BEATRIZ TOGORO FERREIRA DA SILVA

Efeito da largura temporal de pulso do Laser de Er:YAG nas características de superfície, adesão e propriedades mecânicas da zircônia

São Paulo

2019

BEATRIZ TOGORO FERREIRA DA SILVA

Efeito da largura temporal de pulso do Laser de Er:YAG nas características de superfície, adesão e propriedades mecânicas da zircônia

Versão Corrigida

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Doutor em Ciências, pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Dentística

Orientador: Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar

São Paulo

2019

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

Catálogo da Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Silva, Beatriz Togoro Ferreira da.

Efeito da largura temporal de pulso do Laser de ER:YAG nas características de superfície, adesão e propriedades mecânicas da zircônia / Beatriz Togoro Ferreira da Silva ; orientador Paulo Francisco Cesar. -- São Paulo, 2019.

97 p. : tab., fig., graf. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Dentística. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Versão corrigida

1. Zircônia. 2. Lasers de estado sólido. 3. Tratamento de superfície. 4. Resistência de união (Odontologia). 5. Resistência à fratura. I. Cesar, Paulo Francisco. II. Título.

Silva BTF. Efeito da largura temporal de pulso do Laser de Er:YAG nas características de superfície, adesão e propriedades mecânicas da zircônia. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: 12/08/2019

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). Adriana Bona Matos

Instituição: Faculdade de Odontologia da USP Julgamento: Aprovada

Prof(a). Dr(a). Marina da Rosa Kaizer

Instituição: Universidade Positivo Julgamento: Aprovada

Prof(a). Dr(a). Erick de Lima

Instituição: Sem vínculo com IES Julgamento: Aprovada

A Deus por todas as bênçãos até hoje.

Ao meu marido, Mateus, por ser meu melhor amigo e meu maior companheiro,
obrigada por mergulhar junto comigo em todos os meus sonhos e torná-los seus
também. Amo você!

Aos meus pais, Régis e Rosângela, por dedicarem suas vidas a mim. Vocês são meu
tudo. Espero poder retribuir tudo o que vocês fazem por mim. Amo vocês!

À minha obatian que é e sempre será o meu maior exemplo! あなたを愛して

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Adriana Bona Matos, pela sua orientação, por acreditar no meu potencial e por sempre me incentivar. Obrigada pela amizade, carinho, almoços e conselhos em todos esses sete anos juntas. Sua orientação e seu apoio foram fundamentais para minha formação acadêmica e eu serei eternamente grata.

Ao Prof. Dr. Paulo Francisco César, meus sinceros agradecimentos, pela orientação e por toda a ajuda. Sem você esse trabalho não existiria. Obrigada pelos momentos juntos, pelos congressos, visitas às universidades e todo o conhecimento transmitido.

Ao meu orientador no exterior Prof. Dr. Yu Zhang, por me receber no seu laboratório no *Biomaterials & Biomimetics Department*, na *New York University College of Dentistry*. Agradeço pelo carinho com que me recebeu e por todo apoio na minha estadia em Nova Iorque, foi uma experiência muito enriquecedora de crescimento tanto profissional quanto pessoal. Muito obrigada pela confiança, pelos inúmeros ensinamentos e incentivo em todo esse período. Foi um prazer trabalhar no seu grupo.

À Profa. Dra. Marina Kaizer, meus mais sinceros agradecimentos por ter me recebido em NY, por todos os ensinamentos que foram fundamentais para o desenvolvimento do nosso projeto na NYU. Você é um exemplo profissional, muito competente e muito dedicada. Obrigada por todos os conselhos, por toda ajuda e por estimular minha percepção crítica sempre. Você é muito especial, obrigada por tudo!

À Universidade de São Paulo, representada pelo Magnífico Reitor, Prof. Dr. Vahan Agopyan e à Faculdade de Odontologia de São Paulo – FOUSP, representado por seu Diretor, Prof. Dr. Rodney Garcia Rocha.

À Profa. Dra. Miriam Lacalle Turbino, chefe do departamento de Dentística.

Ao Prof. Dr. Celso Caldeira Lemos, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

À Profa. Dra. Patrícia Freitas, pela disponibilidade e colaboração neste trabalho.

À Profa. Dra. Marcia Borba, quem eu admiro muito, por todos os ensinamentos e disposição durante minha estadia em NY, além de todos os momentos que passamos juntas. Foi um prazer dividir toda essa história com você.

Ao Prof. Dr. Erick Lima por toda ajuda e ensinamentos durante toda a minha pós-graduação. Obrigada por toda gentileza e por sempre me ajudar prontamente quando precisei.

A todos os professores do Departamento de Dentística por todos os ensinamentos transmitidos a mim.

À minha querida amiga Lívia, que esteve sempre presente em todos os momentos, mesmo na distância. Você é uma vencedora, eu te admiro muito e te considero uma irmã. Obrigada por todas as horas de ligações, aos cafés, aos almoços, pelos dias de trabalho no laboratório e por compartilhar sua vida comigo. Sua amizade é muito importante para mim e vou levar esses momentos sempre comigo!

À guria mais especial Camila Rodrigues por todos os momentos em NY, por toda ajuda no laboratório, nossos almoços na nossa mesinha, as risadas, os desesperos, os choros e todo o companheirismo nessa aventura que é sair da zona de conforto e viver toda essa loucura que essa "cidade que nunca dorme" pode nos proporcionar. Espero que a gente se encontre em breve, seja aqui em SP, seja em NY ou em Santa Maria.

À minha querida amiga Camilla Esteves, por ter dado o apoio essencial na hora em que eu mais precisava. Você foi fundamental nesse período. Obrigada por sempre desejar o bem, por incentivar e me fazer querer ser melhor!

Às “adrianetes”, Lu Kfoury, Erika Araújo, Amanda Willers, Ananda Schroeter e Bruno Bachiega por todos os momentos risadas e trabalhos juntos. Obrigada por tudo!

Aos colegas Ranulfo e Diego do departamento de Biomateriais e Biologia Oral que tanto me ajudaram com os equipamentos e tirando dúvidas.

Aos funcionários do Departamento de Dentística, da secretaria de Pós-Graduação e da Biblioteca da FOU SP, pela disponibilidade e pelo profissionalismo.

A todos os colegas de Pós-Graduação pelas experiências compartilhadas e companhia agradável de todos os dias. Especialmente meus queridos amigos Ítallo Viana, Sávio Bezerra, Eric Mayer, Carlos Shimokawa, Leonardo Custódio, Samuel Paiva, Aloísio Neto e Letícia Sakae pelas conversas, almoços e companheirismo.

A toda minha família por estarem sempre torcendo por mim. Especialmente meus irmãos, Dênis e Patrícia, nossos laços vão além de familiares, vocês são meu porto seguro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - 140258/2016-7) pelo apoio financeiro.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro, pela Bolsa de Doutorado (2016/13117-1), pela Bolsa de Estágio de Pesquisa no Exterior (2018/00465-7) e pelo Auxílio à Pesquisa (2015/13571-1).

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos!

"Observe seus pensamentos, eles se transformaram em palavras. Observe suas palavras, elas se transformaram em ações. Observe suas ações elas se transformaram em hábitos. Observe seus hábitos, pois eles se transformaram em caráter. Observe seu caráter, pois ele se torna o seu destino."

Lao Tzu

RESUMO

Silva BTF. Efeito da largura temporal de pulso do Laser de Er:YAG nas características de superfície, adesão e propriedades mecânicas da zircônia [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2019. Versão corrigida.

Este estudo avaliou os efeitos da variação da largura temporal de pulso do laser de Er:YAG nas características de superfície (morfologia, transformação de fase, rugosidade e perda de superfície), na resistência de união de um cimento resinoso (Panavia F 2.0, Kuraray, Okayama, Japão) e nas propriedades mecânicas (resistência à fratura) de uma zircônia. Blocos de 3Y-TZP parcialmente sinterizados foram seccionados até a obtenção de 350 espécimes padronizados que foram distribuídos aleatoriamente em sete grupos experimentais, conforme o tratamento de superfície (n=50): GC (sem tratamento); G50 (80mJ/2Hz/50µs); G100 (80mJ/2Hz/100µs); G300 (80mJ/2Hz/300µs); G600 (80mJ/2Hz/600µs) GUNTC (abrasão triboquímica pré-sinterizado); GTC (abrasão triboquímica sinterizado). Após os tratamentos, os espécimes foram sinterizados de acordo com as recomendações do fabricante, exceto o grupo GTC, no qual os espécimes foram sinterizados antes do tratamento de superfície. Os espécimes foram avaliados por diferentes métodos, a saber: análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (n=3); rugosidade e perda de superfície, por perfilometria óptica 3D (n=8); resistência de união, por ensaio de microcisalhamento (μ SBS), em 24 horas e após 8 meses de envelhecimento em água destilada em estufa a 37°C (n=8); avaliação da transformação de fase por difração de raios-x (DRX) (n=1); e resistência à fratura por teste de flexão biaxial (BFS) (n=30). A irradiação com o Laser de Er:YAG promoveu uma efetiva ablação em todas as larguras temporais de pulso testadas, produzindo superfícies muito irregulares, semelhantes entre si, sem a presença de trincas ou carbonização. A análise dos grupos irradiados (G50, G100, G300 e G600) revelou um aumento estatisticamente significativo de rugosidade e de perda de superfície quando comparados aos grupos GC, GUNTC e GTC, o que poderia comprometer a adaptação de peças protéticas. Com relação a μ SBS em 24h, os maiores valores foram observados para o GTC seguido do G300. Enquanto

os grupos G50, G100 e G600 apresentaram valores intermediários. Os menores valores foram observados para os grupos GC e GUNTC. Por outro lado, para todos os grupos experimentais testados a μ SBS decresceu após 8 meses de armazenamento. Nos padrões de DRX foram observados picos de difração correspondentes ao conteúdo monoclinico somente para o grupo GTC, nos outros grupos foram observados apenas conteúdo de zircônia tetragonal. Os valores médios de BFS apresentaram diferença estatisticamente significativa para os grupos estudados, sendo que os maiores valores foram observados no GTC. Os grupos irradiados (G50, G100, G300 e G600) apresentaram uma diminuição da BFS. Já os grupos sem tratamento (GC) e GUNTC apresentaram valores de BFS intermediários. A irradiação com as diferentes larguras de pulso do laser de Er:YAG criou uma superfície rugosa e com grande perda de superfície, a μ SBS entre o cimento resinoso e a Y-TZP não resistiu aos oito meses de armazenamento em água, além de gerar uma diminuição da BFS; portanto, seu uso não é recomendado.

Palavras-chave: Zircônia. Y-TZP. Laser de Er:YAG. Tratamento de superfície. Resistência de união. Resistência à fratura.

ABSTRACT

Silva BTF. Effect of temporal width pulse of Er:YAG laser on surface characteristics, bond strength and mechanical properties of zirconia [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2019. Versão corrigida.

