



A zircônia na Odontologia Restauradora

Zirconia in Restorative Dentistry

Rafael Andreiulo

Doutorando em Odontologia (Dentística) pela Uerj
Professor do Curso de Especialização em Prótese Dentária da UVA

Silvia Alencar Gonçalves

Doutoranda em Odontologia (Dentística) pela Uerj
Professora do Curso de Especialização em Dentística da UFRJ

Katia Regina H. Cervantes Dias

Coordenadora do Doutorado em Odontologia (Dentística) da Uerj
Professora Associada da UFRJ

RESUMO

A necessidade de melhores propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos levou à introdução da zircônia na Odontologia. A zircônia é um polimorfo bem conhecido que existe sob três formas: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c). O notável desempenho da zircônia, já explorado em diversas aplicações médicas e de engenharia, deve-se principalmente à transformação da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica ($T \rightarrow M$). O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão da literatura pertinente à zircônia visando um melhor entendimento de sua utilização na Odontologia, bem como descrever um caso clínico realizado com este material.

Palavras-chave: zircônia; cerâmicas dentais; 3Y-TZP.

ABSTRACT

The need for better mechanical properties in high stress areas in the mouth led to the introduction of zirconia in dentistry. Zirconia is a well known polymorph that exists under three forms: monoclinic (m), tetragonal (t) and cubic (c). The remarkable performance of zirconia, already explored in several medical and engineering applications, is mainly due to the tetragonal to monoclinic phase transformation. This work aims to review the literature concerning zirconia for a better understanding of its usefulness in Dentistry and illustrate it with a clinical case.

Keywords: zirconia; dental ceramics; 3Y-TZP.

Introdução

Há décadas as restaurações metalocerâmicas têm sido a escolha ideal para a fabricação de próteses fixas unitárias ou múltiplas, sobre dentes e implantes. Recentemente, novos sistemas cerâmicos foram desenvolvidos para desempenhar este papel devido à inerente desvantagem estética de uma subestrutura metálica. Entretanto, apesar do desenvolvimento de novos materiais e rotas de processamento, a cerâmica é um material frágil por natureza, e sua baixa resistência à fratura aliada à baixa resistência à flexão vem à tona quando se discute a possibilidade de confecção de próteses parciais fixas e abutments para implantes (5). Isto se torna ainda mais crítico na região posterior da boca, onde as forças mastigatórias são maiores.

A necessidade de melhores propriedades mecânicas em regiões sujeitas a maiores cargas mastigatórias levou à introdução da zircônia na Odontologia. A zircônia é um polimorfo bem conhecido que existe sob três formas: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c). O notável desempenho da zircônia, já explorado em diversas aplicações médicas e de engenharia, deve-se principalmente à transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica ($T \rightarrow M$). Esta transformação pode ser induzida por fatores termomecânicos, resultando num aumento de volume de cerca de 3-4%. Esse aumento de volume gera tensões compressivas superficiais ou na ponta de uma eventual trinca. Neste caso, para que a trinca se propague, ela deve superar a tensão compressiva que foi formada ao seu redor. Este mecanismo de tenacificação explica a elevada resistência à fratura da zircônia quando comparada a outras cerâmicas, permitindo a confecção de próteses parciais fixas posteriores e pilares protéticos para implantes, além de permitir uma substancial redução na espessura das subestruturas (13).

No entanto, na presença de água a zircônia fica sujeita ao fenômeno do envelhecimento, que, como consequências, apresenta degradação superficial, com aumento da rugosidade e geração de microtrincas, causando perda das propriedades mecânicas (8).

Este trabalho visa realizar uma revisão da literatura referente à zircônia, com foco em suas propriedades, mecanismos de tenacificação, envelhecimento, sistemas comerciais disponíveis, tratamentos de superfície e suas consequências.

Revisão de Literatura

• A Zircônia como um Biomaterial Cerâmico

O interesse na utilização da zircônia como biomaterial odontológico partiu de sua boa estabilidade química e dimensional, resistência mecânica, dureza e um módulo de Young da mesma magnitude do aço inoxidável (13, 17).

