e Y foram determinados utilizando as seguintes fórmulas:

$$\text{Equação 5: } X = (1 + \nu) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\left(\frac{1-\nu^2}{2} \right) \left(\frac{r_2}{r_3} \right) \right]$$

$$\text{Equação 6: } Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2$$

Onde:

ν = Razão de Poisson

r1 = Raio do círculo do suporte, em milímetros

r2 = Raio da área da carga, em milímetros

r3 = Raio da amostra, em milímetros

3.5 Análises complementares

Para caracterização superficial e cristalográfica, foram realizadas análises complementares em duas amostras de cada grupo. As amostras analisadas não foram submetidas à ciclagem mecânica.

3.5.1 Perfilometria

As amostras foram utilizadas com o objetivo de se avaliar a morfologia de superfície. O perfilômetro óptico digital (Wyko, Modelo NT 1100, Veeco, Tucson, EUA) foi conectado a um PC com software de imagem (Vision 32, Veeco, EUA) para realização de micrografias de superfície (análise qualitativa da geometria tridimensional - 3D) e mensuração da rugosidade superficial (Figura 10).

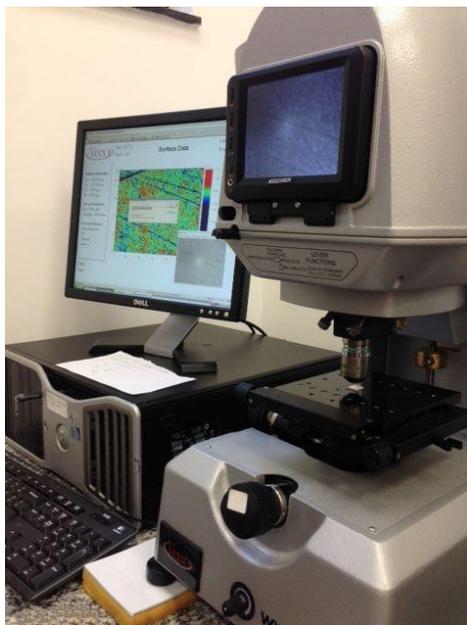


Figura 10 – Perfilômetro óptico digital (LAS-INPE)

3.5.2 Análise em Difração de Raios X (DRX)

Por meio da difratometria de Raio X, é possível se determinar as possíveis transformações de fase da zircônia induzida pelo condicionamento de superfície (Modelo X'pert Powder, Panalytikal, Holanda) (Figura 11).

Para realizar esta análise, as amostras foram limpas com acetona 60% e posicionada em um dispositivo metálico (porta amostra), com a superfície tratada voltada para cima, a qual foi em seguida fixado no compartimento de leitura do difratômetro. A análise por difratometria de Raios X consistiu na irradiação da

superfície da cerâmica (profundidade de aproximadamente 5,0 μm) com um feixe de Raios X, monocromático, de Cu-K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) filtrado com níquel, a uma tensão de 45 kV e 40 mA, com varredura entre 25° e 80°, passo angular de 0,02° e tempo por passo de 10 s. Os raios são difratados pelos planos atômicos da amostra e captados por um sensor localizado no lado oposto da fonte de radiação. Cada fase cristalina, tetragonal ou monoclínica, apresenta um conjunto de picos característicos que a identifica. O aparecimento de picos no espectro de Raios X representam a ocorrência de interferência construtiva de feixes que foram difratados por planos diferentes, o que determinou a quantidade ou porcentagem de transformação de fase da amostra de Y-TZP.

Após obtenção dos dados, estes foram enviados para uma unidade computadorizada e os dados analisados por meio de gráficos, utilizando um programa computacional (Oring 7.0, Califórnia, EUA).

A quantificação de fração volumétrica da fase monoclínica (FM) foi calculada utilizando o método descrito por Toraya et al. (1984), que utiliza as intensidades dos picos monoclínicos (-111)_M e (111)_M e do pico tetragonal (101)_T, conforme as equações (1) e (2):

$$\text{Equação 1: } Fm = \frac{1.311 \cdot X_m}{1 + 0.311 \cdot X_m}$$

$$\text{Equação 2: } Fm = \frac{(-111)_m + (111)_m}{(-111)_m + (111)_m + (101)_t}$$

Onde:

X_m = Fração monoclínica

$I_{m(-111)} \approx 31,2^\circ$ Intensidade do pico da ZrO₂ monoclínica

$I_{m(111)} \approx 30^\circ$ Intensidade do pico da ZrO₂ monoclínica

$I_{t(101)} \approx 28^\circ$ Intensidade do pico da ZrO₂ tetragonal

Foram realizadas duas mensurações em cada amostra para obtenção dos valores médios de FM.

A profundidade (μm) da zona de transformação (PZT) da zircônia (T > M) foi calculada utilizando o método descrito por Kosmac et al. (1981). De acordo com este método, a PZT pode ser calculada baseada na quantidade de FM, assumindo a condição de que, dentro da camada superficial transformada, todos os grãos de

zircônia tetragonal se transformaram em monoclinicos simetricamente, conforme equação 3.

$$\text{Equação 3: } PZT = \left(\frac{\text{sen } \theta}{2\mu} \right) \left[\ln \left(\frac{1}{1-FM} \right) \right]$$

Em que:

$\theta = 15^\circ$ é o ângulo de reflexão

$\mu = 0,0642$ é o coeficiente de absorção

FM é a fração volumétrica da fase monoclinica obtida a partir das equações 1 e 2.



Figura 11 - Difratorômetro de Raio-X (LAS-INPE)

3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram limpas com álcool 70% (Álcool Santa Cruz Ltda. – Guarulhos - São Paulo) com o auxílio de uma escova dental (Sorriso - Colgate Palmolive Comercial Ltda. – São Bernardo do Campo – São Paulo). Em seguida, foram lavadas em banhos ultrassônicos (Lavadora Ultrassônica Cristófoli - Paraná, Brasil) com álcool 70% (Álcool Santa Cruz Ltda. - Guarulhos- São Paulo) durante oito minutos, seguida de limpeza com acetona 60% (Acetona Mithaza – R.T.R. Volante – EPP. Taquaritinga – São Paulo) pelo mesmo tempo. As amostras foram secas sobre papel absorvente em temperatura ambiente e então, posicionadas em uma plataforma

de alumínio (*stub*) com o auxílio de uma fita condutora dupla face de carbono e em seguida foram metalizadas em metalizadora EMITECH SC7620, recebendo uma camada de 12 nm de liga de ouro. Por fim, foram colocadas em Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN (modelo MIRA 3 e VEGA 3) em alto vácuo e com auxílio de detector de elétrons secundários ETD, foi realizada a análise de superfície e quantificação do tamanho médio dos grãos, com aumento de 5.000x (Figura 12).



Figura 12 - Microscópio eletrônico de varredura

3.5.4 Espectrometria por energia dispersiva (EDS)

Para a análise dos elementos químicos presentes no material cerâmico foi utilizada a análise em Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDS). Esta técnica é baseada na análise das energias características de Raios X emitidos por cada elemento que compõem a amostra, como resultado da incidência de um feixe de elétrons na superfície desta amostra. O espectrômetro EDS trabalha acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado para as análises.

A espectroscopia por dispersão de energia foi realizada utilizando-se MEV TESCAN (modelo MIRA 3) e utilizando o sistema EDS da Bruker com *software* Spirit 1.0. As leituras de cada amostra foram realizadas a uma distância de trabalho de 12 mm e 20 kV de voltagem de aceleração. Não foi realizada aplicação de cobertura condutora nas amostras. Para cada área mensurada da amostra (1mm²) os principais elementos foram analisados com *real time* de 100 segundos.

3.6 Análises estatísticas

3.6.1 Análises qualitativas

Os valores numéricos obtidos por meio da perfilometria óptica foram submetidos ao teste de análise de variância (Anova), Kruskal-Wallis, Dunn e Tukey a fim de se comparar as diferenças entre as médias dos grupos. Para análise da influência da pigmentação sobre o tratamento de superfície foi utilizado o teste de Mann Whitney.

3.6.2 Análises quantitativas

Os valores numéricos obtidos a partir das amostras submetidas ao teste de resistência à flexão biaxial foram submetidos à análise estatística descritiva (média e desvio padrão) e inferencial, mediante o teste paramétrico de análise de variância (Anova), ao teste T-pareado e ao teste de comparações múltiplas de Tukey ($\alpha=0,05$).

A análise estatística foi realizada por meio dos programas computacionais: MINITAB (Minitab, version 17, 2013) e PRISM (versão 6.01, GraphPad, 2012). O nível de significância escolhido foi o valor convencional de 5%.

A estatística descritiva consistiu no cálculo de medidas de tendência central (média e mediana) e de dispersão (desvio padrão, coeficiente de variação e faixa interquartil). A estatística inferencial consistiu em análise de variâncias.

O nível de significância escolhido foi o valor convencional de 5%.

CRYSTALLOGRAPHIC, SUPERFICIAL AND FLEXURAL STRENGTH OF TRANSLUCENT Y-TZP CERAMIC AFTER SURFACE TREATMENTS

1. Introduction

One of the main concerns about zirconia monolithic crowns is their ability to resemble natural teeth features. If greater aesthetic is required, some alternatives such as the use of pigmentation liquids prior to sintering are recommend¹. The high crystalline content inherent of Y-TZP as well as grain size², density³ and crystalline structure⁴ result in less translucency than other ceramic materials. The use of Y-TZP with higher translucency is justified due to better aesthetics, especially in the case of monolithic crowns⁵.