This study evaluated the effect of different irradiation pulse width with Er:YAG laser on surface characteristics (morphology, phase transformation, surface roughness, surface loss), adhesive interface bond strength formed by the irradiated zirconia and luting cement system (Panavia F 2.0, Kuraray, Okayama, Japan) and mechanical properties (flexural strength) of zirconia. Blocks of pre-sintered 3Y-TZP were cut providing 350 standard samples which were divided by surface treatment as follows (n=50): GC untreated (control); G50 (80mJ/2Hz/50µs); G100 (80mJ/2Hz/100µs); G300 (80mJ/2Hz/300µs); G600 (80mJ/2Hz/600µs); GUNTC (tribochemical silica coating before sintering); GTC (tribochemical silica coating after sintering). Specimens were sintered according to the manufacturer's recommendations. Except for GTC, all specimens were sintered prior to surface treatment. The specimens were evaluated by different methods: morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM) (n=3); surface roughness and surface loss by a 3D optical profilometer; the immediate (24 h) and long term (8 months) bond strength by microshear test (µSBS) (n=8); evaluation of phase transformation of zirconia, by X-ray diffractometry (XRD) (n=1) and biaxial flexural strength (BFS) (n=30). SEM evaluation indicated that irradiation of Y-TZP with Er:YAG laser promoted an effective ablation irrespective of the pulse width, ending in an irregular surface without cracks or carbonization. The roughness and surface loss values obtained from G50, G100, G300 and G600 groups were significantly higher than those obtained from GTC e GC. A satisfactory roughness with little surface loss was detected in GUNTC. Regarding immediate µSBS, the highest value was recorded in GTC followed by G300. On the other hand, G50, G100, G600 groups showed an intermediate µSBS, while the lowest bonding value was obtained in GUNTC and GC groups. After aging, all experimental groups presented similar and very low bond strength, irrespective of the surface treatment. While, the bonding of GC and GUNTC showed spontaneous debonding after 8 months of water storage. XRD detected only

tetragonal phase in all groups, except for GTC where monoclinic phase was observed. The best surface treatment concerning to BFS was tribochemical silica coating after sintering (GTC). On the other hand, a significant decrease was observed after laser treatments. Intermediate BFS were observed in untreated zirconia (GC) and tribochemical silica coating before sintering (GUNTC). Er:YAG laser treatment is not recommended to be used with 3Y-TZP. Although it did not cause phase transformation, the zirconia specimen strength decreased, bonding do not resist to water storage and also created a rough surface with great surface loss. Tribochemical silica coating was the most effective surface treatment method because, although it caused phase transformation and the bond strength did not remain stable over time; this treatment caused little surface loss and increased flexural strength of the material.

Keywords: Zirconia. Y-TZP. Laser of Er:YAG. Surface treatment. Bond strength. Flexural Strength

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 - Representação esquemática do delineamento experimental	43
Quadro 4.1-Especificações dos grupos experimentais	44
Figura 4.2 - Sequência de cortes dos blocos de zircônia pré-sinterizados para obtenção dos corpos de prova.....	45
Figura 4.3 - Transforamção das fatias em discos para o ensaio de resistência à flexão	45
Figura 4.4 - Posicionamento das fitas formando a janela de tratamento	46
Figura 4.5 - Laser de Er:YAG Fidelis III – Fotona	47
Figura 4.6 - Posicionamento da peça de mão do laser em relação ao corpo-de-prova no translador	48
Figura 4.7 - Forno utilizado para a sinterização dos corpos de prova da 3Y-TZP	49
Figura 4.8 - Leitura das amostras no perfilômetro óptico	50
Figura 4.9 - Dispositivo para o ensaio de flexão biaxial	54
Gráfico 5.1 - Comparações múltiplas entre os grupos experimentais na avaliação da rugosidade.....	59
Gráfico 5.2 - Comparações múltiplas entre os grupos experimentais na avaliação da perda de superfície.	60
Gráfico 5.3 –Comparações múltiplas entre os grupos experimentais na avaliação da resistência de união.	62

Gráfico 5.4 – Comparações múltiplas entre os grupos experimentais na avaliação da resistência à flexão.	64
Figura 5.1 - Padrões de DRX da superfície da Y-TZP irradiada com o laser de Er:YAG.....	66
Figura 5.2 - Padrões de DRX da superfície da Y-TZP irradiada com o laser de Er:YAG e abrasão triboquímica.....	67
Figura 5.3 - Microscopias da superfície da Y-TZP irradiada com o laser de Er:YAG.....	69
Figura 5.4 - Microscopias da superfície da Y-TZP com abrasão triboquímica	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Descrição dos materiais e composição química	53
Tabela 5.1- Média e desvio padrão dos grupos na análise de rugosidade (Ra, μm)	58
Tabela 5.2- Média e desvio padrão dos grupos na análise de perda de superfície (μm)	59
Tabela 5.3- Medidas resumo (média $\pm$ desvio padrão) para valores de resistência de união em MPa	61
Tabela 5.4- Medidas resumo (média $\pm$ desvio padrão) para valores de resistência à flexão em MPa	63
Tabela 5.5 - Parâmetros de Weibull	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3Y-TZP	3% mol Yttrium-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal
μm	micrômetro(s)
μs	microssegundo(s)
Al_2O_3	trióxido de alumínio
BFS	biaxial flexural strength
Bis-GMA	bisfenol - A metacrilato de glicidila
CAD/CAM	computer-aided design/manufacturing
CO_2	gás carbônico
DRX	difração de raios-x
Er:YAG	Érbio-ítrio-alumínio-granada
Er;Cr:YSGG	Érbio-cromo:ítrio-escândio-gálio-granada
Hz	Hertz
J/cm^2	Joule(s) por centímetro quadrado
LTD	low-temperature degradation
M	monoclínica
MDP	methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	minuto
ml	mililitro
mm	milímetro (s)
MPa	Megapascal
Nd:YAG	Neodímio- ítrio-alumínio-granada
PPF	prótese parcial fixa
RU	resistência de união
SSP	super short pulse
T	tetragonal
TEGDMA	triétileno glicol dimetacrilato
UDMA	uretano dimetacrilato
Y_2O_3	óxido de ítria
ZrO_2	óxido de zircônio

LISTA DE SÍMBOLOS

°	graus(s)
°C	grau(s) celsius
h	hora(s)
n	Número de espécimes
s	segundo(s)
W	watt(s)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	27
2 REVISÃO DA LITERATURA	31
3 PROPOSIÇÃO.....	41
4 MATERIAL E MÉTODOS	43
5 RESULTADOS.	57
6 DISCUSSÃO.....	71
7 CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Um sorriso harmonioso é fundamental para a autoestima do indivíduo. Muitas demandas estéticas podem ser resolvidas com resina composta. Entretanto, toda vez que restaurações amplas são necessárias, materiais de uso direto dão lugar às restaurações indiretas. Neste contexto, as cerâmicas têm sido amplamente indicadas devido às suas propriedades mecânicas, tais como alta resistência à abrasão e à compressão; às propriedades ópticas e à alta biocompatibilidade (Anusavice, 2005).

Dentre as cerâmicas disponíveis, a zircônia se destaca por apresentar melhores propriedades mecânicas. A zircônia em seu estado mais puro pode se apresentar em três diferentes formas, sem qualquer alteração química, a depender da temperatura: a forma monoclinica se mantém estável até 1170°C, a partir dessa temperatura os cristais adquirem a forma tetragonal até 2370°C, quando então ocorre a transformação para fase cúbica. O óxido de ítrio (ou ítria) é adicionado à zircônia pura para estabilização da fase tetragonal em temperatura ambiente dando origem à zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP - Yttrium-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal) (Denry; Kelly, 2008; Kelly; Denry, 2008).

Umas das características da Y-TZP que confere maior resistência ao material é o mecanismo de tenacificação induzido por tensão, que gera uma transformação de fase dos cristais tetragonais em monoclinicos ao redor de defeitos micro estruturais presentes no material. Como os cristais monoclinicos ocupam um volume 3 a 5% maior do que os cristais tetragonais ocorre uma concentração de tensão de compressão ao redor desse defeito dificultando a sua propagação e resultando em elevação da tenacidade à fratura (Garvie et al., 1975). A zircônia está sujeita à transformação de fase T – M frente a estímulos térmicos e mecânicos, por exemplo, sob a tensão gerada pelo procedimento de acabamento/polimento ou pelo tratamento de superfície realizado antes da cimentação (Kern; Wegner, 1998; Mochales et al., 2011; Chintapalli et al., 2013). Por outro lado essa transformação demonstrou diminuir outras propriedades mecânicas da zircônia, como o módulo de elasticidade e a dureza (Chowdhury et al., 2007; Cattani-Lorente et al., 2011).

Além disso, esse mecanismo de transformação pode levar a um comportamento indesejado da zircônia: a degradação em baixas temperaturas (*low*

temperature degradation – LTD) afetando negativamente as propriedades mecânicas do material, pois gera uma expansão volumétrica que resulta em tensões internas e microtrincas, o que poderia levar a uma falha prematura de uma restauração de zircônia (Kobayashi et al., 1981; Chevalier, 2006).

O sucesso clínico de uma restauração indireta depende de uma boa adesão aos elementos dentários, o que permite a prevenção da microinfiltração e uma adequada adaptação marginal, além de elevada resistência à fratura (Ozcan; Bernasconi, 2015; Aurelio et al., 2016). Para uma boa adesão, sugere-se a realização de tratamentos de superfície com o objetivo de aumentar a rugosidade, sem perder volume de material, de forma que não comprometa a adaptação da peça e nem as propriedades mecânicas do material.

Embora ofereçam propriedades mecânicas superiores, a cimentação adesiva de restaurações de Y-TZP é um desafio. Devido ao seu conteúdo altamente cristalino, sem fase vítrea (Thompson et al., 2011), ocorre a formação de uma camada não reativa ao condicionamento com ácido fluorídrico. Além disso, pelo fato de não possuir sílica em sua composição, ocorre redução da eficiência do silano (Druck et al., 2015). Todos esses fatores aliados podem se expressar na falha da interface adesiva, ocasionando a instalação do ciclo restaurador repetitivo.

Na tentativa de aumentar a interação entre agente cimentante e a zircônia, diversas técnicas têm sido sugeridas na literatura, tais como: jateamento com óxido de alumínio (Egilmez et al., 2014); e abrasão triboquímica, que consiste no jateamento da superfície com óxido de alumínio revestido por sílica, que poderá interagir com o silano aplicado posteriormente (Turp et al., 2013; Erdem et al., 2014). Na literatura, embora seja considerado padrão-ouro para tratamento de superfície de zircônia, não há consenso quanto à efetividade destes procedimentos no aumento da retenção das peças protéticas. Se por um lado alguns estudos *in situ* observaram aumento da RU (Alves et al., 2015), podendo ou não a RU ser influenciada pelo armazenamento dos espécimes (Castro et al., 2012); outros (Amaral et al., 2014) não observaram ganho de retenção para as peças tratadas com abrasão triboquímica; ou ainda, identificaram diminuição da RU, após 6 meses de armazenamento em água (Da Silva et al., 2014). Estudos (Hallman et al., 2012; Souza et al., 2013; Turp et al., 2013; Aurelio et al., 2016) encontraram a transformação de fase tetragonal para monoclínica e aumento da resistência à

fratura da Y-TZP com estes tipos de tratamentos, independentemente do tamanho de partícula, da pressão e tempo de tratamento utilizado (Aurelio et al., 2016).

