

# Estudo da composição e caracterização dos cristais de zircônias Y-TZP para Odontologia

## Composition and characterization study of dental Y-TZP zirconia ceramics

Beatriz Curvello de Mendonça,<sup>1</sup> William Matthew Negreiros,<sup>1</sup> Maicon Sebold,<sup>1</sup> Adriana Oliveira Carvalho,<sup>1</sup> Marina Di Francescantonio,<sup>1</sup> Marcelo Giannini<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Odontologia Restauradora, Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, Piracicaba, SP, Brasil

• Os autores declaram que não há conflito de interesse.

### RESUMO

**Objetivo:** este trabalho teve como objetivo analisar a composição, a morfologia e o tamanho dos cristais de dióxido de zircônio de cinco marcas comerciais de zircônias Y-TZP odontológicas. **Material e Métodos:** os materiais avaliados, Cercon (Dentsply); Katana (Kuraray Noritake Dental Inc.), Lava (3M ESPE); Vita In-Ceram (Vita Zahnfabrik) e IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent) foram investigados quanto à composição e morfologia/tamanho dos cristais utilizando as análises de energia dispersiva de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente (n = 5). **Resultados:** o elemento químico zircônio foi identificado em todos os materiais e os cristais mostraram diferentes modos de aglomeração e tamanhos que variaram de 0,1 a 0,5 µm. **Conclusão:** as zircônias não apresentaram diferenças composicionais, mas a morfologia e tamanho dos cristais variaram dependendo do tipo de zircônia.

**Palavras-chave:** Zircônio; Raios-X; Microscopia eletrônica de varredura.

### ABSTRACT

**Objective:** the objective of this study was to analyze the composition, morphology and size of dental zirconium dioxide crystals of five commercial brands of Y-TZP dental zirconias. **Material and Methods:** the materials evaluated, Cercon (Dentsply); Katana (Kuraray Noritake Dental Inc.), Lava (3M ESPE); Vita In-Ceram (Vita Zahnfabrik) and IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent) were investigated according to their composition and crystal morphology/size, using energy dispersive X-rays and scanning electron microscope analysis, respectively (n = 5). **Results:** the zirconium chemical element was identified in all materials and the crystals showed different clustering modes and sizes that varied between 0.1 and 0.5 µm. **Conclusion:** the zirconia ceramics did not present compositional differences, but the morphology and size of crystals varied depending on the type of zirconia.

**Keywords:** Zirconium; X-Rays; Scanning electron microscopy.

## Introdução

A introdução do mecanismo de tenacificação por transformação de fase da zircônia parcialmente estabilizada em meados de 1970 motivou a comunidade científica a analisar as possíveis aplicabilidades biomédicas do material.<sup>1</sup> A zircônia possui três fases cristalográficas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Com adição de óxidos metálicos como o MgO, CaO, CeO<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a zircônia possui “metaestabilidade” em temperatura ambiente, tornando-a extremamente resistente à fratura.<sup>2</sup>

A primeira proposta da utilização do óxido de zircônio para aplicações biomédicas foi em ortopedia para reposição de cabeças de fêmur. Entretanto, nos anos 2000, seu uso foi descontinuado devido à alta taxa de fraturas espontâneas *in vivo*.<sup>3</sup> Paralelamente, enquanto os médicos ortopedistas descontinuavam o uso da zircônia, os cirurgiões-dentistas estavam descobrindo as vantagens do material protético em Odontologia, sendo a principal delas substituir a maioria das restaurações metalocerâmicas.<sup>3</sup>

Devido à biocompatibilidade, qualidades estéticas e propriedades mecânicas favoráveis, o material possui ampla aplicação como *copings*, pilares de implante, coroas monolíticas, infraestruturas para próteses parciais fixas e até mesmo implantes dentários.<sup>3-13</sup> Além disso, a produção de tais restaurações tornou-se facilitada com a introdução de sistemas CAD/CAM, que permitiram aos técnicos e cirurgiões-dentistas entregarem os trabalhos protéticos mais rápidos e com qualidade.<sup>14</sup>