A zircônia apresenta três formas cristalográficas: monoclinica, tetragonal e cúbica dependendo da adição de componentes como cálcio (CaO), magnésio (MgO), ítria (Y_2O_3) ou céria (CeO_2). Estes componentes estabilizam a fase tetragonal metaestável a temperatura ambiente (14). A concentração do agente estabilizador ou dopante tem um papel determinante no desempenho do material sob fadiga. Quando adicionada uma grande quantidade (8-12%) de dopante, uma fase cúbica totalmente estabilizada pode ser produzida, o que inabilita a transformação de fase tetragonal-monoclinica, resultando num

pior desempenho. No entanto, ao adicionar quantidades menores (3-5% em peso), é produzida zircônia tetragonal parcialmente estabilizada. A zircônia tetragonal é estável em temperatura ambiente, porém, sob tensão, esta fase pode sofrer alteração para a fase monoclinica, com um aumento subsequente de cerca de 4,5% em volume. Este mecanismo, conhecido como “tenacificação por transformação”, é o principal responsável pelas superiores propriedades mecânicas da zircônia (2, 13, 17).

O processo de obtenção de zircônia parcialmente estabilizada mais utilizado e também o mais descrito na literatura é o 3Y-TZP. Policristais de zircônia tetragonal estabilizados por ítria (3 mol%) resultam em um material cerâmico de elevada tenacidade e dureza, usado em sistemas como o LAVA (3M ESPE, St. Paul, Minnesota, EUA), CERCON (Dentsply York, Pensylvania, EUA), Procera (Nobel Biocare, Gotemburgo, Suécia) e YZ Ceram (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha) (2).

O In-Ceram® Zircônia utiliza a céria como agente estabilizador da zircônia, porém pouco se sabe sobre a influência que a céria exerce sobre as propriedades da zircônia. É comprovado que o sistema Ce-ZrO₂ possui propriedades superiores aos sistemas que incorporam MgO e CaO e que parece não apresentar envelhecimento (2, 8).

O tamanho de grão também desempenha papel fundamental nas propriedades mecânicas do material. Um tamanho de grão crítico existe para se obter uma estrutura tetragonal metaestável a temperatura ambiente. O tamanho de grão deve ser inferior a 0,8 μm. Grãos maiores que 0,8 μm promovem a transformação de fase espontânea, ao passo que, quando a estrutura for formada por grãos extremamente finos (~0,2 μm), a transformação tetragonal-monoclínica pode ser inibida. Resumindo, apesar de o material ser o mesmo, a forma como este é processado influi diretamente em sua microestrutura e, consequentemente, em suas propriedades e desempenho. Percebe-se então a importância de se optar por sistemas cerâmicos respaldados em empresas sérias e em estudos científicos idôneos (2, 13).

• Mecanismos de Tenacificação da Zircônia

Na zircônia parcialmente estabilizada, a fase tetragonal é estável à temperatura ambiente, no entanto, sob um estado de tensão, poderá ocorrer a transformação tetragonal-monoclínica acompanhada do aumento de volume em cerca de 4,5% (3).

Foi observado que precipitados tetragonais metaestáveis finamente dispersos poderiam se transformar em fase monoclinica, pelo avanço de uma trinca no material. Desta forma, a região tensionada sofreria transformação de fase T-M e haveria expansão, comprimindo a trinca e se opondo à sua propagação. Um aumento na resistência também é obtido, já que a energia associada à propagação da trinca é dissipada na transformação de fase T-M e no sobrepujamento das forças compressivas geradas pela ex-

pansão volumétrica (3). Uma representação esquemática deste fenômeno é dada na figura 1.

Em resumo, a alteração dimensional consome energia da trinca e pode impedir sua propagação, num mecanismo chamado “tenacificação por transformação”. Aliado a isto, o aumento volumétrico gera estresses compressivos, que atuam como obstáculos a serem superados pelas forças de tração da trinca (5).

A habilidade de impedir a propagação de trincas pela adição de zircônia simula o efeito observado em dentes naturais. Os dentes humanos frequentemente apresentam microtrincas no esmalte que não se propagam através do dente como um todo. Estas trincas são bloqueadas pela peculiar interface da junção esmalte-dentina e pela microestrutura cristalina do esmalte (4).