A maioria dos trabalhos na literatura realiza tratamentos de superfície após a sinterização final (Demir et al., 2012; Liu et al., 2012; Subaşı; Inan, 2012; Turp et al., 2013; Arami et al., 2014; Erdem et al., 2014; Turp et al., 2014; Sciasci et al., 2015) o que pode causar a transformação de fase T - M, criando falhas de superfície que podem se propagar para o corpo da zircônia, comprometendo suas propriedades mecânicas (Fonseca et al., 2013). Uma possibilidade seria realizar os tratamentos de superfície antes da sinterização final da zircônia, isto é, quando o material não exibe elevada densidade, permitindo uma maior interação com a superfície e a transformação reversa dos cristais após a sinterização final (Monaco et al., 2011; Monaco et al., 2013). Dessa maneira, é possível gerar uma superfície com morfologia e rugosidade favoráveis para que se consiga uma ligação durável na interface adesiva sem prejudicar as propriedades mecânicas da zircônia.

Baseados nos resultados controversos e não duráveis na adesão de peças de Y-TZP, justifica-se que outros tratamentos de superfície devam ser estudados. O laser de Er:YAG apresenta-se como uma opção para a realização de tratamento de superfície de peças protéticas (Cavalcanti et al., 2009a; Gupta; Kumar, 2011; Subaşı; Inan, 2012; Arami et al., 2014; Turp et al., 2014). Estudos relatam que a irradiação foi capaz de aumentar (Subaşı; Inan, 2012; Lin et al., 2013; Turp et al., 2014) ou não (Demir et al., 2012) a rugosidade na superfície de Y-TZP irradiada. Quanto à RU, valores maiores (Akin et al., 2011; Kasraei et al., 2014) ou semelhantes (Cavalcanti et al., 2009c; Foxton et al., 2011; Demir et al., 2012; Lin et al., 2013; Arami et al., 2014; Erdem et al., 2014) aos obtidos com tratamento convencional foram observados. Alguns autores identificaram diminuição da microinfiltração (Akin et al., 2012) na interface cerâmica Y-TZP/adesivo para o grupo irradiado com o laser de Er:YAG. Além disso, não foi observada alteração na resistência à fratura da zircônia após a irradiação com este mesmo laser quando comparada ao grupo sem tratamento (Çaglar; Yanikoglu, 2016).

As controvérsias observadas nos estudos que avaliam a ação do laser de Er:YAG em peças de zircônia podem estar relacionadas à utilização de protocolos de irradiação diferentes, dificultando a comparação entre estudos e obtenção de resultados objetivos, reduzindo a possibilidade de uso clínico seguro, baseado em evidências científicas sólidas.

A largura temporal do pulso é um parâmetro muito importante a ser considerado durante a irradiação por estar diretamente relacionado com a capacidade de ablação, com a interação com o substrato e com os efeitos térmicos (Turp et al., 2014, Silva et al., 2016). A evolução tecnológica envolvendo o desenvolvimento dos equipamentos de laser de Er:YAG caminhou no sentido de produzir aparelhos com regulação da largura temporal de pulso, de forma a superar ou minimizar os efeitos termomecânicos gerados durante a irradiação (Carmelino et al., 2004). O emprego de pulsos mais curtos (50 μ s) alcançam energia mais rápido, diminuindo o tempo efetivo de irradiação, com consequente menor geração de calor (Bahrami et al., 2011). Menores larguras de pulso são mais eficientes no processo de ablação, porque a energia emitida é totalmente transferida para o tecido não havendo perda condutora de calor por meio da interação com o substrato, como ocorre com pulsos longos (Majaron et al., 1996; Staninec et al., 2006). Estudos (Turp et al., 2014; Silva et al., 2016) que avaliaram a influência da largura temporal de pulso na morfologia da Y-TZP, demonstraram maior rugosidade da zircônia quando pulsos mais curtos (50 μ s) foram utilizados.

Fica evidente, portanto, que a adesão em substrato irradiado com laser de Er:YAG pode ser desafiadora, requerendo conhecimentos aprofundados das características morfológicas do substrato irradiado e capacidade de interação deste com o agente cimentante. É fundamental considerar que protocolos de irradiação inadequados podem alterar a zircônia, prejudicando a adesão a estes substratos. Assim, estudos que investigam a ação dos parâmetros de irradiação na composição estrutural dos substratos envolvidos na interface adesiva são necessários para definir protocolos de utilização do laser e determinar o melhor momento para tratamento superficial da Y-TZP, antes ou após a sua sinterização final, com vistas a ampliar sua interação com o agente cimentante.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A cerâmica à base de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) inicialmente foi empregada na área médica com relevante sucesso, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e biocompatibilidade (Miyazaki et al., 2013). O primeiro artigo sobre o uso de dióxido de zircônia para a produção de cabeças femorais artificiais foi escrito por Christel et al. (1989). Suas aplicações na odontologia expandiram-se a partir dos anos 90, aliado ao avanço da tecnologia CAD/CAM (computer-aided design/manufacturing) (Conrad et al., 2007; Manicone et al., 2007; Gomes et al., 2008).

O óxido de zircônio (ZrO_2) ou zircônia é um material polimórfico na natureza, o que significa que ele apresenta diferentes estruturas cristalinas, em diferentes temperaturas, mas sem qualquer alteração química: à temperatura ambiente, os cristais apresentam-se em sua forma monoclinica; em altas temperaturas (acima de $1170^\circ C$) esses cristais apresentam forma tetragonal; a fase de estrutura cristalina cúbica surge a partir de $2370^\circ C$ (Denry; Kelly, 2008; Kelly; Denry, 2008). A transformação da fase cúbica para monoclinica ocorre durante o resfriamento levando a uma expansão volumétrica em torno de 5%, o que ocasiona a formação de trincas e a possibilidade de fratura à temperatura ambiente. Sendo assim, este material não é utilizado em seu estado puro. Óxidos de estabilização ou dopantes, como calcia (CaO), magnésia (MgO), céria (CeO_2) e ítria (Y_2O_3) são adicionados à zircônia pura para estabilização da fase tetragonal em temperatura ambiente (Kelly; Denry, 2008).

Dentre os dopantes utilizados, a ítria tem demonstrado ser a mais efetiva em proporcionar uma combinação de alta resistência à fratura e dureza. Assim, 3% molar de zircônia tetragonal estabilizada com ítria (3Y-TZP) tornou-se a cerâmica básica para restaurações protéticas dentais (Zhang; Lawn, 2018). Este material possui propriedade mecânica diferenciada, pois pode transformar-se da fase tetragonal para monoclinica ao redor de uma trinca, chamado mecanismo de tenacificação. Como a forma monoclinica ocupa um volume de 3 a 5% maior do que os cristais tetragonais, são geradas tensões de compressão ao redor do defeito, o que impede a propagação dessa trinca (Piconi; Maccauro, 1999) conferindo maior resistência à fratura. A Y-TZP demonstrou resistência à fratura de 900-1200 MPa e

tenacidade de 9-10 MPa/m^{1/2}, valor três vezes maior que o do dissilicato de lítio e duas vezes maior que o da alumina (Raigrodski, 2004).

Por outro lado, a transformação da fase tetragonal para monoclíca pode levar a um comportamento indesejável: a degradação das propriedades mecânicas em baixa temperatura (LTD – low-temperature degradation) (Kobayashi et al., 1981). Este processo ocorre inicialmente em grãos localizados na superfície, gerando uma reação em cadeia que culmina na formação de microtrincas e tensões nos grãos vizinhos, favorecendo a penetração de água e promovendo a transformação de fase em um maior número de grãos, o que pode levar à diminuição da resistência do material (Kim et al., 2010; Egilmez et al., 2014).

A primeira geração da zircônia (3Y-TZP) exibe uma alta opacidade devido à birrefringência inerente das fases não cúbicas da zircônia, resultando em dispersão de luz nos limites dos grãos e poros, além das inclusões de aditivos (Zhang; Lawn, 2018). Sendo assim, é necessário a aplicação de uma cerâmica de cobertura. Os materiais de revestimento estéticos que podem ser aplicados sobre a 3Y-TZP são as porcelanas a base de fluorapatita, leucita ou óxido de alumina (Aboushelib et al., 2005) ou ainda as vitrocerâmicas a base de dissilicato de lítio (Chaiyabutr et al., 2008). Este passo adicional aumenta a complexidade das restaurações, à medida que cria uma interface de união entre cerâmicas com propriedades diferentes. Tal interface está sujeita a fratura coesiva do material de revestimento, também chamada de lascamento ou *chipping* (Carrabba et al., 2017).

Na tentativa de produzir uma restauração de zircônia monolítica translúcida, o que poderia evitar o lascamento, a segunda geração de 3Y-TZPs teve seu processamento refinado reduzindo drasticamente a concentração de aditivo de alumina e eliminando a porosidade por meio de uma sinterização a uma temperatura mais alta (Tong et al., 2016). Embora pudessem ser utilizados para restaurações monolíticas posteriores, esta zircônia da segunda geração ainda era insuficientemente estética para uso na região anterior (Zhang; Lawn, 2018).

A próxima geração no desenvolvimento da zircônia monolítica se propôs a incluir uma fase transparente no produto final do material. Assim, alguns fabricantes desenvolveram zircônia parcialmente estabilizada por ítria utilizando um teor de ítria mais elevado com 4% (4Y-PSZ) ou 5% molar (5Y-PSZ) ou ainda, adicionando ainda mais o teor de ítria de 6% a 8% molar dando origem à zircônia totalmente estabilizada (*fully stabilized zirconia* - FSZ). A translucidez desses materiais foi

significativamente aumentada, devido à presença da fase cúbica não birrefringente (Suilaman et al., 2015; Harada et al., 2016; Suilaman et al., 2017). Entretanto, foi observada uma diminuição da dureza e da resistência à fratura, quando comparadas à primeira geração de 3Y-TZP, à medida que a zircônia na fase cúbica não sofre tenacificação dos cristais (Suilaman et al., 2015, Suilaman et al., 2017). Autores (Pereira et al., 2018) observaram que estes novos materiais translúcidos tiveram uma redução de aproximadamente 40-70% de resistência para testes biaxiais e de fadiga. Nesse sentido, esse comportamento pode ser um fator preocupante, pois pode afetar o desempenho a longo prazo de tais restaurações. Além disso, os valores de resistência variam entre 430 a 518MPa (Pereira et al., 2018) e, são ligeiramente superiores aos de uma cerâmica de vidro de dissilicato de lítio, que demonstraram resistência em torno de 400 MPa (Fonzar et al., 2017) avaliada na mesma montagem de teste, com base nas diretrizes da ISO 6872 - 2015, que também é outro material cerâmico recomendado para a fabricação de restaurações monolíticas com resultados estéticos mais previsíveis (Harada et al., 2016), além de ser baseado em uma microestrutura vítrea apresentando maior adesão ao substrato de dente, que é um desafio quando se lida com cerâmicas à base de zircônia.