Adhesion of resin-based cement to the restorative material is also an important issue for the long-term success of the restoration⁶. A crucial aspect about Y-TZP is its high crystalline content, becoming impossible for acids and silanes couplings agents to perform micro-retentions and chemical bonds. A reliable bonding would bring better clinical uses for Y-TZP^{7, 8}.

Some surfaces treatments have been proposed to improve zirconia adhesion such as: tribochemical silicatization⁹, use of primers containing MDP¹⁰, glazing or vitrification^{11, 12} and silica nanoparticles deposition¹³.

Blasting procedures can lead to $T \rightarrow M$ phase transformation, which may be detrimental to survival of this ceramic. Moreover, deleterious effects of this surface treatment on the mechanical strength of Y-TZP were observed, due to the development of micro cracks, which can lead to catastrophic fractures¹⁰. Thus, the use of other surface treatment methods has been suggested. The surface modification of the Y-TZP by vitrification consists in the application of a thin film of low-fusing porcelain glaze that can be selectively conditioned, similar to the adhesion mechanism of the feldspathic ceramics¹⁴.

To our knowledge, no published studies evaluated the influence of the surface treatment and the application of extrinsic pigmentation on translucent Y-TZP. Thus, the general objective of the present study was to evaluate the influence of the surface treatment and the pigmentation liquid on the flexural strength of a Y-TZP ceramic after aging by means of mechanical fatigue. The hypotheses tested are: (1) the extrinsic

pigmentation does not affect the resistance and surface roughness; (2) surface treatment does not affect the strength and surface roughness of the material (3) - extrinsic pigmentation and surface treatment do not promote phase transformations.

2. Materials and methods

2.1 Specimen preparation

Disk-shaped zirconia (InCoris TZI, Sirona, USA) were sectioned with a diamond disc (Extec, Enfield, CT) in a cutting machine (Isomet® 1000 Precision Saw, Buehler, Lake Bluff, IL) under water irrigation. 120 specimens were obtained at dimensions suggested by ISO 6872 ($\varnothing=15$ mm; thickness: 1.6 mm). They were polished with #180, #600 and #1200 grit silicon carbide papers for 5 min each under water-cooling and ultrasonically cleaned in isopropyl alcohol for 8 min. The specimens were sintered in a Zyrcomat T furnace (Vita Zahnfabrick, Germany) at a temperature of 1510° C for 120 minutes. The final dimensions of the disks were 12x1,2 mm (ISO 6872).

Half of the samples (n = 60) received extrinsic pigmentation (InCoris TZI Coloring Liquid A3,5, Sirona, USA) (P) by immersion technique, for 5 minutes, according to the manufacturer's instructions. Half of the samples (n = 60) were left depigmented (N).

2.2 Surface treatment

The groups P (n = 60) and N (n = 60) were divided into four subgroups (n = 15) according to the surface treatment submitted:

- (C) Control: as sintered
- (R) Rocatec®: Sandblasted (one side) with 30 μ m silica-coated alumina (Rocatec Soft, 3M ESPE, St. Paul, Minnesota, USA) at 2.8 bar for 15 seconds using a specific apparatus (Dento-Prep™, RØNVIG A/S).
- (G) Glaze: Low-fusing porcelain glaze (powder/liquid) (Vita Akzent, Vita Zahnfabrik - Germany), manipulated in the proportion of 0.2g of powder to 8 drops of liquid were applied with a disposable brush (TechNew, Rio de Janeiro, Brazil) and then placed in Vita Vacumat 6000 MP (Vita Zahnfabrik - Germany) for the glaze firing process, following the manufacturer's instructions.

- (GA) Glaze + Hydrofluoric Acid: After receiving glaze application, as described above, they were treated with 10% hydrofluoric acid (Condac Porcelana 10%, FGM, Brazil) for 60 seconds on the glazed face.

2.3 Optical profilometer

Two specimens ($n = 2$) had their surface morphology evaluated. The digital optical profilometer (Wyko, Model NT 1100, Veeco, Tucson, USA) connected to a PC with image software (Vision 32, Veeco, USA) performed surface micrographs (qualitative analysis of 3D geometry) and measurement of surface roughness. The software used to obtain the images provides arithmetic mean (R_a) data, based on peaks and valleys present in the analyzed area. Red areas indicate peaks (greater roughness), blue areas represent valleys and green regions represent neutral zones.

2.4 X-ray diffraction analysis

In order to determine phase transformations (PT) induced by surface treatments, an X-ray diffraction analysis was performed (Model X'pert Powder, PANalytical, Almelo, The Netherlands) in two specimens of each group (Cu-K α , $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ m, 45 kV, 40 mA, 25–80°, 0.02° angular pitch, integration time: 25 s). Each crystalline phase presents a set of characteristic peaks.

2.5 Scanning electron microscopy (SEM)

The analyzes ($n=1$) were performed in a TESCAN scanning electron microscope (model MIRA 3 and VEGA 3) under high vacuum, for the surface analysis and average grain size quantification, with a 5.000 magnification.

2.6 Energy dispersive X-ray analysis

Morphological and chemical analysis was performed on one specimen from each group using SEM equipped with energy dispersive X-ray (EDX) device (Bruker, Spirit 1.0 software). The specimens were analyzed under SEM at high vacuum (20 kV, working distance: 12 mm) for 100 s.

2.7 Fatigue testing

The samples were submitted to mechanical cycling test in a mechanical fatigue simulating machine (ERIOS, Model: ER-11000, São Paulo, Brazil) for 1.2×10^6 cycles

(200 N load and 3.8 Hz). The load was applied in the center of the specimens by a stainless steel piston with a rounded tip and 1.5 mm curvature radius. The load was applied in the non-treated face.

2.8 Biaxial flexural strength test

The specimens were subjected to flexural loading (1mm/min, 100kgf load, in water) in a universal test machine (EMIC, DL-1000, São José dos Campos/SP, Brazil). A circular tungsten sphere (ISO 6872, $\varnothing = 1.6$ mm) attached to the load cell, perform an increasing load in the center of the non-treated face until the catastrophic failure.

2.9 Statistical analysis

The numerical values obtained through the optical profilometer were submitted to the analysis of variance (ANOVA), Kruskal-Wallis, Dunn and Tukey test in order to compare the differences between the means. For the analysis of the influence of pigmentation on the surface treatment, was used Mann Whitney test.

The numerical values obtained from the samples subjected to the biaxial flexural strength test were submitted to descriptive statistical analysis (mean and standard deviation) and inferential, using the analysis of variance (ANOVA), the T-paired test and the Tukey's multiple comparison test ($\alpha = 0.05$).

Statistical analysis was performed using computer programs: MINITAB (Minitab software, version 17, 2013, Minitab, State College, PA) .The level of significance was 5%.

3. Results

3.1 Optical Profilometer

The surface roughness data (mean peaks and valleys values) obtained from the optical profilometer analysis are described below:

	(N)				(P)			
	n	Mean (Ra) μm	Standard deviation	Coefficient of variation	n	Mean (Ra) μm	Standard deviation	Coefficient of variation
C	13	0,38 ^{Ba}	0,05	13,85%	4	0,51 ^{ABb}	0,05	11,07%
R	11	0,70 ^{Aa}	0,33	46,90%	4	0,47 ^{Aa}	0,02	6,16%
G	14	0,30 ^{Ba}	0,09	30,92%	4	1,33 ^{ABb}	0,28	21,40%
GA	14	0,41 ^{Ba}	0,09	22,02%	4	1,40 ^{Bb}	0,15	10,94%

Table 1 - Descriptive statistics. Different upper case letters represent differences in surface treatment. Different lowercase letters represent the influence of pigmentation on the surface treatment.

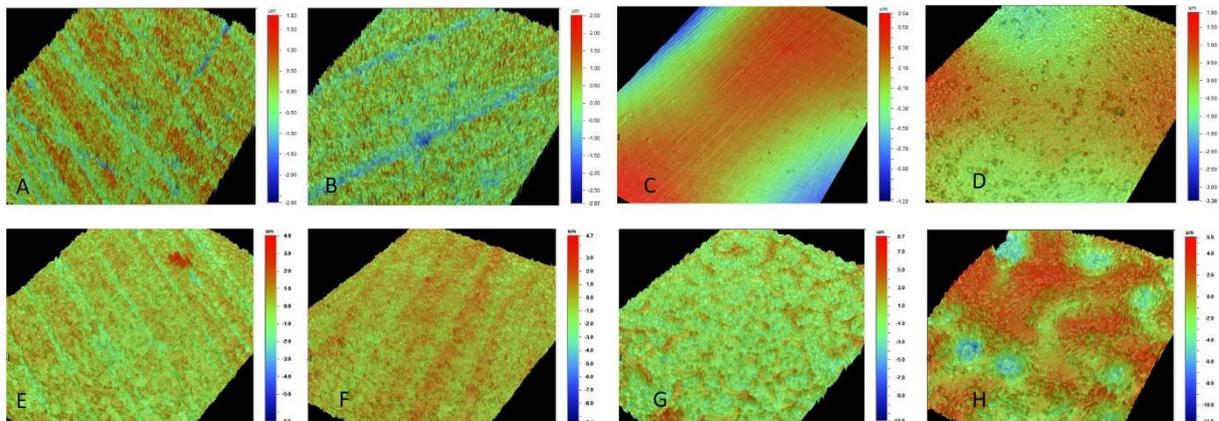


Figure 1 – Digital profilometer images: (A) NC; (B) NR; (C) NG; (D) NGA; (E) PC; (F) PR; (G) PG; (H) PGA. Note that in G and D images presented a rougher surface than C and H.