Além da tenacificação por transformação, o aumento de volume da zircônia pode ser suficiente para exceder o limite elástico do material e, em consequência, dar origem a microtrincas. Estas microtrincas são inofensivas ao material e ainda ajudam a defletir eventuais trincas de maior volume. Quando uma trinca se depara com estas microtrincas, ela muda de direção, e perde energia (Figura 2) (4, 17). Desta forma, as microtrincas geradas pelo aumento de volume da célula de zircônia ajudam a tenacificar ainda mais o material.

Outra característica interessante da transformação de fases nas cerâmicas de zircônia é a formação de camadas compressivas na superfície. Isto é resultado da espontânea transformação de fase tetragonal-monoclínica das partículas de zircônia na superfície, ou perto dela, devido à ausência de compressão hidrostática. Na superfície, grãos tetragonais podem se transformar em monoclinicos através de tratamentos de superfície, que podem induzir tensões compressivas numa profundidade de alguns micrômetros (6, 17). Assim, a probabilidade de ocorrer falha por fadiga diminui neste ponto porque a tensão residual compressiva se opõe à tensão trativa aplicada sobre ela.

• Principais Sistemas Comerciais Disponíveis

A zircônia é um material que não pode ser usado facilmente sem uso da tecnologia CAD/CAM. Dentre os sistemas que utilizam a zircônia na Odontologia estão: Cercon® Zirconia (Dentsply, York, Pensylvania, EUA), IPS e.max® ZirCAD (Ivoclar Vivadent, Schaan, Lichtenstein), LAVA™ (3M™ ESPE, St. Paul, Minnesota, EUA), Procera® Zircônia (Nobel Biocare™, Gotemburgo, Suécia), YZ cubos para Cerec InLab® (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha), DCS Precifit (Popp Dental Laboratory, Greendale, Wisconsin, EUA) e In-Ceram BZ (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha).

Existem quatro diferentes abordagens para se trabalhar com a zircônia na Odontologia Restauradora por meio de tecnologia CAD/CAM. A mais usada é a partir de blocos cerâmicos parcialmente sinterizados que podem ser usinados



facilmente. Estes blocos são usinados 20-30% aumentados e posteriormente são sinterizados a aproximadamente 1500°C quando sofrem um encolhimento de 20-30% até atingirem densidade máxima (Figura 3). Cada bloco apresenta um código de barras que identifica sua densidade para o computador, de forma que a usinagem aumentada seja perfeitamente compensada pela contração do mesmo na etapa de sinterização. Os sistemas Cercon® Zirconia, IPS e.max® ZirCAD, YZ Ceram e LAVA™ utilizam esta técnica (4).

Uma segunda abordagem é a utilizada pelo sistema Procera®, onde a partir da imagem digitalizada do preparo, é confeccionado um troquélio do preparo 20-30% aumentado. Sobre este troquélio é prensado um pó cerâmico de zircônia que é parcialmente sinterizado para permitir sua usinagem e remoção do troquélio. Depois de removida, a subestrutura é sinterizada, contraindo 20-30%, para atingir sua densidade máxima (14).

O sistema DCS Precifit (Popp Dental Laboratory, Greendale, Wisconsin, EUA) utiliza blocos de zircônia já totalmente sinterizados. Logo, não há necessidade de sinterização adicional, não havendo encolhimento da peça pós-usinada. No entanto, a usinagem de uma subestrutura para coroa unitária leva cerca de 2 horas, contra apenas 15 minutos para os blocos parcialmente sinterizados. A necessidade de um maior número de brocas e equipamento mais robusto são pontos desfavoráveis (2, 4).

Por último, o sistema In-Ceram BZ (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha) utiliza blocos parcialmente sinterizados que são usinados sem aumento, uma vez que neste sistema os blocos não são sinterizados para atingir sua densidade máxima. Em vez disso, os blocos parcialmente sinterizados são usinados no formato desejado e, posteriormente, infiltrados por vidro de lantâncio. Uma das vantagens deste sistema é que não há encolhimento da peça por não haver a etapa de sinterização da prótese esculpida. Contudo, a porosidade deste material é maior (8-11%) que a dos sistemas sinterizáveis 3Y-TZP. Isto explica sua inferior resistência mecânica. Além do fato do mesmo ser constituído de 50% alumina, 20% vidro e apenas 30% zircônia, ao passo que os outros sistemas são constituídos de zircônia em sua quase totalidade e uma pequena quantidade de ítria para estabilizar a zircônia em sua fase tetragonal (2, 4).