O futuro da zircônia ou de qualquer outra cerâmica restauradora requer constante inovação e desenvolvimento por parte dos fabricantes e pesquisadores. O desafio é melhorar a estética mantendo a alta resistência mecânica do material.

Embora apresente um desempenho mecânico superior e estética favorável em relação aos metais, a zircônia ainda apresenta como desvantagem o baixo potencial de adesão aos cimentos, podendo ocasionar falha retentiva da restauração (Kern; Wegner, 1998; Thompson et al., 2011). Coroas à base de zircônia exibiram perda de retenção de 4,7% em 5 anos, enquanto as coroas de vitro-cerâmicas a base de dissilicato de lítio exibiram perda de 1% nesse mesmo período (Sailer et al., 2015). Neste contexto, tratamentos de superfície podem atuar na ampliação da interação entre os agentes que compõem esta interface.

Atualmente, os cimentos resinosos são os mais utilizados para cimentar zircônia. No entanto, devido à estrutura da zircônia, seu alto conteúdo cristalino forma uma camada inerte resistente aos ácidos fosfórico e fluorídrico. Além disso, essa cerâmica não possui sílica em sua composição, impedindo a ligação sílica-silano, necessária para silanização (Thompson et al., 2011; Vanderlei et al., 2013).

Diferentes técnicas de tratamento de superfície, mecânicas e químicas, com o intuito de melhorar a adesão do cimento-zircônia têm sido estudadas.

O jateamento com partículas de Al_2O_3 pode ser aplicado em metais e cerâmicas. Essa técnica resulta em uma maior rugosidade superficial, aumento da energia de superfície e da molhabilidade da superfície de cimentação (El-Korashy; El-Refai, 2014). O aumento da RU pode ser atribuído ao aumento da área de superfície e consequente retenção micromecânica (Shin et al., 2014). Autores não identificaram diferenças na morfologia de superfície da zircônia jateada com partículas Al_2O_3 de diferentes tamanhos (Gomes et al., 2013). No entanto, Turp et al. (2013) observaram que quanto maior a partícula do abrasivo, maior a transformação da fase tetragonal para monoclinica. Além disso, estudos demonstraram a presença de defeitos superficiais produzidas pelo jateamento, que podem se tornar uma fonte de concentração de estresse levando a uma falha catastrófica da restauração (Sato et al., 2008; Qeblawi et al., 2010).

A abrasão triboquímica ou silicatização foi inicialmente desenvolvida para o tratamento de superfície de metais e tem sido empregada por muitos anos para melhorar a RU entre o cimento resinoso e a zircônia. Nesta técnica, a superfície do material é jateada com partículas de Al_2O_3 revestidas por sílica (El-Korashy; El-Refai, 2014). A pressão do jateamento incorpora a alumina revestida com sílica na superfície da zircônia, tornando a superfície quimicamente reativa ao silano (Inokoshi et al., 2013; Inokoshi et al., 2014). Estudos demonstraram um aumento da resistência à fratura da Y-TZP após a silicatização (Song et al., 2013; Hjerppe et al., 2016). Entretanto, além dessa técnica também causar a transformação da fase tetragonal para monoclinica (Souza et al., 2013; Turp et al., 2013), a capacidade de promover adesão forte e estável à zircônia ao longo do tempo é questionável (Amaral et al., 2014; Mahmoodi et al., 2016). Embora alguns autores (Attia, 2011) tenham observado um aumento da RU quando este tratamento foi realizado sozinho, a maioria dos estudos recomendam a combinação com algum tratamento químico (silano ou primer de zircônia), pois a silicatização por si só não foi capaz de promover uma forte adesão ao longo do tempo (Mahmoodi et al., 2016; Khan et al., 2017). Sendo assim, a silicatização, embora gere algum dano na superfície da cerâmica, tem sido considerada como um método eficaz, simples e de baixo custo que pode ser utilizado sozinho ou associado com a aplicação de silano.

Outro método para aumentar a rugosidade superficial é através da aplicação de substâncias infiltrantes (compostas por óxidos inorgânicos com sílica, titânio, alumina, magnésio, potássio e rubídio) na superfície de zircônias pelo princípio do condicionamento e infiltração seletivos (selective infiltration etching - SIE) (Aboushelib, 2011). Nesta nova técnica, o material infiltra-se entre os grãos que compõe a cerâmica. Depois de lavar o infiltrante em um banho ácido, todos os vestígios do infiltrante são eliminados e nanoporosidades se formam, nos quais o cimento resinoso pode se infiltrar e polimerizar (Aboushelib et al., 2007). A SIE é um método que transforma superfícies de zircônia não-reativas, lisas e de baixa energia em superfícies altamente reativas e de alta energia (Casucci et al., 2010).

Recentemente, alguns estudos propuseram a utilização de plasmas não térmicos (*Non-thermal Plasma* – NTP) como tratamento de superfície de vitrocerâmicas (Vechiatto-Filho et al., 2014) e de zircônia (Vechiatto-Filho et al., 2017), pois são capazes de modificar a superfície sem causar danos mecânicos, transformando superfícies não-reativas em superfícies reativas o que poderia melhorar o íntimo contato com o cimento resinoso. Os plasmas são gases ionizados contendo uma mistura de elétrons, íons e radicais livres que podem induzir reações químicas, resultando em mudanças significativas nos grupos funcionais de superfície do material (Silva et al., 2011). Estudos identificaram que a aplicação do plasma foi capaz de aumentar a energia superficial (SE) e a molhabilidade dos substratos (Vechiatto-Filho et al., 2014; Dos Santos et al., 2015), melhorando a adesão da superfície tratada ao cimento resinoso (Vechiatto-Filho et al., 2017; Silva et al., 2018).

Com o objetivo de melhorar a resistência adesiva entre os cimentos resinosos e a zircônia odontológica estudos propõe a utilização de lasers de alta potência (Cavalcanti et al., 2009a; Akin et al., 2011; Akin et al., 2012; Dede et al., 2016).

O laser é um dispositivo que produz radiação eletromagnética com características específicas: monocromática (comprimento de onda definido), coerente (relações de fase definidas) e colimada (propaga-se como um feixe) (Gupta; Kumar, 2011). Os lasers mais utilizados para o tratamento de superfície de zircônia são o CO₂, Nd:YAG, Er,Cr:YSGG e Er:YAG. O que diferencia os tipos de lasers é o comprimento de onda da luz emitida. O princípio de ação do laser está baseado na conversão da energia luminosa em calor, que é capaz de promover

alterações morfológicas na estrutura dental e materiais restauradores (Gupta; Kumar, 2011).

O laser de CO₂ emite radiação no comprimento de onda de 10,6 µm, que é prontamente absorvido pela água. A energia é convertida em calor quando absorvida pelas moléculas de água no substrato irradiado, fazendo com que a água evapore na superfície. Gamal et al. (2017) observaram que a irradiação com o Laser de CO₂ com DE= 63,69W/cm² associado ao jateamento com Al₂O₃ e ao silano foi capaz de promover um aumento da RU da zircônia ao cimento resinoso. Autores (Kasraei et al., 2015) concluíram que a irradiação com esse mesmo laser pode representar um método eficaz para o condicionamento da superfície da zircônia, melhorando a resistência de união ao cimento resinoso após termociclagem de armazenamento por 6 meses. No entanto, alguns estudos demonstram que os efeitos térmicos da irradiação com esse laser com densidade de energia (DE) tanto de 3,82J/cm² (Arami et al., 2014) quanto de 265,39J/cm² (Kasraei et al., 2014) podem levar a rachaduras e carbonização na superfície da zircônia.

O laser de Nd:YAG apresenta comprimento de onda de 1064nm e possui uma forte interação com pigmentos. Paranhos et al. (2011) sugeriram que o tratamento com laser Nd:YAG aumenta a rugosidade da zircônia, e consequentemente, a RU do cimento resinoso à zircônia. Por outro lado, estudos demonstraram uma diminuição da RU do cimento à zircônia e ao dissilicato de lítio (Keshvad; Hakimaneh, 2018). Asadzadeh et al. (2017) demonstraram um aumento de temperatura durante a irradiação com esse laser e o estresse causado por essas mudanças de temperatura pode resultar em trincas na superfície da zircônia.

O laser de Er:YAG tem comprimento de onda de 2,94µm o e de Er,Cr:YSGG, 2,78µm. Ambos produzem microexplosões durante a ablação do substrato, resultando em irregularidades superficiais. A ablação ocorre pela absorção de energia pela água presente no material ou na superfície (proveniente da refrigeração) e sua rápida evaporação causando micro explosões capazes de ejetar o substrato adjacente (Usumez; Aykent, 2003; Coluzzi, 2004). Zeidan et al. (2018) observaram que a irradiação com o laser de Er,Cr:YSGG foi capaz de aumentar a rugosidade superficial da zircônia. Uma forte correlação entre o aumento da potência do laser e o aumento da rugosidade da superfície também foi observada. Por outro lado, autores (Zanjani et al., 2015) concluíram que o tratamento superficial da Y-TZP

usando o jateamento com Al_2O_3 foi mais efetivo do que as irradiações com os lasers de CO_2 e de Er,Cr:YSGG.

No que se refere adesão aos cimentos resinosos, enquanto alguns autores encontraram aumento na RU após irradiação com o laser de Er:YAG com DE de 37,68 (Dede et al., 2016) e $119,42 \text{ J/cm}^2$ (Akin et al., 2011; Akin et al., 2012) e duração de pulso 700 μs , outros sugerem que a irradiação com o DE= $129,98 \text{ J/cm}^2$ e duração de pulso de 230 μs (Çaglar; Yanikoglu, 2016) não afetou a resistência à fratura do material, porém não foi capaz de melhorar a RU ao cimento resinoso. Ainda, alguns estudos que não observaram um aumento da RU (Cavalcanti et al., 2009c; Subaşı, Inan, 2012; Erdem et al., 2014, Gomes et al., 2013) não especificam a DE e duração de pulso utilizadas. Cavalcanti et al. (2009b) concluíram que a irradiação com DE de 50,96 e $76,43 \text{ J/cm}^2$ do Laser de Er:YAG não são viáveis para o condicionamento da superfícies de Y-TZP, pois ocorreu derretimento da superfície, grande perda de estrutura com presença de algumas profundas crateras vistas em microscopia eletrônica de varredura. Outro estudo (Cavalcanti et al., 2009c) concluiu que a irradiação com DE de $25,48 \text{ J/cm}^2$ promoveu melhora na RU, mas não maior do que aquela conseguida com o jateamento com óxido de alumínio.

Em relação ao momento da realização do tratamento de superfície, a maioria dos trabalhos na literatura realiza tratamentos de superfície após a sinterização final da zircônia (Demir et al., 2012; Liu et al., 2012; Subaşı; Inan, 2012; Turp et al., 2013; Arami et al., 2014; Erdem et al., 2014; Sciasci et al., 2015). Entretanto, o impacto das partículas causa uma tensão residual sobre a superfície, o que pode gerar transformação da fase tetragonal, mais estável, para a monoclinica, iniciando uma rede de rachaduras. Esse mecanismo de transformação pode afetar negativamente as propriedades mecânicas do material, pois gera uma expansão volumétrica que pode causar tensões internas e microtrincas, o que poderia levar a uma falha prematura da estrutura de zircônia (Chevalier, 2006). Além disso, essa transformação demonstrou diminuir as propriedades mecânicas do material, tais como, módulo de elasticidade e dureza (Chowdhury et al., 2007; Cattani-Lorenti et al., 2011). Caso a resistência intrínseca do material seja superada, a peça pode fraturar (Kosmac et al., 1999; Chang et al., 2009).