The surface treatment and the pigmentation can alter the surface roughness. In the group N ($p=0,001$) (Fig 1 – A to D), it is observed that the samples of the subgroup R has the highest surface roughness, differing statistically from the others. In the P group ($p=0,001$) (Fig. 1 – E to H), the subgroup GA ($p=0,001$) has the highest surface roughness, differing statistically from the subgroup R ($p=0,782$), which presents the lowest mean values of Ra . When analyzing the action of pigmentation into the same surface treatment it is verified that, except for the subgroup R, it acts increasing the average values of Ra .

3.2 XRD analysis

The subgroups NR and PR (Fig. 2 - B and F) show characteristic peaks of the tetragonal phases, which correspond to the tetragonal (101) T, and monoclinic (28° and 31.2°) crystallographic plane. These two peaks together correspond to the monoclinic (-101) M and (111) M crystallographic planes. In addition, the subgroup PR presents characteristic peaks of the cubic phase.

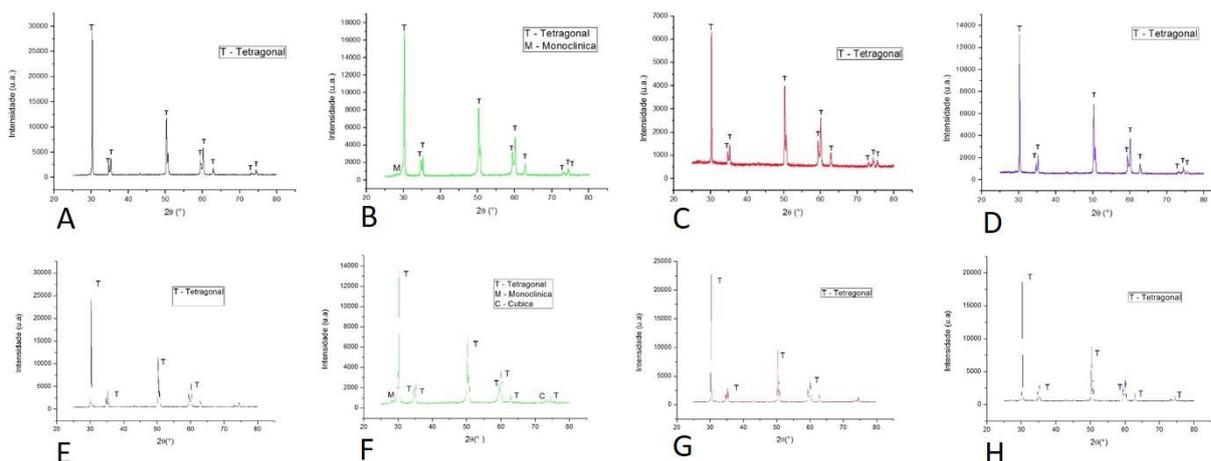


Figure 2 – X-Ray diffraction (XRD) graphs: (A) NC; (B) NR; (C) NG; (D) NGA; (E) PC; (F) PR; (G) PG; (H) PGA. Note that B graph presented the M peak; the graph F presented C and M peaks.

3.3 SEM analysis

In the SEM images of the NC and PC subgroups (Fig. 3 – A and E) it is possible to verify a homogeneous surface and the zirconia's grains, measuring 0.4 nm (NC) and 0.3 nm (PC) average. In the subgroup NR (Fig. 3 - B), a slight increase in the roughness is observed due to the action of the silica-coated particles sandblasted under pressure. However, such roughness is not apparent in the PR subgroup (Fig. 3 - F). The images of the NG and PG subgroups do not exhibit the zirconia grains, since they were covered by glaze (Fig. 3 – C and G). There is also a distinct aspect between these two groups, indicating that the pigmentation interferes in its appearance, generating a more rugged surface. In the NGA and PGA subgroups, it is possible to verify the partial degradation of the glaze layer (Fig. 3 – D and H), increasing its

roughness. However, acid action is unable to remove the entire glaze layer, so it is not possible to identify zirconia grains.

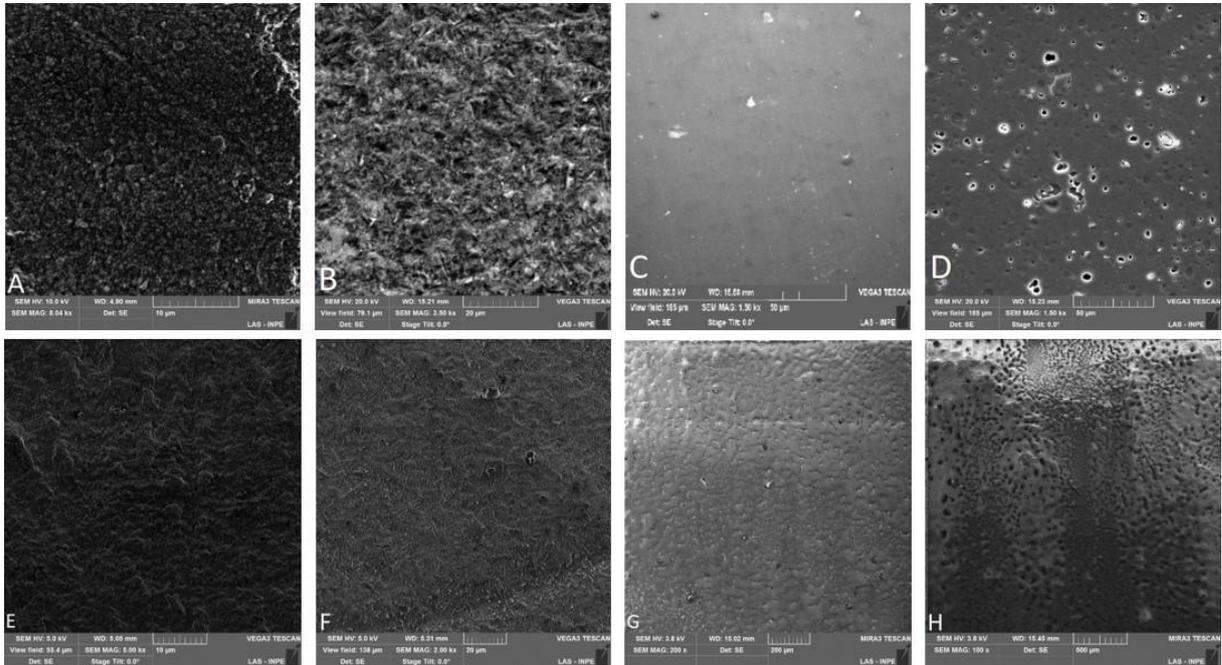


Figure 3 – Scanning electron microscopy (SEM) images (x5000): (A) NC; (B) NR; (C) NG; (D) NGA; (E) PC; (F) PR; (G) PG; (H) PGA. Note that A e E images presented irregular surfaces with distinct boundary grains with are not presented in B and F images due to blasting procedures altering surface patterns. Images C and G presented a glazed surface without grains and images D and H presented a deteriorated glaze surface.

3.4 EDX Analysis

EDX analysis indicated the presence (wt %) of zirconia element (Zr) in the subgroups SC (36,3), SR (23,8), PC (60,3) and PR (58,7). The oxygen (O) was present in all subgroups although, in the PC and PR subgroup underwent reduction reaction since the volume of O decreased considerably compared to their respective non-pigmented groups.

3.5 Biaxial flexural strength (BFS)

The results of the data analysis are described in the following table:

	(N)				(P)			
	n	Mean	Standard deviation	Coefficient of variation	n	Mean	Standard deviation	Coefficient of variation
C	15	560,2 ^{ABa}	68,76	12,28%	15	628,0 ^{Aa}	115,1	18,33%
R	15	642,8 ^{Aa}	112,1	17,44%	15	554,5 ^{Ab}	86,83	15,66%
G	15	566,7 ^{ABa}	83,41	14,72%	15	641,9 ^{Ab}	99,32	15,47%
GA	15	542,9 ^{Ba}	80,96	14,91%	15	605,2 ^{Aa}	109,2	18,04%

Table 2 - Descriptive statistics. Different upper case letters represent differences in relation to surface treatment. Different lowercase letters represent the influence of pigmentation on the surface treatment

In N group, the surface treatment had a statistically significant influence on biaxial flexural strength ($p = 0.014$), and the NR subgroup showed highest resistance (642.8 ± 112.1 MPa) and the NGA group, the lowest (542.9 ± 80.96 MPa). The same does not occur in P, where no statistically significant differences were observed ($p = 0.113$).

For the evaluation of the pigmentation influence on the same surface treatment the data were submitted to the T-paired test, revealing that the subgroups R ($p = 0.022$) and G ($p = 0.032$) were statistically different from the others. When the paint is applied, the resistance of the subgroup PR (554.5 ± 86.83 MPa) decreases while the subgroup PG (641.9 ± 99.32 MPa) has its strength increased, statistically differing from its respective non-pigmented subgroups.