As zircônias Y-TZP (zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítrio) para Odontologia são consideradas materiais cerâmicos, embora não apresentem fase vítrea como as cerâmicas

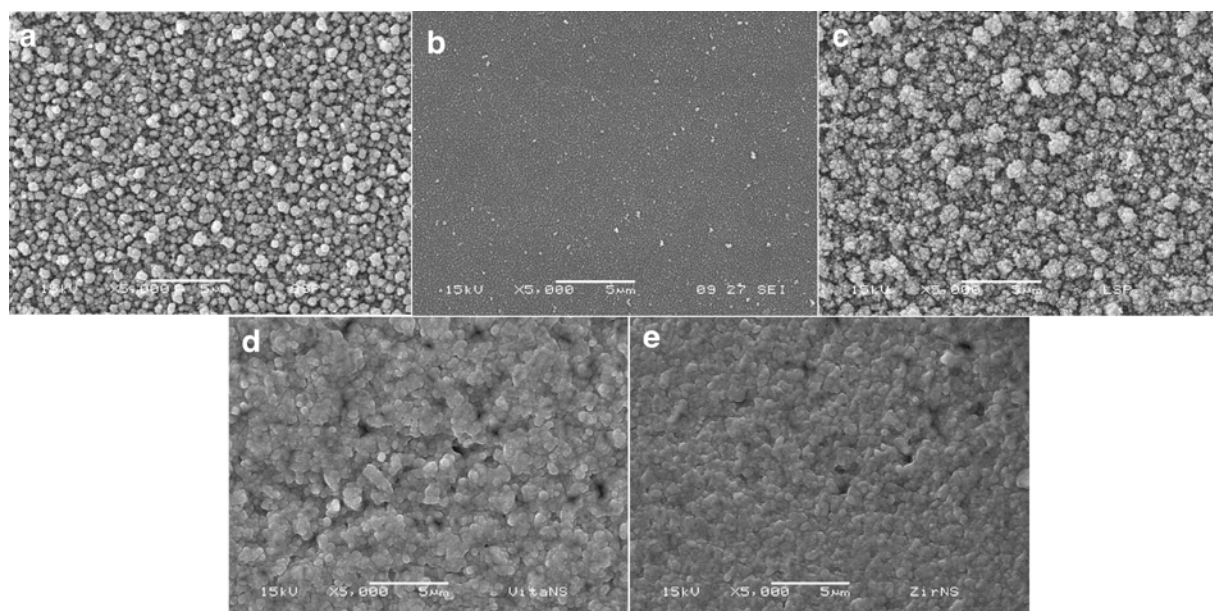
feldspáticas, à base de dissilicato de lítio ou leucita. A principal característica dos materiais à base de dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) é a presença apenas da fase cristalina, que determina sua adesividade aos cimentos resinosos, características ópticas e propriedades físicas.<sup>15</sup> Várias empresas de produtos odontológicos produzem zircônias para restaurações protéticas, entretanto é importante saber se elas apresentam similares composições baseadas nas morfologias dos cristais de dióxido de zircônio.<sup>16</sup> O objetivo deste estudo foi avaliar a composição química de cinco marcas comerciais de zircônia Y-TZP, a morfologia e o tamanho dos cristais que compõem cada material.