Recentemente, alguns estudos (Monaco et al., 2011; Moon et al., 2011; Ghasemi et al., 2014; Kirmali et al., 2014; Kirmali et al., 2015; Silva et al., 2016) propuseram que os tratamentos de superfície de Y-TZP fossem feitos antes da

sinterização final, o que garante que, após a sinterização final, todos os cristais fiquem na forma tetragonal (Moon et al., 2011; Monaco et al., 2013). Monaco et al. (2013) foram os pioneiros, eles observaram que os efeitos do jateamento antes e após a sinterização final na RU foi semelhante. Além disso, o jateamento após a sinterização final induziu a transformação de fase tetragonal para monoclinica. No grupo em que o jateamento foi realizado na condição pré-sinterizada, houve a transformação completa das fases após a sinterização final, consistindo em 100% de fase tetragonal.

Identificamos estudos que testaram o laser de Er:Cr:YSGG em Y-TZP antes da sinterização final que encontraram valores de rugosidade adequados (Kirmali et al., 2015) ou valores semelhantes de RU para a Y-TZP pré-sinterizada e sinterizada (Ghasemi et al., 2014). Lasers de Er:YAG e de Nd:YAG também tem sido testados na fase pré-sinterizada da zircônia (Kirmali et al., 2014) observando valores elevados de rugosidade quando a irradiação com um laser de Er:YAG foi feita após o jateamento com Al_2O_3 . Estes estudos corroboram a validade da realização do tratamento de superfície na fase pré-sinterizada da zircônia.

No estado pré-sinterizado a Y-TZP apresenta menor densidade (Monaco et al., 2013), favorecendo uma maior interação do laser com a superfície cerâmica e podendo evitar também a carbonização (Silva et al., 2016). Além de permitir a transformação reversa de monoclinica para tetragonal, quando realizada a sinterização final (Moon et al., 2011; Monaco et al., 2013).

Portanto, ainda não há um consenso de qual a melhor técnica e momento oportuno para o condicionamento de superfícies cerâmicas policristalinas. A utilização de lasers tem sido proposta, porém, na maioria dos estudos, esses tratamentos são realizados após a sinterização final da cerâmica, o que pode causar a indução da transformação de fase para monoclinica, trincas, carbonização ou, em parâmetros baixos, não ocorre nenhuma alteração. Sendo assim, é importante investigar os efeitos dos diferentes parâmetros do Laser de Er:YAG na superfície da cerâmica Y-TZP antes da sua sinterização final. Além disso, ressalta-se que o tratamento de superfície de sucesso deve promover rugosidade superficial para aumentar a energia de superfície, e consequentemente, a resistência de união com o agente cimentante; não gerar transformação de fase; e sem causar grande perda de volume do material.

Aliado ao tratamento de superfície da zircônia deve-se considerar também a escolha do cimento que juntos vão promover uma efetiva adesão. Por isso, os cimentos resinosos são considerados os materiais de escolha para a cimentação das próteses de cerâmica à estrutura dental, por apresentarem melhor selamento marginal, retenção e aumento da resistência à fratura (Burke et al., 2002).

A base composicional dos cimentos resinosos é um sistema monomérico Bis-GMA (Bisfenol - A metacrilato de glicidila) ou UEDMA (Uretanodimetacrilato) em combinação a monômeros de baixa viscosidade (TEGDMA, EGDMA), além de cargas inorgânicas (lítio, alumínio e óxido de silício) tratadas com silano (agentes de união) (Anusavice, 2005; Manso et al., 2011). A principal diferença dos cimentos resinosos em relação às resinas compostas consiste no fato de que os cimentos apresentam menor porcentual volumétrico de partículas incorporadas à matriz orgânica com o objetivo de adequar a viscosidade às condições específicas e desejáveis de cimentação (De Goes, 1998; Manso et al., 2011).

Atualmente os cimentos resinosos podem ser classificados, de acordo com o mecanismos que utilizam para se unir às estruturas dentárias, como: cimentos convencionais (utilizam condicionamento ácido total com a posterior aplicação de um adesivo), cimentos autocondicionantes (utilizam um primer autocondicionante para preparar as superfícies dentárias e o cimento preparado é aplicado sobre o primer) e cimentos autoadesivos (não requerem nenhum tratamento prévio do substrato dental) (Van Meerbeek et al., 2003).

Existem evidências de que altos valores de resistência adesiva à zircônia são conseguidos com a utilização de materiais com afinidade por óxidos metálicos (Kern; Wegner, 1998; Wolfart et al., 2007). É o caso do monômero fosfatado 10- MDP, que se liga à esta cerâmica pela interação físico-química entre o óxido de zircônio e o componente polimérico do cimento resinoso, através da formação do fósforo-oxigênio-zircônia (P-O-Zr) (Chen et al., 2012). Este monômero pode ser encontrado no cimento resinoso Panavia F 2.0, que foi o primeiro cimento a introduzir esse componente em sua composição, e tem sido considerado o cimento de escolha para cimentação de próteses de zircônia (Dias de Souza et al., 2011; Kim et al., 2011).

De acordo com o fabricante, devido à presença desta molécula, o Panavia F 2.0 é capaz de criar uma forte ligação química à hidroxiapatita e aos metais/óxidos metálicos, garantindo uma adesão confiável ao esmalte e à dentina, à zircônia/alumina e a metais não preciosos, como o titânio. Este cimento consiste em

duas pastas e um primer autocondicionante (ED Primer) contendo co-iniciadores, além disso ele é de dupla polimerização e cimentos resinosos de dupla polimerização foram introduzidos para combinar as características favoráveis dos agentes autopolimerizáveis e fotopolimerizáveis. A justificativa era desenvolver um material com tempo de trabalho estendido capaz de atingir alto grau de conversão tanto na presença quanto na ausência de luz (Faria-e-Silva et al., 2009).

Embora cimentos resinosos contendo 10-MDP demonstraram gerar fortes ligações com zircônia quando comparados a cimentos que não contém este monômero (Kern; Wegner, 1998; Bottino et al., 2014), autores (Inokoshi et al., 2013) demonstraram que o uso destes cimentos sozinho, isto é, sem nenhum tratamento de superfície prévio, não é suficiente para criar uma união forte e estável com zircônia. Portanto, os tratamentos de superfície devem ser aplicados para melhores resultados. Por outro lado, como foi dito anteriormente nesta revisão de literatura, os tratamentos mecânicos após a sinterização podem danificar estruturalmente a superfície da zircônia, diminuindo suas propriedades mecânicas; desta maneira, o uso desses procedimentos permanece controverso.

Até o momento não foi encontrado na literatura nenhum estudo que avaliasse os efeitos do tratamento de superfície com laser de Er:YAG na RU da zircônia pré-sinterizada a um cimento contendo 10-MDP. Somente um estudo (Ghasemi et al., 2014) demonstrou que não haver diferença na RU à este cimento quando a zircônia foi tratada com laser de Er;Cr:YSGG pré e pós-sinterização. Outros estudos (Subaşı; Inan, 2012; Dede et al., 2016; Yenisei et al., 2016) que avaliaram o tratamento com o laser de Er:YAG na zircônia sinterizada observaram aumento da RU ao Panavia F 2.0. Portanto, mais estudos são necessários a fim de se avaliar os efeitos de diferentes tratamentos de superfície e de diferentes momentos de aplicação destes, na RU deste cimento resinoso contendo 10-MDP à zircônia.

Sendo assim, estudos que avaliem, através de diferentes metodologias, a utilização do laser de Er:YAG com diferentes larguras temporais de pulso e a abrasão triboquímica, nas características de superfície, propriedades mecânicas e resistência de união de um cimento resinoso contendo 10-MDP a zircônia pré e pós-sinterizada devem ser realizados.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da variação da largura temporal de pulso do laser de Er:YAG nas características de superfície (morfologia, rugosidade e perda de superfície); na resistência de união a um cimento resinoso e nas propriedades mecânicas (transformação de fase e resistência à flexão) de uma zircônia (3Y-TZP).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Esse estudo foi realizado utilizando-se blocos cerâmicos de 3Y-TZP, com um fator de variação (tratamento de superfície), conforme o delineamento experimental apresentado na Figura 4.1 e Quadro 4.1.

Figura 4.1 – Representação esquemática do delineamento experimental

Fonte: A autora

Quadro 4.1– Especificações dos grupos experimentais

Grupos	Especificações
GC-Controle	Sem tratamento (como sinterizado)
G50-Laser Er:YAG	80mJ; 0.15W; 2Hz; 12,7J/cm ² ; 10s, 7mm distância focal; 50 µs
G100-Laser Er:YAG	80mJ; 0.15W; 2Hz; 12,7J/cm ² ; 10s, 7mm distância focal; 100 µs
G300-Laser Er:YAG	80mJ; 0.15W; 2Hz; 12,7J/cm ² ; 10s, 7mm distância focal; 300 µs
G600-Laser Er:YAG	80mJ; 0.15W; 2Hz; 12,7J/cm ² ; 10s, 7mm distância focal; 600 µs
GUNTC- Abrasão Triboquímica pré-sinterizado	Partículas de 30 µm; 2,8bar; 10s; 10mm de distância, 45°
GTC-Abrasão Triboquímica sinterizado	Partículas de 30 µm; 2,8bar; 10s; 10mm de distância, 45°

Fonte: A autora

4.1.2 Obtenção dos corpos-de-prova

4.1.2.1 Para os ensaios de Perfilometria, MEV, DRX e Microcisalhamento

Um bloco de zircônia pré-sinterizado (VITA In-Ceram YZ 85/40 for InLab; VITA Zahnfabrik, Alemanha), destinado ao processamento CAD/CAM, foi seccionado em máquina de corte Isomet 1000 (Projeto Fapesp 2005/04701-7) (Buehler, Lake Bluff, USA), utilizando disco diamantado, a 250 rpm sob refrigeração, até a obtenção de 140 corpos-de-prova de aproximadamente 9x7x2 mm, para compor a amostra. Essas medidas foram definidas considerando-se que a zircônia reduz aproximadamente 20% do seu volume após a sinterização. Estes espécimes foram divididos em 7 grupos, conforme o tratamento de superfície (n=20) para as metodologias que foram realizadas (Figura 4.2).

Figura 4.2 - Sequência de cortes dos blocos de zircônia pre-sinterizados para obtenção dos corpos de prova

Fonte: A autora

4.1.2.2 Para o ensaio de Resistência a Flexão Biaxial

Para esta metodologia blocos de zircônia pré-sinterizados (VITA In-Ceram YZ 40/19 for InLab; VITA Zahnfabrik, Alemanha) destinados ao uso CAD/CAM foram seccionados até a obtenção de 210 fatias de 1,5 mm de espessura que foram transformadas em discos de 15 mm de diâmetro utilizando-se pontas diamantadas montadas em motor de alta rotação. Essas medidas foram definidas considerando a contração que ocorre durante a sinterização. Sendo assim, após a sinterização os discos apresentavam 12 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura (Figura 4.3).