4. Discussion

This study was undertaken to evaluate the influence of extrinsic pigmentation on surface roughness, biaxial flexural strength and phase transformation after surface treatments. The analysis of the images obtained by the SEM indicates that the group N presents slightly larger grains than group P. Larger grains can lead to increase the number of internal cavities, which is deleterious to the mechanical properties of the Y-TZP¹⁵. When the ceramic is sintered at temperatures above 1450° C for 1 h, it is reported that becomes more susceptible to LTD¹⁶. In addition, when the Y-TZP is

polished in pre-sintered stage it presents, after sintering, only t phase. If polishing occurs after sintering, larger amounts of m phase will be observed¹⁷. Since the polishing and sintering protocols performed in this study were identical, it can be stated that the pigmentation and surface treatments played an important role in these parameters.

Pigmentation liquid can be presented in either acidic or aqueous solutions. The acid solution usually contains 0.1% (wt %) of hydrochloric acid (HCl), a strong acid that promotes staining by means of an acid-basic reaction. While aqueous pigmentation liquids is acid-free and they act depositing metal cations in the Y-TZP's porosities¹⁵. The metal oxides presents in the pigmentation liquids interact with zirconia particles through crystallography and microstructural changes, which may influence the physical properties of zirconia material¹⁸.

There is no consensus in the literature about the influence of pigmentation liquids on Y-TZP flexural strength¹⁹. A study²⁰ evaluated the flexural strength and hardness of Y-TZP - pigmented and non-pigmented - and found no differences. It is noteworthy that the authors used different brands and protocols from those used in this study. In another study²¹, the authors evaluated the flexural strength using pigments containing cerium acetate, cerium hydrochloride and bismuth hydrochloride in different concentrations. Concluded that the resistance decreased with increasing concentrations for cerium-containing compounds. Monteiro *et.al*, performed a study that analyzed the influence of ageing and pigmentation on the flexural strength of translucent Y-TZP. The conclusion was that the ageing did not affect the flexural strength but the pigmentation did. Moreover, the shade of the pigmentation played an important role on as the coloring solutions used interacted with the material microstructure and affected his flexural strength²². In this study, only an aqueous liquid and pigmentation protocol were used. The differences found can be attributed in part to the differences in the composition of the zirconia blocks and the pigmentation liquids, as well as the technique chosen for the painting, which causes diverse crystallographic alterations.

The X-ray crystallographic analysis of the PR group showed the presence of the c phase, which according to Chevalier *et al.*, is detrimental to the resistance of Y-TZP. Cubic grains are enriched with *yttrium*, causing a depletion of yttria in the surrounding tetragonal grains. Preceding works have shown that transformation occurs by a

nucleation and growth mechanism²³. Transformation is thought to arise first for grains less stable than the average, propagating then to the neighbors due to large stresses and micro-cracks induced by the transformation. The cubic grains can therefore act as nucleation sites for the transformation²⁴.

The increase in the biaxial flexural strength verified in the PG group can be associated by the creation of a protective layer against corrosion once the tests are performed in aqueous environment²⁵. In addition, glaze has an ability to reduce many imperfections in the ceramic surface. During the cooling, it also generates a compressive layer, which can help to improve the resistance. This result differs from some others found in the literature. Papia *et.al*, in 2014, compared Y-TZP's resistance after several surface treatments, including the application of glaze to the cementation and blasting surface, however, its study was carried out using larger particles (100 μm) and different treatment protocols²⁶. Pozzobon JL *et.al*, compared the Y-TZP resistance after the application of glaze and several conditioning times and concluded when treated by the vitrification technique, resistance decreased regardless of conditioning time²⁷. It should be noted that in none of these studies the specimens were pigmented. In this study, was found that after acid etching, BFS decreased. This fact is due to the removal of the superficial layer of glaze, generating a defective area where it favors the stress concentration. This fact is corroborated by another study²⁵.

Despite these apparently contradictory results, there is no other study in the literature that correlates the presence/absence of pigmentation and surface treatment with biaxial flexural strength, especially in translucent zirconia ceramics. Further studies altering pressure parameters, particles size, glaze layers and condition time will be needed to reach a definitive conclusion.

5. Conclusion

From this study, the following could be concluded:

1. Extrinsic pigmentation lower flexural strength of the sandblasted group but not its roughness.
2. Extrinsic pigmentation led to the *M and C* phase occurrence in sandblasted samples while only *M* was found in non-pigmented sandblasted specimens.

REFERENCES

1. Sedda M, Vichi A, Carrabba M, Capperucci A, Louca C, Ferrari M. Influence of coloring procedure on flexural resistance of zirconia blocks. *J Prosthet Dent.* 2015;114(1):98-102.
2. Stawarczyk B, Ozcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hammerlet CH. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clin Oral Investig.* 2013;17(1):269-74.
3. Kim MJ, Ahn JS, Kim JH, Kim HY, Kim WC. Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. *The journal of advanced prosthodontics.* 2013;5(2):161-6.
4. Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater.* 2014;30(10):1195-203.
5. Carrabba M, Keeling AJ, Aziz A, Vichi A, Fabian Fonzar R, Wood D, et al. Translucent zirconia in the ceramic scenario for monolithic restorations: A flexural strength and translucency comparison test. *Journal of Dentistry.* 2017;60:70-6.
6. Cura C, Ozcan M, Isik G, Saracoglu A. Comparison of alternative adhesive cementation concepts for zirconia ceramic: glaze layer vs zirconia primer. *J Adhes Dent.* 2012;14(1):75-82.
7. Everson P, Addison O, Palin WM, Burke FJ. Improved bonding of zirconia substructures to resin using a "glaze-on" technique. *J Dent.* 2012;40(4):347-51.
8. Hallmann L, Ulmer P, Wille S, Polonskyi O, Kobel S, Trottenberg T, et al. Effect of surface treatments on the properties and morphological change of dental zirconia. *J Prosthet Dent.* 2016;115(3):341-9.
9. Melo RM, Souza RO, Dursun E, Monteiro EB, Valandro LF, Bottino MA. Surface Treatments of Zirconia to Enhance Bonding Durability. *Oper Dent.* 2015;40(6):636-43.
10. Ozcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *J Adhes Dent.* 2015;17(1):7-26.
11. Bottino MA, Bergoli C, Lima EG, Marocho SM, Souza RO, Valandro LF. Bonding of Y-TZP to dentin: effects of Y-TZP surface conditioning, resin cement type, and aging. *Oper Dent.* 2014;39(3):291-300.
12. Cotes C, Arata A, Melo RM, Bottino MA, Machado JP, Souza RO. Effects of aging procedures on the topographic surface, structural stability, and mechanical strength of a ZrO₂-based dental ceramic. *Dent Mater.* 2014;30(12):e396-404.
13. Oliveira-Ogliari A, Collares FM, Feitosa VP, Sauro S, Ogliari FA, Moraes RR. Methacrylate bonding to zirconia by in situ silica nanoparticle surface deposition. *Dent Mater.* 2015;31(1):68-76.
14. Vanderlei A, Bottino MA, Valandro LF. Evaluation of resin bond strength to yttria-stabilized tetragonal zirconia and framework marginal fit: comparison of different surface conditionings. *Oper Dent.* 2014;39(1):50-63.
15. Nam J, Park M. Effects of aqueous and acid-based coloring liquids on the hardness of zirconia restorations. *J Prosthet Dent.* 2017;117(5):662-8.
16. Mota YA, Cotes C, Carvalho RF, Machado JP, Leite FP, Souza RO, et al. Monoclinic phase transformation and mechanical durability of zirconia ceramic after fatigue and autoclave aging. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2016.
17. Hjerpe J, Närhi TO, Vallittu PK, Lassila LVJ. Surface roughness and the flexural and bend strength of zirconia after different surface treatments. *J Prosthet Dent.* 2016;116:577-83.

18. Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Shahramian K, Lassila L. Effect of different treatments on the flexural strength of fully versus partially stabilized monolithic zirconia. *J Prosthet Dent*. 2017.
19. Druck CC, Pozzobon JL, Callegari GL, Dorneles LS, Valandro LF. Adhesion to Y-TZP ceramic: study of silica nanofilm coating on the surface of Y-TZP. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2015;103(1):143-50.
20. Pittayachawan P, McDonald A, Petrie A, Knowles JC. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava Y-TZP dental ceramic. *Dent Mater*. 2007;23(8):1018-29.
21. Shah K, Holloway JA, Denry IL. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2008;87B(2):329-37.
22. Monteiro KN, Correia YP, Genova LA, Cesar PF. Effect of shade and ageing on strength of translucent Y-TZP. *Dental Mater*. 2016;32:e9-e10.
23. Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. *J Am Ceram Soc*. 1999;82(8):2150-54.
24. Chevalier J, Deville S, Munch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*. 2004;25(24):5539-45.
25. Amaral M, Cesar PF, Bottino MA, Lohbauer U, Valandro LF. Fatigue behavior of Y-TZP ceramic after surface treatments. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2016;57:149-56.
26. Papia E, Jimbo R, Chrcanovic BR, Andersson M, Vult von Steyern P. Surface structure and mechanical properties of impaction-modified Y-TZP. *Dent Mater*. 2014;30(8):808-16.
27. Pozzobon JL, Pereira GKR, Wandscher VF, Dorneles LS, Valandro LF. Mechanical behavior of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramic after different zirconia surface treatments. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2017;77:828-35.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises deste estudo *in vitro* mostram que a pigmentação extrínseca, fundamental para a confecção de restaurações em Y-TZP estéticas, e os tratamentos de superfície empregados, ideais para uma maior força de união, afetam a resistência do material. Variações na metodologia, como alteração do tamanho das partículas jateadas, tipo e quantidade de aplicações de glaze e tempos de condicionamento serão fundamentais para se obter conclusões definitivas.