• Tratamentos de Superfície/Cimentação

Apesar da cimentação de restaurações de zircônia com cimentos tradicionais (fosfato de zinco ou ionoméricos modificados) garantir adequada fixação clínica, a cimentação adesiva é preferível por assegurar maior retenção e adaptação marginal, garantindo maior resistência à fratura (7, 10, 12).

A obtenção de adesão confiável às cerâmicas requer tratamentos de superfície baseados em retenção física por meio de jateamentos e ligação química cerâmica/substrato através de silanos e/ou *primers*. Nas cerâmicas vítreas, o uso de ácido hidrofluorídrico e aplicação de silano se mostraram

tradicionalmente muito eficaz. No entanto, a aplicação de ácido hidrofluorídrico e o uso de silanos não garante adesão satisfatória à zircônia em função de seu alto teor cristalino e ausência (LAVA, Cercon, Procera, YZ Ceram) ou limitada (In-Ceram BZ) presença de vidro (12).

Como consequência, tratamentos de superfície alternativos foram propostos. Muitos estudos descreveram a capacidade do jateamento com partículas de óxido de alumínio em aumentar a rugosidade da zircônia, aumentando a área de superfície da cerâmica e facilitando o embricamento micromecânico da resina à zircônia. Após o jateamento, é interessante criar algum tipo de união química por meio de *primers* (ex: Alloy primer, Kuraray, Japão) com monômeros fosfatados como o 10-MDP (10-metacrilato de diidrogenofosfato). Estes monômeros, assim como os silanos, são moléculas bifuncionais que se unem em uma extremidade aos óxidos metálicos da cerâmica e, na outra, apresentam grupamentos que copolimerizam com a matriz resinosa dos cimentos. Posteriormente, segue-se com a utilização de cimento resinoso. Se a ideia for reduzir passos clínicos, o uso de cimentos que tenham em sua composição monômeros com afinidade a óxidos metálicos tais como alumínio e zircônio se tornam uma alternativa interessante. Exemplos comerciais de cimentos ávidos por óxidos metálicos são o Panavia (Kuraray, Japão) e o RelyX Unicem (3M ESPE, Alemanha). Se utilizados primers com 10-MDP, cimentos com esses monômeros são dispensáveis (7, 9, 10, 12, 18).

Outra opção é a silicatização. A silicatização consiste no jateamento da superfície cerâmica com pó de óxido de alumínio coberto por sílica (Rocatec e Cojet – 3M ESPE). O impacto das partículas deste pó gera irregularidades superficiais e aumento localizado da temperatura, fazendo com que a sílica depositada se funda à superfície cerâmica. Desta forma, a cerâmica passa a ser coberta por uma fina camada de sílica, permitindo união química por meio de silanos. Os silanos aumentam a energia de superfície da cerâmica, melhoram seu molhamento e permitem que materiais hidrofóbicos (resina) possam aderir a superfícies hidrofílicas (cerâmicas) (12). Após a silanização, deve-se proceder com a cimentação com cimentos que tenham afinidade a óxidos metálicos ou cimentos resinosos convencionais. Estes últimos devem vir precedidos de *primers* com 10-MDP (9, 10, 18).

Deve-se salientar que estes tratamentos de superfície devem ser realizados preferencialmente imediatamente antes da cimentação da peça protética. Estudos recentes mostram que saliva, sangue e gesso que possam entrar em contato com a superfície cerâmica após ajustes na boca ou nos modelos não são passíveis de limpeza com água ou álcool, interferindo sobremaneira na adesão às cerâmicas. Limpeza com ácido fosfórico a 37% por 60 segundos se mostrou o método mais eficaz de limpeza e deve ser utilizado caso não haja possibilidade de tratamento superficial prévio à cimentação (11).