Figura 4.3 - Transformação das fatias em discos para o ensaio de resistência à flexão

Fonte: A autora

Após os diferentes preparos, todas as amostras foram levadas para uma máquina de ultrassom para limpeza e remoção de resíduos. As amostras foram

aleatoriamente distribuídas nos sete grupos experimentais (n=30). Para o tratamento de superfície das amostras que foram analisadas por meio de perfilometria, as superfícies foram cobertas com duas tiras de fita adesiva de cloreto de polivinil não plastificada (UPVC) (Graphic Tape; Chartpak, Leeds, EUA) com 3mm de largura cada, deixando uma janela central de 7 (altura) x 3 (comprimento), em milímetros, onde foram realizados os tratamentos (Figura 4.4). O GC (controle) não foi submetido a nenhum tipo de tratamento de superfície, os espécimes foram apenas cortados e sinterizados, compondo o grupo controle. Os demais foram tratados conforme descrito a seguir.

Figura 4.4 - Posicionamento das fitas formando a janela de tratamento

Fonte: A autora.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Tratamentos de superfície

4.2.1.2 Irradiação com Laser de Er:YAG (G50, G100, G300, G600)

Foi utilizado o laser de Er:YAG (Fidelis III Fotona, Eslovênia - Processo FAPESP 2012/15141-6) que possui comprimento de onda de 2,94 μm , largura do

pulso regulável entre 50 e 1000 μ s, taxa de repetição de 2 a 50 Hz e diâmetro do feixe de 0,9 mm na distância focal de 7 mm (Figura 4.5). Os parâmetros foram escolhidos a partir de estudos prévios (Silva et al., 2016): 80 mJ de energia e 2 Hz de taxa de repetição, com 7 mm de distância focal, 60% de água e 40% de ar, durante 10 segundos. A densidade de energia foi calculada a partir da fórmula $DE=E/A$, onde DE é a densidade de energia, E é a energia (J) e A é a área do feixe laser (cm^2), totalizando 12,7 J/ cm^2 . A largura de pulso foi o único componente do protocolo de irradiação modificado, conforme os grupos experimentais: G50-50 μ s; G100-100 μ s; G300-300 μ s; G600-600 μ s.

Figura 4.5 - Laser de Er:YAG Fidelis III – Fotona

Fonte: A autora

Para padronização da irradiação foi utilizado um translador motorizado de alta precisão (ESP301, Newport Corporation, Irvine, CA, EUA - Processo FAPESP 2012/15141-6) (Figura 4.6). A energia emitida pelo laser foi verificada por um medidor de potência (Ophir Optronics, Wilmington, MA, EUA) a cada 3 amostras.

Figura 4.6 - Posicionamento da peça de mão do laser de Er:YAG em relação ao corpo de prova no translador

Fonte: A autora

4.2.1.3 Abrasão Triboquímica (GUNTC-GTC)

A silicatização foi realizada com partículas de óxido de alumínio revestido por sílica (SiO_2) de 30 μm , com uma inclinação de 45° (ângulo formado entre a ponta do jateador e a superfície cerâmica), a uma distância de 10 mm e pressão de 2,8 bar durante 10 segundos.

4.2.2 Sinterização

Após os tratamentos de superfície, os espécimes foram sinterizados em forno ZYrcomat (VITA, Zahnfabrik, Alemanha) com ciclo e sinterização de 1530°C por 2 horas, taxa de aquecimento de 25°C/min e tempo de resfriamento de 7,5 horas conforme a recomendação do fabricante (Figura 4.7).

Figura 4.7- Forno utilizado para a sinterização dos corpos de prova de 3Y-TZP

Fonte: A autora

4.2.3 Análise de difração de raios-x

Para determinar se houve transformação de fase da zircônia de monoclinica para tetragonal, após os tratamentos de superfície foi realizada a difração de Raios-X (X' PERT, Philips). A análise consiste da irradiação da superfície da cerâmica (5 μm em profundidade) com um feixe monocromático de Cu-K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) filtrado com níquel, a uma tensão de 40 kV e 45 mA. Foi utilizado um padrão de varredura do tipo contínuo e ângulos inicial e final de 4° e 90° , respectivamente, cobrindo a localização dos picos mais altos das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio (ZrO_2).

4.2.4 Avaliação da perda de superfície

A perda de superfície após os tratamentos foi analisada com um perfilômetro óptico (Proscan, 2100, Scantron, Venture Way, Tauton, UK – Processos Fapesp 2011/17699-1 e 2015/13571-1) (Figura 4.8). Foi realizada uma leitura inicial no perfilômetro, antes dos tratamentos de superfície, para verificar a curvatura dos espécimes. As amostras que possuíam curvatura maior que $0,3\ \mu\text{m}$ foram descartadas. O sensor do aparelho escaneou uma área de 4 mm de comprimento (eixo X) por 2 mm de largura (eixo Y), no centro do corpo de prova. A leitura foi realizada na área tratada e nas superfícies de referência nos dois lados (onde as fitas adesivas ficaram posicionadas). O programa foi ajustado para percorrer um número de 400 passos com tamanho de $0,01\ \text{mm}$ no eixo X e 20 passos com tamanho de $0,1\ \text{mm}$ no eixo Y.

Com o uso de um software específico (Proscan Application software version 2.0.17), a profundidade da área tratada foi calculada com base na subtração da média da altura da área teste, em relação à média da altura das superfícies de referência (Scaramucci et al., 2011).

Figura 4.8 - Leitura da amostra no perfilômetro óptico

Fonte: google imagens e o autor

4.2.5 Avaliação da rugosidade superficial

A rugosidade superficial foi aferida utilizando-se o mesmo perfilômetro óptico. O sensor escaneou 3 regiões distintas com área de 1x1 mm no centro do corpo-de-prova, onde foi realizado o tratamento de superfície. Para esta leitura o programa foi ajustado para percorrer um número de 1000 passos com tamanho de 0,001 mm no eixo X e 05 passos com tamanho de 0,2 mm no eixo Y. Foi realizada uma leitura adicional antes e após os tratamentos para possibilitar a comparação da rugosidade do mesmo espécime. A rugosidade foi calculada a partir da média dos valores de Ra no eixo X e no eixo Y, dada pelo próprio software (Proscan Application software version 2.0.17).

4.2.6 Ensaio de Resistência de União por Microcissalhamento

Para o ensaio de microcissalhamento (μ SBS), em cada um dos 56 espécimes de zircônia selecionados para compor a amostra foram confeccionados seis prolongamentos de cimento resinoso (Panavia F 2.0, Kuraray, Okayama, Japão) (Tabela 4.1), totalizando 336 espécimes ($n=8/\text{grupo}$).

Após o tratamento de superfície, de acordo com os grupos experimentais, todos os corpos-de-prova receberam os prolongamentos de cimento que foram confeccionados com delimitação da área (Shimaoka et al., 2011) adesiva utilizando uma fita adesiva dupla face ácido resistente de 0,05 mm de espessura (Tectae, Manaus, AM, BR) com seis perfurações (diâmetro de 1 mm) feitas por um perfurador de lençol de borracha (modelo Ainsworth, Wilcos do Brasil Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, BR). Um microtubo de silicone com dimensões de 1,0 mm de diâmetro interno e 1,0 mm de altura foi utilizado como matriz para a construção dos corpos-de-prova e posicionado de forma que seu diâmetro interno seja coincidente com a perfuração da fita. As matrizes foram adaptadas sobre as superfícies antes da inserção do cimento resinoso. Em seguida, cimento resinoso foi

manipulado conforme as recomendações do fabricante (Tabela 4.1) e inseridos com o auxílio de uma sonda exploradora OMS e fotoativados.

Os corpos-de-prova ficaram imersos em água destilada a 37°C durante 1 h. Após esse período, as matrizes de silicone foram removidas com o auxílio de uma lâmina de bisturi nº15 (Embramed, Jurubatuba, SP, BR) e em seguida os corpos de prova foram observados em lupa estereoscópica com um aumento de 40x para verificação da ausência de defeitos na interface adesiva. Espécimes com defeitos foram descartados e substituídos por novos para totalizar a amostra. Em seguida, os corpos-de-prova retornaram ao armazenamento por 23hs.

Os espécimes foram adaptados ao dispositivo para execução do teste de microcisalhamento em máquina de ensaio universal (Instron 5942, Canton, MA, EUA). Um fio metálico de 0,2 mm de diâmetro em contato com o semicírculo inferior dos cilindros laçou simultaneamente esse cilindro e o prolongamento da célula de carga, sendo então realizado o ensaio de microcisalhamento com velocidade de 1 mm/min. Os valores de carga máxima suportada pela interface zirconia/material restaurador foram obtidos em Newton e posteriormente convertidos a MegaPascal, dividindo-se a força máxima atingida no momento da fratura (N) pela área da interface adesiva (mm²).

Após 24 horas metade das amostras foi ensaiada, enquanto a outra metade foi envelhecida ficando imersas em água destilada em estufa durante oito meses.

Após a realização do teste de microcisalhamento, o padrão de fratura de cada espécime foi avaliado com o auxílio de um microscópio digital (Dino-Lite Digital Microscope®, AnMo Electronics Corp., New Taipei City, San-Chung District, Taiwan), com aumento de 40 vezes. As fraturas foram classificadas em: adesivas (falhas interfaciais entre zircônia e cimento resinoso); coesivas (falhas exclusivas na zircônia ou no cimento resinoso) e mistas (quando existir mais de um padrão de fratura).

Tabela 4.1 – Descrição dos materiais e composição química

Material	Composição Química	Instrução de uso
Panavia F Pasta A	Dimetacrilatos hidrófobos e hidrófilos, 10-metacriloxidecil di-hidrogênio fosfato, sílica coloidal, sílica silanizada, canforoquinona, peróxido de benzoíla	Misturar pasta A e pasta B por 20 segundos. Inserir a mistura das pastas na peça. Remover os excessos. Fotopolimerizar por 20 segundos para garantir melhor resultado do produto.
Panavia F Pasta B	Dimetacrilatos hidrófobos e hidrófilos, vidro de bário silanizado, óxido de titânio silanizado, fluoreto de sódio, sílica coloidal, sal sulfinato de sódio benzênico 2,4,6 triisopropil, n, n-dietanol p-toluidina e pigmentos	

Fonte: A autora

4.2.7 Análise morfológica por MEV

Com a finalidade de observar as características morfológicas, três amostras escolhidas aleatoriamente de cada grupo foram metalizadas com ouro (MED 010, Balzers, BAL-TEC, Furstentum, Liechtenstein) a 39 mA por 150 segundos, com espessura de cobertura entre 25-30 nanômetros. As fotomicrografias obtidas do microscópio eletrônico de varredura (Quanta 650FEG; FEI, Hillsboro, OR, EUA) foram analisadas com aumentos de 1000 e 10000x, permitindo uma comparação qualitativa dos diferentes tratamentos de superfície.