REFERÊNCIAS

BOTTINO, M. A. et al. Bonding of Y-TZP to dentin: effects of Y-TZP surface conditioning, resin cement type, and aging. **Oper Dent**, v. 39, n. 3, p. 291-300, May-Jun 2014.

CARRABBA, M. et al. Translucent zirconia in the ceramic scenario for monolithic restorations: A flexural strength and translucency comparison test. **Journal of Dentistry**, v. 60, p. 70-76, 2017.

COTES, C. et al. Effects of aging procedures on the topographic surface, structural stability, and mechanical strength of a ZrO₂-based dental ceramic. **Dent Mater**, v. 30, n. 12, p. e396-404, Dec 2014.

CURA, C. et al. Comparison of alternative adhesive cementation concepts for zirconia ceramic: glaze layer vs zirconia primer. **J Adhes Dent**, v. 14, n. 1, p. 75-82, Feb 2012.

EVERSON, P. et al. Improved bonding of zirconia substructures to resin using a "glaze-on" technique. **J Dent**, v. 40, n. 4, p. 347-51, Apr 2012.

HALLMANN, L. et al. Effect of surface treatments on the properties and morphological change of dental zirconia. **J Prosthet Dent**, v. 115, n. 3, p. 341-9, Mar 2016.

JOHANSSON, C. et al. Fracture strength of monolithic all-ceramic crowns made of high translucent yttrium oxide-stabilized zirconium dioxide compared to porcelain-veneered crowns and lithium disilicate crowns. **Acta Odontol Scand**, v. 72, n. 2, p. 145-53, Feb 2014.

KIM, H. K.; KIM, S. H. Effect of the number of coloring liquid applications on the optical properties of monolithic zirconia. **Dent Mater**, v. 30, n. 9, p. e229-37, Sep 2014.

MELO, R. M. et al. Surface Treatments of Zirconia to Enhance Bonding Durability. **Oper Dent**, v. 40, n. 6, p. 636-43, Nov-Dec 2015.

MOTA, Y. A. et al. Monoclinic phase transformation and mechanical durability of zirconia ceramic after fatigue and autoclave aging. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, Jun 17 2016.

OLIVEIRA-OGLIARI, A. et al. Methacrylate bonding to zirconia by in situ silica nanoparticle surface deposition. **Dent Mater**, v. 31, n. 1, p. 68-76, Jan 2015.

OZCAN, M.; BERNASCONI, M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. **J Adhes Dent**, v. 17, n. 1, p. 7-26, Feb 2015.

SEDDA, M. et al. Influence of coloring procedure on flexural resistance of zirconia blocks. **J Prosthet Dent**, v. 114, n. 1, p. 98-102, Jul 2015.

SMIRNOV, A. et al. Microstructure, mechanical properties and low temperature degradation resistance of 2Y-TZP ceramic materials derived from nanopowders prepared by laser vaporization. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 9, p. 2685-2691, 2015.

STAWARCZYK, B. et al. Comparison of four monolithic zirconia materials with conventional ones: Contrast ratio, grain size, four-point flexural strength and two-body wear. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 59, p. 128-38, Jun 2016.

SULAIMAN, T. A. et al. Effect of different treatments on the flexural strength of fully versus partially stabilized monolithic zirconia. **J Prosthet Dent**, Jan 31 2017.

SUN, T. et al. Load-bearing capacity and the recommended thickness of dental monolithic zirconia single crowns. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 35, p. 93-101, Jul 2014.

TONG, H. et al. Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their high-translucency, high-strength and high-surface area. **Ceram Int**, v. 42, n. 1 Pt B, p. 1077-1085, Jan 1 2016.

VANDERLEI, A.; BOTTINO, M. A.; VALANDRO, L. F. Evaluation of resin bond strength to yttria-stabilized tetragonal zirconia and framework marginal fit: comparison of different surface conditionings. **Oper Dent**, v. 39, n. 1, p. 50-63, Jan-Feb 2014.

ZHANG, F. et al. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. **Acta Biomater**, v. 16, p. 215-22, Apr 2015.

APÊNDICE A – Artigo

CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA, SUPERFICIAL E DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAxIAL DE CERÂMICA Y-TZP TRANSLÚCIDA COM E SEM PIGMENTAÇÃO EXTRÍNSECA SUBMETIDA A TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE

1. INTRODUÇÃO

Uma preocupação recorrente acerca de restaurações monolíticas de zircônia diz respeito à sua capacidade de mimetizar as características da dentição natural. Em casos de maior necessidade estética, algumas alternativas são recomendadas como o uso de líquidos de pigmentação prévio à sinterização (Sedda *et al.*, 2015). O alto conteúdo cristalino característico da Y-TZP, assim como tamanho do grão (Stawarczyk *et al.*, 2013), densidade (Kim *et al.*, 2013) e estrutura cristalina (Zhang, 2014) resultam em menor translucidez em relação a outros materiais cerâmicos. O uso de Y-TZP com maior translucidez se justifica devido a melhor estética, sobretudo no caso de coroas monolíticas (Carrabba *et al.*, 2017).

A adesão do cimento resinoso ao material restaurador também é um fator importante para o sucesso à longo prazo da restauração (Cura *et al.*, 2012). Um ponto crucial a respeito da Y-TZP é seu alto conteúdo cristalino, impossibilitando a ação de ácidos e silanos propícios a gerar micro retenções e uniões químicas. A obtenção de uma união confiável traria melhores usos clínicos deste material (Everson *et al.*, 2012; Hallmann *et al.*, 2016).

Alguns tipos de tratamentos de superfície foram propostos para melhorar a adesão da zircônia como: silicatização triboquímica (Melo *et al.*, 2015), uso de primers contendo MDP (Ozcan e Bernasconi, 2015), glazeamento ou vitrificação (Bottino *et al.*, 2014; Cotes *et al.*, 2014), deposição de nanopartículas de sílica (Oliveira-Ogliari *et al.*, 2015).

Os procedimentos de jateamento podem provocar a transformação de fase $T \rightarrow M$, o que pode ser prejudicial para a durabilidade desta cerâmica. Além disso, foram observados efeitos deletérios deste tratamento de superfície na resistência da Y-TZP devido ao surgimento de micro trincas, o que pode levar à fraturas catastróficas mecânica de cerâmicas Y-TZP, em função do desenvolvimento de micro trincas o que pode provocar fraturas catastróficas das restaurações (Ozcan e Bernasconi, 2015).

Assim, a utilização de outros métodos de tratamento de superfície para este tipo de cerâmica tem sido sugerida. A modificação da superfície da cerâmica Y-TZP via vitrificação consiste na aplicação de um fino filme de glaze de porcelana de baixa-fusão que pode ser seletivamente condicionado, de forma similar ao mecanismo de adesão das cerâmicas feldspáticas (Vanderlei *et al.*, 2014).

Salienta-se que até o presente momento, nenhum estudo avaliou a influência do tratamento de superfície e da aplicação de pigmentação extrínseca em cerâmicas translúcidas de zircônia sobre a resistência mecânica do material submetido ao estresse por fadiga mecânica. Desta maneira, o objetivo geral do presente estudo foi avaliar a influência do tratamento de superfície e do líquido de pigmentação na resistência a flexão de uma cerâmica Y-TZP após ser submetida ao envelhecimento hidrotérmico e a fadiga mecânica. As hipóteses testadas são: (1) - a pigmentação extrínseca não altera a resistência e a rugosidade superficial do material; (2) tratamento de superfície não altera a resistência e a rugosidade superficial do material (3) – a pigmentação extrínseca e o tratamento de superfície não promovem transformações de fase (T→M).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das amostras

Blocos de zircônia (InCoris TZI – Sirona – EUA) foram cortados em cortadeira de precisão (IsoMet® 1000 Precision Saw, Buehler, Lake Buff – IL, EUA), com disco de corte diamantado Extec High Concentration (Extec, Enfield – CT, EUA) sob irrigação de água. As amostras de Y-TZP pré-sinterizados foram lixadas e arredondadas com lixas d'água de granulação #180, #600 e #1200 (Norton Saint-Gobain, São Paulo, Brasil) sob irrigação em politriz EcoMet® 250 Grinder Polisher (Buehler, Lake Buff – IL, EUA). Foram, então, lavadas em banho ultrassônico (Lavadora Ultrassônica Cristófoli – Paraná – Brasil) em álcool isopropílico durante oito minutos e sinterizadas em forno Zyrcomat T (Vita Zahnfabrick – Alemanha) sob temperatura de 1510°C por 120 minutos. As dimensões finais dos discos foram de 12x1,2 mm (ISO 6872).

Metade das amostras (n=60) recebeu pigmentação extrínseca (P). Para isso, foi utilizado o InCoris TZI *Coloring Liquid A3,5* pela técnica de imersão, por 5 minutos,

conforme orientações do fabricante. Metade das amostras (n=60) não foram pigmentadas (S).