## Material e Métodos

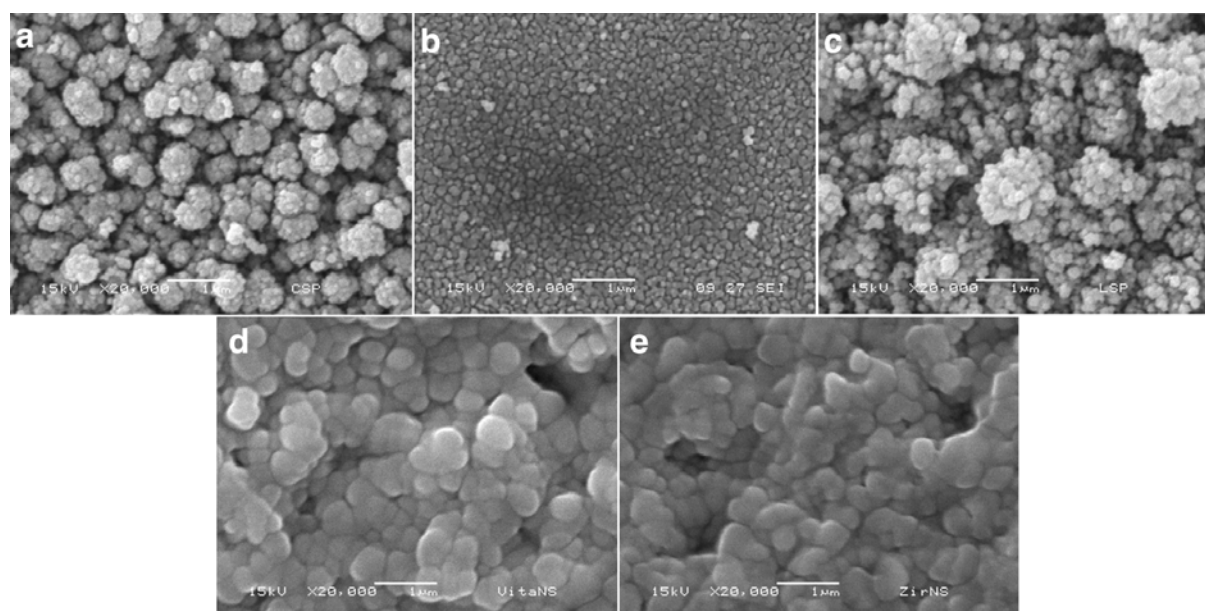
Cinco marcas comerciais de zircônia Y-TZP foram estudadas: Cercon (Dentsply/Degudent, Hanau, Alemanha); Katana (Kuraray Noritake Dental Inc., Aichi, Japão), Lava (3M ESPE AG, Seefeld, Alemanha); Vita In-Ceram Zirconia (Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha) e IPS e.max ZirCAD (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Leichtensten). Dez placas (1,5 mm de espessura, 5 mm de comprimento e 5 mm de largura) de cada um desses materiais foram preparadas e avaliadas quanto à composição e formato dos cristais de dióxido de zircônio.

A composição de cada zircônia foi analisada por energia dispersiva de raios-X (Noran Instruments, Middleton, WI, EUA). As placas foram montadas em *stubs* de material polimérico (n = 5) e cobertas com carbono (Desk II, Denton Vacuum, Moorestown, NJ, EUA). O espectro de cada amostra foi obtido com tempo de leitura de 100 segundos (voltagem: 15 kV; dead time 20-25%; dis-





**Figura 2.** Microscopia eletrônica de varredura em 5.000x mostrando os cristais de dióxido de zircônio para as zircônias Cercon (2a), Katana (2b), Lava (2c); Vita In-Ceram Zirconia (2d) e IPS e.max ZirCAD (2e)



**Figura 3.** Microscopia eletrônica de varredura em 20.000x mostrando os cristais de dióxido de zircônio para as zircônias Cercon (3a), Katana (3b), Lava (3c); Vita In-Ceram Zirconia (3d) e IPS e.max ZirCAD (3e)

## Discussão

A indicação da zircônia em trabalhos protéticos tem aumentado nos últimos e por isso é importante que os dentistas saibam as características e propriedades desses materiais, os quais empregam nas reabilitações dentais unitárias, parciais ou totais de seus pacientes.<sup>8-13</sup> Muitas empresas têm produzido materiais à base de dióxido de zircônio, que se apresentam em blocos para CAD/CAM com diferentes tamanhos, cores e opacidades, sendo a maioria deles pré-sinterizados.<sup>16</sup>

Este estudo não identificou óxidos metálicos (CaO, MgO, CeO<sub>2</sub>

e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que são empregados para estabilizar o formato dos cristais, os quais ocorrem durante fenômenos de aquecimento e resfriamento. O principal óxido metálico adicionado à zircônia pura é o trióxido de ítrio, geralmente numa concentração de 3 a 6% (em peso)<sup>2,15</sup> e devido a essa baixa concentração ele não foi identificado na análise de energia dispersiva de raios-X.