4.2.8 Resistência à fratura

Para a determinação da resistência à flexão biaxial foi utilizado um dispositivo do tipo pistão sobre três esferas em uma máquina de ensaio universal (EMIC DL 2000, São José dos Pinhais, Brasil). Durante o ensaio, os espécimes ficaram imersos em água destilada com sistema de aquecimento para manter a temperatura

constante de 37°C (Figura 4.9). A resistência à flexão biaxial (σ_f) foi calculada pela equação da norma ASTM F 394-78. Para a análise estatística de Weibull foram ensaiadas 30 pastilhas, onde o parâmetro módulo de Weibull (m) foi estimado pelo método de probabilidade máxima e seu limite superior e inferior dos intervalos de confiança pelo método da razão de verossimilhança.

Figura 4.9 - Dispositivo para o ensaio de flexão biaxial

Fonte: A autora

4.3 Análise dos Dados

Para a análise dos dados obtidos foi utilizado o software Minitab (Minitab 17, Minitab Inc, Pensilvânia, EUA). A distribuição dos dados foi normal e homocedástica, sendo submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($p < 0,05$) para comparação entre os grupos experimentais. Os dados de resistência à flexão também foram avaliados através da análise estatística de Weibull (Weibull ++ Reliasoft, Tucson, EUA) para determinação de dois parâmetros de distribuição: o módulo de Weibull, m , e a resistência característica, σ_0 , estimados pelo método de

probabilidade máxima (maximum likelihood) (Weilbull, 1951). Os dados obtidos nos testes de DR-X e MEV foram avaliados qualitativamente por 2 avaliadores calibrados e descritos.

5 RESULTADOS

Os resultados obtidos foram descritos em duas partes: análise quantitativa (rugosidade, perda de volume, resistência de união e resistência à fratura) e análise qualitativa (análise morfológica com microscopia de varredura e difração de raios-x).

5.1 Rugosidade, Perda de Superfície, Resistência de União e Resistência à flexão

Foram realizadas análises estatísticas separadas para cada um dos ensaios. Os dados de rugosidade e perda de superfície foram testados por ANOVA de um fator, enquanto os dados de RU foram analisados longitudinalmente, ou seja, através dos fatores tratamento e o tempo. Os dados foram avaliados quanto à normalidade na distribuição dos erros amostrais e quanto à homogeneidade das variâncias. Tendo em vista que a distribuição amostral testada foi normal, utilizaram-se o teste ANOVA e o teste de Tukey de comparações múltiplas, com nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Os resultados dos testes de perda de superfície e rugosidade estão dispostos por grupo nas Tabelas 5.1 e 5.2, incluindo médias, desvios-padrão e resultados do teste estatístico de comparações múltiplas.

Tabela 5.1 – Média e desvio padrão dos grupos na análise da rugosidade (Ra, μm)

Grupos Experimentais	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
GC	8	0,76 ^D	$\pm 0,19$	0,55	1,21
G50	8	14,14 ^{AB}	$\pm 3,06$	7,53	17,12
G100	8	15,85 ^A	$\pm 1,45$	14,40	18,92
G300	8	12,03 ^B	$\pm 0,69$	10,64	13,00
G600	8	12,47 ^B	$\pm 0,92$	10,87	13,61
GUNTC	8	3,44 ^C	$\pm 2,11$	1,17	8,16
GTC	8	0,88 ^D	$\pm 0,09$	0,78	1,04

Fonte: A autora

*Médias que não compartilham da mesma letra são estatisticamente diferentes

O Gráfico 5.1 ilustra a diferença de rugosidade entre os grupos experimentais ($p=0,00$). A maior rugosidade foi observada quando a Y-TZP foi irradiada com laser de Er:YAG com 50 e 100 μs de largura de pulso, seguida pelas larguras de pulso de 600 e 300 μs . Na sequência, observou-se que a abrasão triboquímica pré-sinterizada (GUNTC) gera uma rugosidade muito pequena. Contudo, um padrão ainda menos rugoso foi observado nos espécimes em que a abrasão triboquímica foi realizada após a sinterização final (GTC), o qual foi semelhante ao padrão do controle não tratado (GC).

Gráfico 5.1 - Comparações de rugosidade entre os grupos experimentais

Fonte: A autora

A perda de superfície foi analisada com o objetivo de identificar qual dos tratamentos de superfície propostos resultavam em menor perda de superfície da área tratada. A Tabela 5.2 demonstra haver diferença estatisticamente significativa no que se refere a perda de superfície ($p=0,00$), quando os grupos foram comparados.

Tabela 5.2 – Média e desvio padrão dos grupos na análise da perda de superfície (µm)

Grupos Experimentais	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
GC	8	0,00 ^D	±0,00	0,00	0,00
G50	8	16,69 ^C	±5,53	9,44	27,1
G100	8	24,28 ^{BC}	±4,10	17,86	31,1
G300	8	26,97 ^{AB}	±6,86	12,33	33,1
G600	8	34,62 ^A	±10,74	20,75	54,07
GUNTC	8	17,58 ^C	±4,71	10,57	24,56
GTC	8	4,11 ^D	±2,13	1,11	7,27

Fonte: A autora

*Médias que não compartilham da mesma letra são estatisticamente diferentes

A maior perda de superfície foi observada quando a Y-TZP foi irradiada com o parâmetro de 600 μ s de largura de pulso, seguido dos 300 e 100 μ s. A abrasão pré sinterizada (GUNTC) mostrou perda de superfície intermediária que foi semelhante ao G50 μ s. Os menores resultados de perda de superfície foram obtidos com a abrasão triboquímica pós-sinterização (GTC) e grupo controle (GC) (Gráfico 5.2).

Gráfico 5.2 - Comparações múltiplas entre os grupos experimentais na avaliação da perda de superfície

Fonte: A autora

As medidas resumo para todos os grupos experimentais (ANOVA, média e desvio padrão) do ensaio de resistência de união estão apresentadas na Tabela 5.3. A ANOVA detectou diferença estatisticamente significativa para os fatores tratamento ($p=0,00$), tempo ($p=0,00$) e para a interação entre eles ($p=0,00$). O efeito de tempo está presente na medida em que os valores de RU diminuem significativamente após 8 meses de armazenamento para todos os grupos experimentais. Através do teste de comparações múltiplas de Tukey, o tratamento de superfície tem influência na RU nos dois tempos de armazenamento testados. Após 24 h de armazenamento, os maiores valores de RU foram observados para o GTC, enquanto os menores foram detectados nos grupos GC, GUNTC e G50. Os grupos tratados com laser G100, G300 e G600 apresentaram valores intermediários de RU. Contudo, após 8 meses

de armazenamento dos espécimes, em todos os grupos a RU diminuiu drasticamente, com a maior RU observada no GTC e a menor no GUNTC.

Tabela 5.3 - Medidas resumo (média $\pm$ desvio padrão) para valores de resistência de união em MPa

Grupos Experimentais	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
GC 24h	8	7,95 ^{CD}	$\pm 2,46$	4,64	11,16
G50 24h	8	9,72 ^C	$\pm 1,20$	8,71	12,26
G100 24h	8	12,99 ^B	$\pm 2,64$	9,84	17,02
G300 24h	8	14,03 ^{AB}	$\pm 1,90$	11,84	16,74
G600 24h	8	12,36 ^B	$\pm 1,92$	10,15	15,24
GUNTC 24h	8	5,98 ^D	$\pm 0,99$	4,93	7,83
GTC 24h	8	16,28 ^A	$\pm 2,46$	11,74	18,58
GC 8m	8	0,52 ^{EF}	$\pm 0,80$	0,00	2,04
G50 8m	8	2,17 ^{EF}	$\pm 0,39$	1,84	2,97
G100 8m	8	2,23 ^{EF}	$\pm 0,30$	1,89	2,76
G300 8m	8	2,30 ^{EF}	$\pm 0,45$	1,95	3,02
G600 8m	8	2,08 ^{EF}	$\pm 0,33$	1,71	2,74
GUNTC 8m	8	0,00 ^F	$\pm 0,00$	0,00	0,00
GTC 8m	8	2,80 ^E	$\pm 0,44$	2,47	3,55

Fonte: A autora

*Médias que não compartilham da mesma letra são estatisticamente diferentes

Os resultados demonstraram diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos realizados em 24 h, sendo que o tratamento com a abrasão triboquímica sinterizado (GTC) apresentou maiores valores de RU com o cimento resinoso

Panavia F 2.0, seguido do Laser 300 (G300). As demais larguras de pulso geraram valores intermediários, com exceção do Laser 50 (G50) onde foram observados valores de RU comparáveis ao grupo sem tratamento (GC). O menor valor de RU foi observado para abrasão triboquímica pré-sinterizada (GUNTC). Por outro lado, o envelhecimento afetou negativamente a RU de todos os grupos experimentais, sendo que no grupo sem tratamento (GC) e da abrasão triboquímica pré-sinterizada (GUNTC) os corpos-de-prova não resistiram ao armazenamento (Gráfico 5.3).

Gráfico 5.3 - Comparações múltiplas entre os grupos experimentais na avaliação da resistência de união

Fonte: A autora

De uma maneira geral, a análise do padrão de fratura dos corpos de prova demonstrou uma predominância dos tipos de fratura mista e adesiva, para os grupos G100, G300, G600 e GTC. Nos grupos GC) e GUNTC foi observada predominância de fratura adesiva.

A Tabela 5.4 apresenta os valores médios de resistência à flexão dos grupos experimentais.

Tabela 5.4 - Medidas resumo (média $\pm$ desvio padrão) para valores de resistência à flexão em MPa

Grupos Experimentais	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
GC	30	794,9 ^B	$\pm 101,7$	515,4	964,9
G50	30	517,7 ^D	$\pm 76,5$	358,0	715,1
G100	30	576,0 ^{CD}	$\pm 49,6$	438,3	682,6
G300	30	514,1 ^D	$\pm 71,5$	346,2	612,0
G600	30	618,2 ^C	$\pm 104,5$	437,9	848,8
GUNTC	30	826,9 ^B	$\pm 60,9$	689,0	932,9
GTC	30	1149,5 ^A	$\pm 167,6$	759,5	1367,2

Fonte: A autora

*Médias que não compartilham da mesma letra são estatisticamente diferentes

O teste de análise de variância mostrou que houve diferença estatística entre os valores de resistência a flexão dos diferentes grupos experimentais ($p=0,00$). A Y-TZP apresentou o maior valor médio de resistência a flexão quando foi realizada a abrasão triboquímica sinterizado (GTC), seguido dos semelhantes GUNTC (abrasão pré-sinterizada) e GC (sem tratamento). Os grupos irradiados com o Laser de Er:YAG com 600 μ s de largura de pulso apresentou uma resistência intermediária, enquanto que as larguras de pulso de 50, 100 e 300 μ s apresentaram as menores médias de resistência (Gráfico 5.4).

Gráfico 5.4 - Comparações múltiplas entre os grupos experimentais na avaliação da resistência à flexão

Fonte: A autora

A Tabela 5.5 apresenta os resultados de resistência característica (σ_0), que indica o valor de resistência do material correspondente a uma probabilidade de fratura de 63,2%, e módulo de Weibull (m), que indica a confiabilidade do material tomando-se como base a dispersão dos dados de resistência, ambos obtidos por meio da análise de Weibull.