2.2 Tratamentos de superfície

Os grupos P (n=60) e S (n=60) foram divididos em quatro subgrupos (n=15) de acordo com o tratamento de superfície a que foram submetidas:

- (C) Controle: Não foram submetidas a tratamento de superfície;
- (R) Rocatec®: Uma das faces recebeu jateamento com partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) revestidas por sílica de $30\mu m$ (Rocatec Soft, 3M ESPE, St. Paul, Minnesota, EUA), por 15 segundos, utilizando um aparelho específico (Dento-Prep™, RØNVIG A/S). A distância entre a superfície da cerâmica e a ponta do aparelho foi padronizada em 10mm e a inclinação de 45° . A pressão exercida foi de 2.8 bar.
- (G) Glaze: Receberam aplicação de glaze pó/líquido (Vita Akzent, Vita Zahnfabrik - Alemanha), manipulado na proporção de 0,2g de pó para 8 gotas de líquido, com auxílio de um pincel descartável (TechNew, Rio de Janeiro - Brasil). Em seguida, as amostras foram levadas ao forno Vita Vacuumat 6000 MP (Vita Zahnfabrik - Alemanha) para o processo de queima do glaze, seguindo as orientações do fabricante.
- (GA) Glaze + Ácido Fluorídrico: Após receberem aplicação do glaze, como descrito acima, foram submetidos a condicionamento com ácido fluorídrico a 10% (Condac Porcelana 10% - FGM – Brasil) por 60 segundos na face tratada.

2.3 Análises qualitativas

2.3.1 Perfilometria óptica

Duas amostras (n=2) foram utilizadas com o objetivo de se avaliar a morfologia de superfície. O perfilômetro óptico digital (Wyko, Modelo NT 1100, Veeco – Tucson – EUA) conectado a um PC com software de imagem (Vision 32, Veeco – EUA) para realização de micrografias de superfície (análise qualitativa da geometria tridimensional - 3D) e mensuração da rugosidade superficial. O *software* utilizado para obtenção das imagens fornece dados de média aritmética (R_a), baseando-se em picos e vales presentes na área analisada. As áreas em vermelho indicam picos (maior rugosidade), as áreas em azul representam vales e as regiões em verde representam zonas neutras.

2.3.2 Análise em Difração de Raios X (DRX)

Para se determinar eventuais transformações de fase (TF) da zircônia induzida pelo condicionamento de superfície foi realizada análise em difrator de raio X (Modelo X'pert Powder, Panalytical, Holanda) que consistiu na irradiação da superfície da cerâmica (profundidade de aproximadamente 5,0 μm) com um feixe de Raios X, monocromático, de Cu-K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) filtrado com níquel, a uma tensão de 45 kV e 40 mA, com varredura entre 25° e 80°, passo angular de 0,02° e tempo por passo de 10 s. Cada fase cristalina apresenta um conjunto de picos característicos que a identifica.

2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN (modelo MIRA 3 e VEGA 3) em alto vácuo e com auxílio de detector de elétrons secundários ETD, para a análise de superfície e quantificação do tamanho médio dos grãos, com aumento de 5.000x.

2.3.4 Espectrometria por energia dispersiva (EDS)

Foi realizada a análise dos elementos químicos presentes no material cerâmico por meio da Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDS). O espectrômetro EDS trabalha acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando o sistema EDS da Bruker com *software* Spirit 1.0. As leituras de cada amostra foram realizadas a uma distância de trabalho de 12 mm e 20 kV de voltagem de aceleração. Não foi realizada aplicação de cobertura condutora nas amostras. Para cada área mensurada da amostra (1mm²) os principais elementos foram analisados com *real time* de 100 segundos.

2.4 Ensaios mecânicos

2.4.1 Fadiga mecânica

As amostras foram submetidas à ensaio de ciclagem mecânica em máquina simuladora de fadiga mecânica (ERIOS, Modelo: ER-11000, São Paulo – SP, Brasil) por 1,2x10⁶ ciclos com carga constante de 200 N e frequência de 3.8 Hz. A carga foi aplicada no centro das amostras por um pistão de aço inoxidável com ponta arredondada e com raio de curvatura de 1,5 mm. A face onde a carga foi aplicada foi a oposta à que recebeu os tratamentos de superfície.

2.4.2 Ensaio de resistência à flexão biaxial (RFB)

As amostras foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão biaxial em máquina de ensaio universal (EMIC, DL-1000, São José dos Campos/SP, Brasil). Uma ponta de tungstênio de base plana (ISO 6872, $\varnothing=1,6$ mm) fixada à célula de carga, exerce uma carga crescente no centro da face oposta à tratada (área de compressão), a uma velocidade de 1 mm/min e célula de carga de 1.000 Kg até o momento da fratura catastrófica.

2.5 Análises estatísticas

Os valores numéricos obtidos por meio da perfilometria óptica foram submetidos ao teste de análise de variância (Anova), Kruskal-Wallis, Dunn e Tukey a fim de se comparar as diferenças entre as médias dos grupos. Para análise da influência da pigmentação sobre o tratamento de superfície foi utilizado o teste de Mann Whitney.

Os valores numéricos obtidos a partir das amostras submetidas ao teste de resistência à flexão biaxial foram submetidos à análise estatística descritiva (média e desvio padrão) e inferencial, mediante o teste paramétrico de análise de variância (Anova), ao teste T-pareado e ao teste de comparações múltiplas de Tukey ($\alpha=0,05$).

3 RESULTADOS

3.1 Perfilometria

Os dados obtidos a partir do perfilômetro ótico estão descritos a seguir:

	(N)				(P)			
	n	Mean (Ra) μm	Standard deviation	Coefficient of variation	n	Mean (Ra) μm	Standard deviation	Coefficient of variation
C	13	0,38 ^{Ba}	0,05	13,85%	4	0,51 ^{ABb}	0,05	11,07%
R	11	0,70 ^{Aa}	0,33	46,90%	4	0,47 ^{Aa}	0,02	6,16%
G	14	0,30 ^{Ba}	0,09	30,92%	4	1,33 ^{ABb}	0,28	21,40%
GA	14	0,41 ^{Ba}	0,09	22,02%	4	1,40 ^{Bb}	0,15	10,94%

Tabela 1 - Estatística descritiva. Letras maiúsculas diferentes representam diferenças em relação ao tratamento de superfície. Letras minúsculas diferentes representam a influência da pigmentação sobre o tratamento de superfície

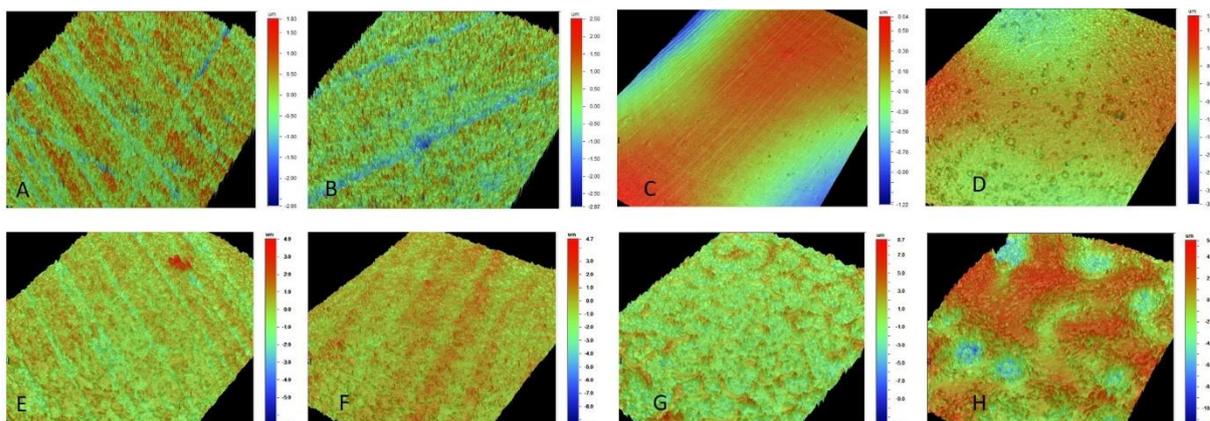


Figura 1 - Micrografias do perfilômetro ótico. (A) SC; (B) SR; (C) SG; (D) SGA; (E) PC; (F) PR; (G) PG; (H) PGA. A superfície em C e G se mostra menos rugosa que em D e H.

A análise dos dados permite afirmar que, tanto o tratamento de superfície quanto a pigmentação, podem alterar a rugosidade superficial. No grupo S ($p=0,001$) (Fig. 1 – A a D), observa-se que as amostras do subgrupo R apresentam-se com maior rugosidade superficial, diferindo-se estatisticamente dos demais. No grupo P ($0,001$) (Fig. 1 – E a H), o subgrupo GA ($p=0,001$) apresenta a maior rugosidade superficial, diferindo-se estatisticamente do subgrupo R ($p=0,782$), que apresenta os menores valores médios de R_a . Quando se analisa a ação da pigmentação sobre o mesmo tratamento de superfície verifica-se que, exceto pelo subgrupo R, ela age aumentando os valores médios da R_a .

3.2 Análise em Difração de Raios X (DRX)

Os subgrupos SR e PR (Fig. 2 – B e F) mostram picos característicos das fases tetragonais, que correspondem ao plano cristalográfico tetragonal $(101)_T$, e monoclinica $(28^\circ$ e $31,2^\circ)$. Esses dois picos juntos correspondem aos planos cristalográficos monoclinicos $(-101)_M$ e $(111)_M$. Além disso, o subgrupo PR apresenta picos característicos da fase cúbica (Fig. 2 – F).