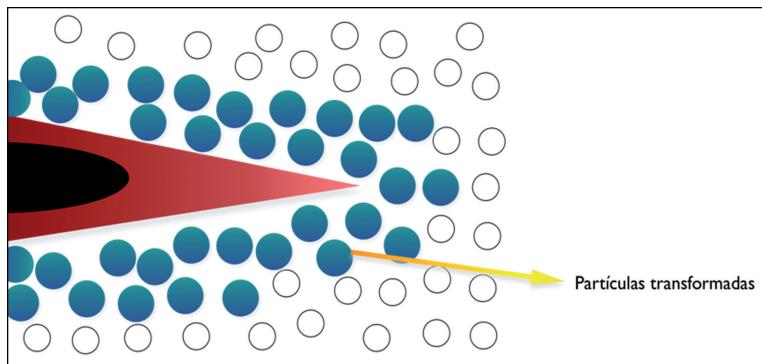


Figura 1. Mecanismo de tenacificação por transformação da zircônia. O aumento volumétrico decorrente da transformação T-M comprime a trinca, dificultando sua propagação

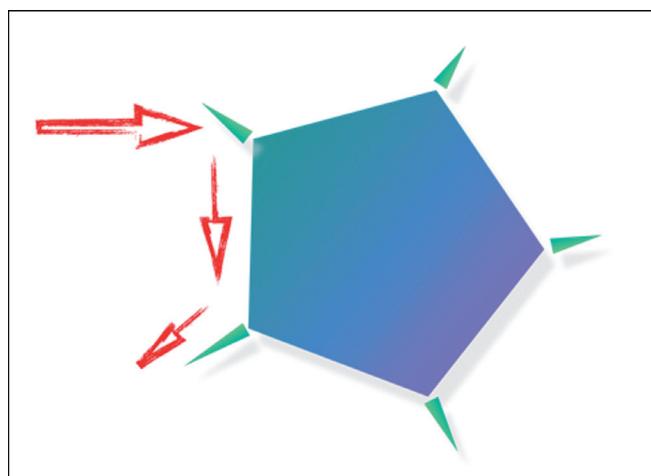


Figura 2. Tenacificação por microtrincas. As microtrincas inofensivas ao material fazem com que eventuais trincas tenham que mudar sua trajetória, perdendo energia

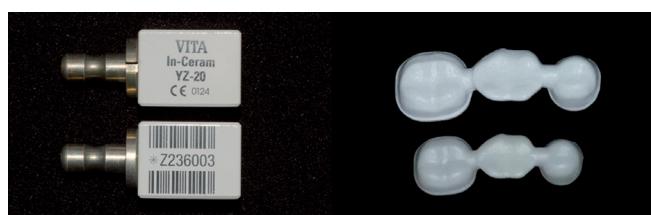


Figura 3A. Blocos de YZ Ceram (Vita) parcialmente sinterizados, com código de barras para identificação da densidade e encolhimento esperado; 3B. prótese parcial fixa usinada ~25% aumentada e encolhida até o tamanho desejado após sinterização final

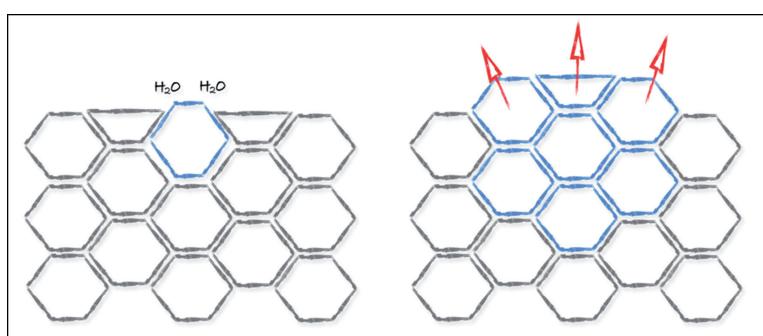


Figura 4. Envelhecimento da zircônia. Em contato com a água, grãos mais superficiais se transformam causando rugosidade e microtrincas. Isto abre caminho para a penetração da água que propaga o fenômeno nas camadas mais profundas enfraquecendo o material

• O Envelhecimento da Zircônia

A estabilidade dimensional em longo prazo das cerâmicas depende do crescimento subcrítico de trincas e do mecanismo de corrosão sob tensão causado pela água. A saliva do meio bucal tende a reagir com o vidro do In-Ceram, resultando na deterioração da estrutura vítreia e no aumento da propagação de trincas. Subestruturas livres de vidro não exibem tal fenômeno, mas estão sujeitas a envelhecerem na presença de água (8).