O elemento químico zircônio foi encontrado em alta concentração para todos os materiais testados (figuras 1A a 1E), sendo o dióxido de zircônio o principal material presente em todos materiais testados. Segundo o fabricante do material Vita In-Ceram

Zirconia, o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é adicionado para proporcionar maior resistência,<sup>15</sup> mas também não foi identificado pela análise de energia dispersiva de raios-X.

A zircônia Cercon possui, segundo seu fabricante, óxido de ítrio (5%), óxido de háfnio (<3%), óxido de alumínio e de silício (<1%), além do óxido de zircônio como principal componente. Para a zircônia Katana, o dióxido de zircônio está presente em 94,4%, com 5,4% de óxido de ítrio e 0,2% de outros componentes em menores concentrações. A zircônia Lava apresenta 99% de dióxido de zircônio, enquanto o IPS e.max ZirCAD também contém óxido de háfnio, óxido de alumínio e óxido de ítrio, além do dióxido de zircônio que é o componente em maior concentração. Todas essas informações sobre a composição das zircônias descritas acima foram baseadas em informações fornecidas pelos fabricantes.

A zircônia possui três fases cristalinas muito distintas. A primeira delas é a monoclinica, que está presente em temperatura ambiente. Nessa fase cristalina, ela tem baixa resistência à flexão e devido à grande distância dos cristais, a zircônia mostra baixa dureza e pode ser facilmente usinada em unidades CAD/CAM. A partir de 1.170°C (temperatura inferior à maioria dos fornos de sinterização), os cristais têm formato tetragonal. Essa mudança de estrutura causa contração volumétrica que pode variar de 19% a 30%, dependendo do estado inicial do bloco da zircônia, sendo ele pré-sinterizado ou não. Se o material for submetido a períodos mais prolongados de sinterização e/ou a temperatura de 2.370°C, a estrutura cristalina do dióxido de zircônio se torna cúbica. Grãos cúbicos são muito maiores que os grãos monoclinicos e tetragonais, possuem elevada resistência flexural e dureza, porém são indesejados, pois desestabilizam os cristais adjacentes a ele.<sup>2,15</sup>

Neste estudo não foi possível diferenciar o formato específico dos cristais destas fases cristalinas, mas foi possível determinar o tamanho deles, que variaram de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ . Foram observados formações de aglomerados ou estruturas compactas, dependendo do material. Essas diferenças podem resultar em diferentes pro-

priedades mecânicas, como resistência à flexão, módulo e dureza.<sup>5,15,16</sup> Os aglomerados foram observados para as zircônias Cercon e Lava, enquanto estruturas compactas foram notadas para as zircônias Katana, Vita In-Ceram e IPS e.max ZirCAD.

As zircônias Cercon e Lava mostraram partículas aglomeradas em “clusters”, sendo o tamanho dos cristais entre 0,1 a 0,2  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Esses aglomerados de até 1  $\mu\text{m}$  de tamanho podem ter sido produzidos pela preparação das amostras para observação em microscopia. Os blocos de zircônia formam cortados para atingir o formato descrito anteriormente e tiveram um polimento inicial para planificação antes da sinterização e por causa desse processamento, talvez partículas se desprenderam e aglomeraram fora da massa compacta dessas zircônias. A zircônia Katana é o único material que se apresenta inicialmente como um bloco não pré-sinterizado. Esse material também teve partículas pequenas com tamanho aproximado de 0,2  $\mu\text{m}$ . As maiores partículas foram observadas para as zircônias Vita In-Ceram e IPS e.max ZirCAD, com tamanho variável de 0,3 a 0,5  $\mu\text{m}$ . Devido ao tamanho dessas partículas foi possível observar melhor o formato dos grãos/cristais, que aparentam ter um formato mais definido e próximo do tetragonal.

## Conclusão

A análise composicional não mostrou diferença entre as marcas comerciais de zircônia, sendo o elemento químico zircônio identificado em todos os materiais. Entretanto, a análise da morfologia e do tamanho dos cristais mostrou diferenças entre os materiais avaliados, com a presença de aglomerados e cristais compactados com tamanhos variados de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ .

## Agradecimentos

Este estudo teve suporte financeiro do SAE-PRP-UNICAMP (Bolsa de Iniciação Científica), do CNPq (307217-2014-0) e Capes (1777-2014).

## Referências

- Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic Steel. *Nature*. 1975;258(5537):703-4.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999;20(1):1-25.
- Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006;27(4):535-43.
- Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L, Paolantonio M, Rossi G, Berardi D, et al. Biological considerations on the use of zirconia for dental devices. *Int J Immunopathol Pharmacol*. 2007;20(1 Suppl 1):9-12.
- Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007;35(11):819-26.
- Oliva J, Oliva X, Oliva JD. Five-year Success Rate of 831 Consecutively Placed Zirconia Dental Implants in Humans: A Comparison of Three Different Rough Surfaces. *Int J Oral Max Impl*. 2010;25(2):336-44.
- Oliva J, Oliva XV, Oliva JD. One-year follow-up of first consecutive 100 zirconia dental implants in humans: A comparison of 2 different rough surfaces. *Int J Oral Max Impl*. 2007;22(3):430-5.
- Edelhoff D, Sorensen JA. Tooth structure removal associated with various preparation designs for posterior teeth. *Int J Periodontics Restorative Dent*. 2002;22(3):241-9.
- Edelhoff D, Sorensen JA. Tooth structure removal associated with various preparation designs for anterior teeth. *J Prosthet Dent*. 2002;87(5):503-9.
- Sailer I, Makarov NA, Thoma DS, Zwahlen M, Pjetursson BE. All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs). *Dent Mater*. 2015;31(6):603-23.
- Guncu MB, Cakan U, Muhtarogullari M, Canay S. Zirconia-based crowns up to 5 years in function: a retrospective clinical study and evaluation of prosthetic restorations and failures. *Int J Prosthodont*. 2015;28(2):152-7.
- Tartaglia GM, Sidoti E, Sforza C. Seven-year prospective clinical study on zirconia-based single crowns and fixed dental prostheses. *Clin Oral Investig*. 2015;19(5):1137-45.
- Abdulmajeed AA, Lim KG, Narhi TO, Cooper LF. Complete-arch implant-supported monolithic zirconia fixed dental prostheses: A systematic review. *J Prosthet Dent*. 2016;115(6):672-7.
- Christensen JJ. Achieving optimal outcomes with all-zirconia crowns. *Gen Dent*. 2014 Jan-Feb;62(1):e6-9.
- Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi GM. Y-TZP ceramics: key concepts for clinical application. *Oper Dent*. 2009;34(3):344-51.
- Giordano R, McLaren EA. Ceramics overview: classification by microstructure and processing methods. *Compend Contin Educ Dent*. 2010;31(9):682-4.

### **Mini Currículo e Contribuição dos Autores**

1. Beatriz Curvello de Mendonça - cirurgiã-dentista e mestranda em Clínica Odontológica. Contribuição: análise microscópica, levantamento bibliográfico e preparação das figuras.
  2. William Matthew Negreiros - cirurgião-dentista e mestre em Materiais Dentários. Contribuição: procedimento técnico, aquisição e análise dos dados e redação do manuscrito.
  3. Maicon Sebold - cirurgião-dentista e mestrando em Clínica Odontológica. Contribuição: procedimento técnico, aquisição e análise dos dados.
  4. Adriana Oliveira Carvalho - cirurgiã-dentista e doutora em Materiais Dentários. Contribuição: procedimento técnico, aquisição e análise dos dados.
  5. Marina Di Francescantonio - cirurgiã-dentista e doutora em Clínica Odontológica. Contribuição: procedimento técnico, aquisição e análise dos dados.
  6. Marcelo Giannini - cirurgião-dentista e doutor em Clínica Odontológica. Contribuição: Concepção e delineamento, análise dos dados e redação do artigo.
- 

Recebido em: 08/11/2016 / Aprovado em: 03/12/2016

#### **Autor Correspondente**

**Marcelo Giannini**

E-mail: gianinni@unicamp.br