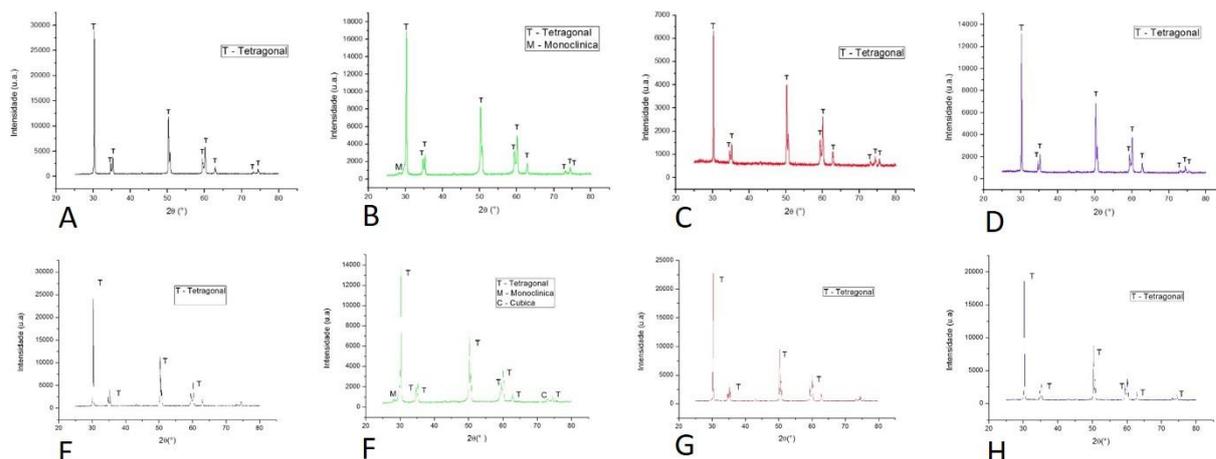


Figura 2 – Difractogramas: (A) SC; (B) SR; (C) SG; (D) SGA; (E) PC; (F) PR; (G) PG; (H) PGA. Observe-se que em B apresenta picos da fase M; o gráfico F mostra picos M e C.

3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas imagens de MEV dos subgrupos SC e PC (Fig. 3 – A e E) é possível verificar uma superfície homogênea, sendo verificado a presença dos grãos de zircônia, medindo em média 0,4 μm no grupo SC e, em média, 0,3 μm no grupo PC. No subgrupo SR (Fig. 3 – B) observa-se discreto aumento da rugosidade superficial, em virtude da ação das partículas de sílica jateadas sob pressão. Contudo, tal rugosidade não está aparente no subgrupo PR (Fig. 3 – F). As imagens dos subgrupos SG e PG não exibem os grãos de zircônia, uma vez que estes foram recobertos pelo glaze (Fig. 3 – C e G). Observa-se, também um aspecto distinto entre esses dois grupos, indicando que a pigmentação interfere em sua superfície, gerando uma maior rugosidade. Nos subgrupos SGF e SGA, é possível se verificar a degradação parcial da camada do glaze (Fig. 3 – D e H), aumentando sua rugosidade. Contudo, ação do

ácido é incapaz de remover toda a camada de glaze, não sendo possível, por isso, identificar grãos de zircônia.

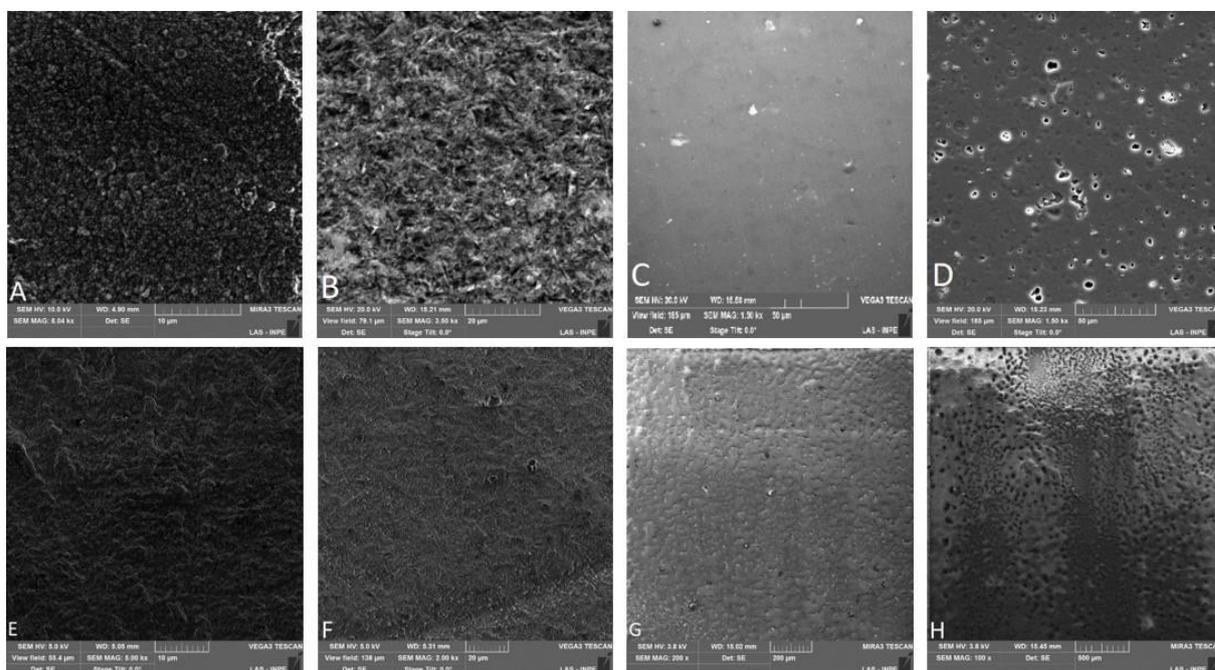


Figura 3 – Imagens do MEV (x5000). (A) SC; (B) SR; (C) SG; (D) SGA; (E) PC; (F) PR; (G) PG; (H) PGA. Observa-se em A e E superfície irregular com presença dos grãos de zircônia, o que não ocorre em B e F devido a alterações provocadas pelo jateamento. Imagens C e G mostram a superfície glazeada não sendo possível a identificação dos grãos; D e H mostram a camada de glaze parcialmente removida pelo condicionamento.

3.4 Espectrometria por energia dispersiva (EDS)

A análise do EDS indica a presença (%peso) do elemento químico zircônia (Zr) nos subgrupos SC (36,3), SR (23,8), PC (60,3) e PR (58,7). O elemento oxigênio (O) também está presente nesses subgrupos, entretanto em PC e PR, observa-se reação de redução uma vez que o volume de O diminui consideravelmente em comparação a seu respectivo grupo não-pigmentado.

3.5 Resistência à flexão biaxial (RFB)

Os resultados da análise dos dados estão descritos na tabela a seguir.

	Sem pintura (S)				Com pintura (P)			
	N	Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação	N	Média	Desvio padrão	Coefficiente de variação
C	15	560,2 ^{ABa}	68,76	12,28%	15	628,0 ^{Aa}	115,1	18,33%
R	15	642,8 ^{Aa}	112,1	17,44%	15	554,5 ^{Ab}	86,83	15,66%
G	15	566,7 ^{ABa}	83,41	14,72%	15	641,9 ^{Ab}	99,32	15,47%
GA	15	542,9 ^{Ba}	80,96	14,91%	15	605,2 ^{Aa}	109,2	18,04%

Tabela 2 - Estatística descritiva. Letras maiúsculas diferentes representam diferenças em relação ao tratamento de superfície. Letras minúsculas diferentes representam a influência da pigmentação sobre o tratamento de superfície

A análise dos dados permite afirmar que, no grupo, o tratamento de superfície influenciou de maneira estatisticamente significativa a resistência à flexão biaxial ($p=0,014$), sendo que o subgrupo SR apresentou maior resistência ($642,8 \pm 112,1$ Mpa) e o grupo SGA, a menor ($542,9 \pm 80,96$ Mpa). O mesmo não ocorre em P, onde não foi observado diferenças estatisticamente significantes ($p=0,113$).

Para a avaliação da influência da pintura sobre o mesmo tratamento de superfície os dados foram submetidos ao teste T-pareado, revelando que os subgrupos R ($p=0,022$) e G ($p=0,032$) se mostraram estatisticamente diferentes dos demais. Quando a pintura é aplicada, a resistência do subgrupo PR ($554,5 \pm 86,83$ Mpa) diminui, enquanto o subgrupo PG ($641,9 \pm 99,32$ Mpa) tem sua resistência aumentada, diferindo estatisticamente de seus respectivos subgrupos não pigmentados. Desta forma, as hipóteses 1 e 2 foram parcialmente rejeitas.

4 DISCUSSÃO

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da pigmentação extrínseca na rugosidade superficial e resistência flexural quando se empregam novos métodos de tratamento de superfície afim de se obter maiores forças de união. As análises das imagens obtidas pelo MEV apontam para o fato de que o grupo S apresenta grãos ligeiramente maiores em relação ao grupo P. Grãos maiores podem levar a um aumento no número de cavidades internas, o que é deletério às propriedades mecânicas da Y-TZP (Nam e Park, 2017). Quando a cerâmica é sinterizada em temperaturas acima de 1450° C por 1 h, é relatado que o material se torna mais

susceptível à DBT (Mota *et al.*, 2016; Nam e Park, 2017). Além disso, quando a Y-TZP é polida em estágio pré-sinterizado, apresenta, após sinterização, somente fase *t*. Se o polimento ocorre após a sinterização, maiores quantidades da fase *m* serão observadas (Hjerppe *et al.*, 2016). Uma vez que os protocolos de polimento e sinterização realizados neste estudo foram idênticos em ambos os grupos, pode-se afirmar que a pigmentação e os tratamentos de superfície empregados desempenharam papel importante na alteração desses parâmetros.