O fenômeno de envelhecimento é conhecido dentro da comunidade cerâmica há mais de 20 anos (15, 16). Até a presente data não existe aceitação de um determinado mecanismo para explicar o fenômeno, e sim apenas suposições. No entanto, independente do mecanismo, está bem descrito que o envelhecimento ocorre através de uma lenta transformação de fase tetragonal-monoclínica de grãos mais superficiais em contato com a água, ou fluido corporal. Isto gera rugosidade superficial e formação de microtrincas, abrindo

possibilidade para a água penetrar nas camadas subsuperficiais e gerar trincas maiores, causando consequente perda de resistência mecânica (Figura 4) (1, 8, 19).

É válido salientar que o fenômeno de envelhecimento é único para cada tipo de material cerâmico. Esta variação está relacionada a variações no equilíbrio de parâmetros microestruturais, como concentração de estabilizante, sua distribuição na peça, tamanho de grão, concentração de defeitos e sua distribuição nas amostras testadas (8).

Conclusão

A zircônia é um material comprovadamente indicado para uso restaurador sob os aspectos biológicos, funcionais e estéticos. Cabe ao cirurgião-dentista estar informado quanto às suas propriedades, sistemas disponíveis e suas rotas de processamento, assim como dos estudos laboratoriais e clínicos para indicar sua utilização de forma correta, extraindo o máximo proveito de suas características.

Referências Bibliográficas

1. CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006; 27: 535-43.
2. DENRY, I., KELLY, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials*. 2008; 24: 299-307.
3. GARVIE, R. C., HANNINK, R. H., PASCOE, R. T. Ceramic steel? *Nature*. 1975; 258: 703-4.
4. GIORDANO, R. CAD/CAM: An Overview of Machines and Materials. *Journal of Dental Technology*. 2003; Sept.: 20-30.
5. GUAZZATO, M., PROOS, K., QUACH, L. et al. Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/zirconia (Y-TZP) dental ceramics. *Biomaterials*. 2004; 25: 5045-52.
6. GUAZZATO, M., QUACH, L., ALBAKRY, M. et al. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. *Journal of Dentistry*. 2005; 33: 9-18.
7. KERN, M., WEGNER, S. M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Journal of Dental Materials*. 1998; 14: 64-71.
8. LUGHI, V., SERGO, V. Low temperature degradation aging of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials*. 2010; 26: 807-20.
9. MATILINNA, J. P., HEIKKINEN, T., OZCAN, M. et al. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. *Dental Materials*. 2006; 22: 824-31.
10. OYAGUE, R. C., MONTICELLI, F., TOLEDANO, M. et al. Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely-sintered zirconium-oxide ceramic. *Dental Materials*. 2009; 25: 172-9.
11. PHARK, J., DUARTE JR., S., KAHN, H. et al. Influence of contami-
- nation and cleaning on bond strength to modified zirconia. *Dental Materials*. 2009; 25: 1541-50.
12. PIASCICK, J. R., SWIFT, E. J., THOMPSON, J. Y. et al. Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. *Dental Materials*. 2009; 25: 1116-21.
13. PICONI, C., MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial, a review. *Biomaterials*. 1999; 20: 1-25.
14. SADAN, A., BLATZ, M., LANG, B. Clinical Considerations for Densely Sintered Alumina and Zirconia Restorations: Part 1. *Int. J. Periodontics Restorative Dent.* 2005; 25: 213-9.
15. SATO, T., SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. *Journal of the American Ceramic Society*. 1985; 68: 356-9.
16. SATO, T., SHIMADA, M. Control of tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water. *Journal of Material Science*. 1985; 20: 3899-992.
17. STEVENS, R. Introduction to Zirconia – Zirconia and Zirconia Ceramics. In: Magnesium Elektron Publication. 1986; 113: 1-51.
18. WOLFART, M., LEHMANN, F., WOLFART, S. et al. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dental Materials*. 2007; 23: 45-50.
19. YOSHIMURA, M., NORMA, T., KAWABATA, K. et al. Role of water on the degradation process of Y-TZP. *Journal of Materials Science Letter*. 1987; 6: 465-7.
20. ZHANG, Y., LAWN, B. R., REKOW, E. D. et al. Effects of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *Journal of Biomedical Material Research*. 2004; 15: 381-6.

Recebido em: 10/12/2010 / Aprovado em: 31/03/2011

Rafael Andreiulo

Rua Mem de Sá, 19, sala 505 – Icaraí
Niterói/RJ, Brasil – CEP: 24220-260
Email: rafandrei@ig.com.br