Os líquidos de pigmentação podem ser ácidos e aquosos. O primeiro normalmente contém 0.1% em peso de ácido clorídrico (HCl), um ácido forte que promove coloração por meio de uma reação ácido-básica. Por outro lado, líquidos de pigmentação aquosos não possuem componentes ácidos e pigmentam por meio da deposição de cátions metálicos nas porosidades da Y-TZP (Nam e Park, 2017). Os óxidos metálicos presentes nos líquidos interagem com os grãos da zircônia por meio de alterações cristalográficas e micro estruturais, o que pode influenciar as propriedades físicas do material (Sulaiman *et al.*, 2017).

Não há consenso na literatura acerca da influência dos líquidos de pigmentação na RFB da Y-TZP (Druck *et al.*, 2015). Um estudo (Pittayachawan *et al.*, 2007) avaliou a resistência flexural e dureza de Y-TZP - pigmentada e não pigmentada - e não encontrou diferenças. Destaca-se o fato de os autores utilizarem marca comercial e protocolo de ensaios distintos dos utilizados neste estudo. Em um outro estudo (Shah *et al.*, 2008), os autores avaliaram alterações na resistência à flexão em Y-TZP pigmentada com acetato de cério, cloridrato de cério e cloridrato de bismuto em diversas concentrações. Concluiu que a resistência diminuiu com o aumento das concentrações para compostos contendo cério. Monteiro *et al.*, realizaram um estudo que analisou a influência do envelhecimento e pigmentação na resistência à flexão de Y-TZP translúcidas. Concluíram que o envelhecimento não afeta a resistência à flexão, mas a pigmentação, sim (Monteiro *et al.*, 2016). Neste estudo, foi utilizado somente um líquido aquoso e protocolo de pigmentação. As diferenças encontradas podem ser, em parte, atribuídas às diferenças de composição dos blocos de zircônia e dos líquidos de pigmentação, além da técnica escolhida para a pintura, o que provocam alterações cristalográficas diversas.

A análise cristalográfica via DRX do grupo PR mostrou a presença da fase cúbica, o que segundo Chevalier *et al.*, em 2004, é prejudicial à resistência da Y-TZP. A presença desta fase faz com que a ítria apresente uma concentração maior ao redor

dos grãos desta fase, diminuindo, desta forma, sua presença em grãos tetragonais adjacentes aos cúbicos (Chevalier *et al.*, 1999). A transformação de fases ocorre pelo desprendimento de grãos induzido por diversos fatores, sendo que, a presença de grãos em fase cúbica, é um deles (Chevalier *et al.*, 2004).

O aumento da resistência à flexão biaxial verificada no grupo PG se deve ao fato de o glaze criar uma camada protetora contra a corrosão uma vez que os testes são realizados em meio aquoso (Amaral *et al.*, 2016). Além disso, o glaze apresenta uma capacidade de reduzir eventuais incorreções na superfície cerâmica. Durante o resfriamento, ele gera, ainda, uma camada compressiva, o que pode ajudar a melhorar a resistência. Este resultado difere de alguns trabalhos encontrados na literatura. Papia *et al.*, em 2014, comparou a resistência da Y-TZP após diversos tratamentos de superfície, incluindo a aplicação de glaze na superfície de cimentação e jateamento, entretanto, seu estudo foi realizado com o uso de partículas maiores (100 μm) do que as utilizadas neste, e utilizou diferentes protocolos de tratamento (Papia *et al.*, 2014). Pozzobon J.L. *et al.*, em 2017, comparou a resistência da Y-TZP após a aplicação de glaze e condicionamento por tempos variados e concluiu que, quando tratada pela técnica da vitrificação, ocorreu diminuição da resistência, independentemente do tempo de condicionamento (Pozzobon *et al.*, 2017). Salienta-se que em nenhum desses estudos foi realizada a pigmentação das amostras. Neste estudo, verificou-se que após o condicionamento ácido, a RFB diminuiu. Este fato se deve à remoção da camada superficial do glaze, gerando uma área defeituosa onde favorece a concentração de estresse. Este fato é corroborado por outro estudo (Amaral *et al.*, 2016).

Apesar desses resultados aparentemente contraditórios, não há na literatura outro estudo que correlacione a presença/ausência de pigmentação e tratamento de superfície com a resistência à flexão biaxial, sobretudo em cerâmicas de zircônia translúcidas. Novos estudos serão necessários para se chegar a uma conclusão definitiva.

5 CONCLUSÃO

A partir deste estudo é possível concluir:

1. A pigmentação extrínseca diminui a resistência a flexão biaxial no grupo jateado, mas não sua altera sua rugosidade.
2. Pigmentação extrínseca leva a transformação de fases $T \rightarrow M$ e $T \rightarrow C$ nas amostras pigmentada que foram jateadas. Nas amostras não-pigmentadas e jateadas ocorreu a transformação $T \rightarrow M$ somente.

REFERÊNCIAS

AMARAL, M. et al. Fatigue behavior of Y-TZP ceramic after surface treatments. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 57, p. 149-56, Apr 2016.

BOTTINO, M. A. et al. Bonding of Y-TZP to dentin: effects of Y-TZP surface conditioning, resin cement type, and aging. **Oper Dent**, v. 39, n. 3, p. 291-300, May-Jun 2014.

CARRABBA, M. et al. Translucent zirconia in the ceramic scenario for monolithic restorations: A flexural strength and translucency comparison test. **Journal of Dentistry**, v. 60, p. 70-76, 2017.

CHEVALIER, J.; CALES, B.; DROUIN, J. M. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 8, p. 2150-54, 1999.

CHEVALIER, J. et al. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. **Biomaterials**, v. 25, n. 24, p. 5539-45, Nov 2004.

COTES, C. et al. Effects of aging procedures on the topographic surface, structural stability, and mechanical strength of a ZrO₂-based dental ceramic. **Dent Mater**, v. 30, n. 12, p. e396-404, Dec 2014.

CURA, C. et al. Comparison of alternative adhesive cementation concepts for zirconia ceramic: glaze layer vs zirconia primer. **J Adhes Dent**, v. 14, n. 1, p. 75-82, Feb 2012.

DRUCK, C. C. et al. Adhesion to Y-TZP ceramic: study of silica nanofilm coating on the surface of Y-TZP. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v. 103, n. 1, p. 143-50, Jan 2015.

EVERSON, P. et al. Improved bonding of zirconia substructures to resin using a "glaze-on" technique. **J Dent**, v. 40, n. 4, p. 347-51, Apr 2012.

HALLMANN, L. et al. Effect of surface treatments on the properties and morphological change of dental zirconia. **J Prosthet Dent**, v. 115, n. 3, p. 341-9, Mar 2016.

HJERPPE, J. et al. Surface roughness and the flexural and bend strength of zirconia after different surface treatments. **J Prosthet Dent**, v. 116, p. 577-583, 2016.

KIM, M. J. et al. Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. **J Adv Prosthodont**, v. 5, n. 2, p. 161-6, May 2013.

MELO, R. M. et al. Surface Treatments of Zirconia to Enhance Bonding Durability. **Oper Dent**, v. 40, n. 6, p. 636-43, Nov-Dec 2015.

MONTEIRO, K. N. et al. Effect of shade and ageing on strength of translucent Y-TZP. **Dental Mater**, v. 32, p. e9-e10, 2016.

MOTA, Y. A. et al. Monoclinic phase transformation and mechanical durability of zirconia ceramic after fatigue and autoclave aging. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, Jun 17 2016.

NAM, J.; PARK, M. Effects of aqueous and acid-based coloring liquids on the hardness of zirconia restorations. **J Prosthet Dent**, v. 117, n. 5, p. 662-668, 2017.

OLIVEIRA-OGLIARI, A. et al. Methacrylate bonding to zirconia by in situ silica nanoparticle surface deposition. **Dent Mater**, v. 31, n. 1, p. 68-76, Jan 2015.

OZCAN, M.; BERNASCONI, M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. **J Adhes Dent**, v. 17, n. 1, p. 7-26, Feb 2015.

PAPIA, E. et al. Surface structure and mechanical properties of impaction-modified Y-TZP. **Dent Mater**, v. 30, n. 8, p. 808-16, Aug 2014.

PITTAYACHAWAN, P. et al. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava Y-TZP dental ceramic. **Dent Mater**, v. 23, n. 8, p. 1018-29, Aug 2007.

POZZOBON, J. L. et al. Mechanical behavior of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramic after different zirconia surface treatments. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, v. 77, p. 828-835, Aug 01 2017.

SEDDA, M. et al. Influence of coloring procedure on flexural resistance of zirconia blocks. **J Prosthet Dent**, v. 114, n. 1, p. 98-102, Jul 2015.

SHAH, K.; HOLLOWAY, J. A.; DENRY, I. L. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 87B, n. 2, p. 329-337, 2008.

STAWARCZYK, B. et al. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. **Clin Oral Investig**, v. 17, n. 1, p. 269-74, Jan 2013.

SULAIMAN, T. A. et al. Effect of different treatments on the flexural strength of fully versus partially stabilized monolithic zirconia. **J Prosthet Dent**, Jan 31 2017.

VANDERLEI, A.; BOTTINO, M. A.; VALANDRO, L. F. Evaluation of resin bond strength to yttria-stabilized tetragonal zirconia and framework marginal fit: comparison of different surface conditionings. **Oper Dent**, v. 39, n. 1, p. 50-63, Jan-Feb 2014.

ZHANG, Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. **Dent Mater**, v. 30, n. 10, p. 1195-203, Oct 2014.