Tabela 5.5 – Parâmetros de Weibull

Grupos Experimentais	Resistência característica σ_0	Módulo de Weibull m
GC	836,7 (804,9 – 869,6) ^B	9,7 (7,4 – 12,9) ^{AB}
G50	550,3 (522,0 – 580,0) ^E	7,2 (5,6 – 9,3) ^B
G100	597,7 (580,8 – 615,2) ^D	13,1 (10,0 – 17,1) ^A
G300	543,7 (522,1 – 566,0) ^E	9,2 (6,9 – 12,5) ^{AB}
G600	662,7 (623,0 – 704,9) ^C	6,1 (4,7 – 7,9) ^B
GUNTC	854,5 (833,6 – 875,9) ^B	15,3 (11,7 – 20,0) ^A
GTC	1217,5 (1168,6 – 1268,4) ^A	9,15 (6,8 – 12,4) ^{AB}

Fonte: A autora

*Médias que não compartilham da mesma letra são estatisticamente diferentes

Analisando-se os intervalos de confiança dos valores obtidos para o módulo de Weibull (m) (Tabela 5.5), nota-se que os maiores valores foram obtidos para os grupos GUNTC (15,3) e G100 (13,1), seguidos dos semelhantes entre si GC (9,7), G300 (9,2) e GTC (9,15). Enquanto que os menores valores dentre os grupos estudados foram observados para o G50 (7,2) e G600 (6,1).

Com relação à resistência característica (σ_0) obtidos na análise de Weibull, os valores foram da mesma ordem encontrada nos resultados de resistência à flexão biaxial. Os valores de resistência característica mais alta e mais baixa foram detectados nos grupos GTC e G300, respectivamente.

5.2 Análise de Difração de Raios-X

As figuras 5.1 e 5.2 apresentam os padrões de DRX das superfícies das amostras de Y-TZP dos grupos controle e tratados. O material Y-TZP, apresentou apenas picos de difração correspondentes à fase da zircônia monoclinica no grupo GTC (jateamento após a sinterização final). Os padrões de DRX da superfície do GC (controle), dos grupos irradiados (G50, G100, G300 e G600) e da abrasão pré-sinterizada (GUNTC) mostraram picos de difração correspondentes à fase zircônia tetragonal (ZrO_2), não tendo sido observados picos referentes à fase monoclinica da zircônia.

Figura 5.1 – Padrões DRX das superfícies da Y-TZP sem tratamento (GC) e irradiadas com o Laser de Er:YAG com as larguras de pulso de 50, 100 e 300 μ s

Fonte: A autora

Figura 5.2 - Padrões DRX das superfícies da Y-TZP irradiada com o Laser de Er:YAG com a largura de pulso de 600 μ s e abrasão triboquímica pré (GUNTC) e pós sinterização (GTC)

Fonte: A autora

5.3 Análise Morfológica em Microscopia Eletrônica de Varredura

As fotomicrografias foram obtidas com aumento de 1000 e 10000 vezes, sendo que as mais representativas de cada grupo experimental estão apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4. A irradiação da superfície da Y-TZP com o laser de Er:YAG utilizando diferentes larguras de pulso promoveu uma efetiva ablação para todos os grupos testados.

A avaliação de MEV indicou que a irradiação de Y-TZP com laser Er:YAG promoveu uma ablação efetiva independentemente da largura do pulso. Uma superfície irregular sem fissuras ou carbonização foi observada. Nos grupos G50, G100, G300 e G600 é possível observar irregularidades semelhantes a uma sucessão de ondas, de dimensão crescente. Ou seja, quanto maior a largura de pulso, maior dimensão de cada uma das ondas, devido ao maior tempo de largura temporal do pulso de maior tamanho, ampliando o tempo de contato entre a energia e a zircônia. No GTC (abrasão triboquímica) é possível observar uma topografia com as ranhuras provenientes do jateamento. Por outro lado, no GUNTC a topografia apresenta-se com muitas irregularidades no menor aumento, e no maior aumento é muito semelhante ao G50. Já no GC, a topografia apresentou-se plana, apenas com as marcas do corte do disco.

Figura 5.3 - Microscopias com aumento de 1000x e 10000x da superfície da Y-TZP irradiada com o laser de Er:YAG. Todos os parâmetros testados foram capazes de modificar a superfície da zircônia, porém com características muito semelhantes entre si que se assemelham a uma sucessão de ondas que se sobrepõem. Quanto maior a largura do pulso maior a sucessão de ondas e maior a profundidade dos vales

Figura 5.4 –Microscopias com aumento de 1000x e 1000x da superfície da Y-TZP sem tratamento e com abrasão triboquímica. GC - Não se observa nenhuma alteração superficial apenas as marcas do disco de corte. GUNTC – Observa-se uma superfície com muitas irregularidades semelhante ao grupo irradiado G600 quando no maior aumento GTC: Observa-se uma morfologia mais rugosa, em comparação ao grupo controle, com aglomerados de deposição de material na superfície

Fonte: A autora

6 DISCUSSÃO

Com vistas a ampliar a retenção das peças protéticas de zircônia e a durabilidade do tratamento restaurador, sugere-se a realização dos tratamentos de superfície. Os tratamentos mais comuns são baseados nas alterações superficiais da zircônia, aumentando a rugosidade superficial e, conseqüentemente, a energia de superfície, além de promover uma retenção micromecânica.

O laser de Er:YAG tem sido preconizado para o tratamento de superfície da zircônia (Cavalcanti et al., 2009b; Akin et al., 2012; Demir et al., 2012; Liu et al., 2012; Subaşı; Inan, 2012; Arami et al., 2014; Erdem et al., 2014; Silva et al., 2016), pois a irradiação é capaz de alterar suas características morfológicas pelo mecanismo de ablação, que remove partículas da superfície através das micro explosões (Kurtulmus-Yilmaz; Aktore, 2018), aumentando a área de superfície de contato e melhorando a resistência de união da zircônia com o agente cimentante na dependência do parâmetro utilizado (Akin et al., 2011; Akin et al., 2012; Dede et al., 2016). Os parâmetros utilizados neste estudo foram embasados na literatura (Silva et al., 2016) e em um estudo piloto. A escolha dos parâmetros é fundamental, pois a literatura demonstra que o uso de lasers pode causar trincas, carbonização (Cavalcanti et al., 2009b; Noda et al., 2010) ou grande perda de volume na superfície da Y-TZP (Silva et al., 2016). Os resultados do estudo piloto indicaram que 80 mJ de energia, DE de 12,7 J/cm² foi o parâmetro mais seguro, por não causar carbonização e grande perda de estrutura visíveis a olho nu, portanto, foi utilizado em todos os grupos experimentais deste trabalho.

A maioria dos trabalhos na literatura realiza tratamentos de superfície após a sinterização final (Demir et al., 2012; Liu et al., 2012; Subaşı; Inan, 2012; Turp et al., 2013; Arami et al., 2014; Erdem et al., 2014; Sciasci et al., 2015). Entretanto, o impacto das partículas do jateamento e as mudanças de temperatura na superfície da zircônia durante a irradiação com o laser podem gerar uma tensão residual na superfície, o que pode levar à transformação de fase tetragonal para monoclínica (Usumez et al., 2013; Aurelio et al., 2016). Esse mecanismo de transformação pode afetar negativamente as propriedades mecânicas do material, pois gera uma expansão volumétrica que pode causar tensões internas e microtrincas, o que poderia levar a uma falha prematura de uma estrutura de zircônia caso a resistência

intrínseca do material seja superada (Kosmac et al., 1999; Chevalier, 2006; Chang et al., 2009). Além disso, esta transformação demonstrou diminuir outras propriedades mecânicas do material, tais como o módulo de elasticidade e a dureza (Chowdhury et al., 2007; Cattani-Lorente et al., 2011).

Identificamos estudos que testaram o laser de Er:Cr:YSGG em 3Y-TZP antes da sinterização final que encontraram valores de rugosidade aumentados (Kirmali et al., 2015; Aras et al., 2016) e valores semelhantes de RU para a zircônia pré-sinterizada e sinterizada (Ghasemi et al., 2014). Lasers de Er:YAG e de Nd:YAG também foram testados no estado pré-sinterizado (Kirmali et al., 2014; Silva et al., 2016) demonstrando valores elevados de rugosidade quando irradiados com laser de Er:YAG. Estes estudos corroboram a validade da realização do tratamento de superfície na fase pré-sinterizada da zircônia.

No estado pré-sinterizado, a Y-TZP apresenta menor densidade (Monaco et al., 2013), favorecendo uma maior interação do laser com a superfície cerâmica (Silva et al., 2016). Além disso, permite a transformação reversa de fase monoclinica para tetragonal quando realizada a sinterização final (Moon et al., 2011; Monaco et al., 2013). Esses resultados estão de acordo com os nossos, na medida em que identificamos fase monoclinica somente no grupo em que a abrasão triboquímica foi realizada após a sinterização final da peça; enquanto nos outros grupos foi observado apenas conteúdo tetragonal. Assim, acreditamos que realizar o tratamento de superfície na fase pré-sinterizada da zircônia seja mais indicado.

A análise de rugosidade fornece informações sobre a topografia superficial, bem como as características estruturais do substrato de ligação. É esperado que uma superfície mais rugosa gere um padrão de retenção micromecânico adicional devido ao aumento na área de superfície (Alves et al., 2015). Neste trabalho, a análise da rugosidade superficial da 3Y-TZP demonstrou que a irradiação com o Laser de Er:YAG com as larguras temporais de pulso de 50, 100, 300 e 600 μ s gerou uma superfície com rugosidade aumentada quando comparada com as dos grupos controle negativo (GC) e positivos (GTC e GUNTC). Esses resultados estão de acordo com os resultados de outros estudos (Turp et al., 2014; Silva et al., 2016) que observaram a superfície da 3Y-TZP mais rugosa quando utilizaram o laser de Er:YAG com as menores larguras de pulso. Sendo assim, os nossos resultados demonstram haver uma efetiva ablação para todos os grupos irradiados. O princípio de ação do laser é baseado na conversão de energia luminosa em calor. A ablação

ocorre pela absorção da energia laser pela água, presente na superfície do material proveniente da refrigeração da peça de mão do equipamento, e sua rápida evaporação causando micro explosões capazes de ejetar o substrato adjacente, resultando em irregularidades superficiais (Usumez; Aykent, 2003; Coluzzi, 2004).

Analizando a morfologia dos diferentes grupos experimentais nas imagens obtidas em MEV, independentemente da largura temporal de pulso utilizada, foram observadas alterações morfológicas com muitas irregularidades e com um padrão muito semelhante entre si. Em todos os grupos experimentais irradiados não foram observadas trincas ou carbonização. No GTC (abrasão triboquímica) é possível observar uma topografia irregular, coberta pelo material de jateamento e com as ranhuras provenientes do jateamento. Por outro lado, no GUNTC a topografia apresenta-se com muitas irregularidades, e no maior aumento é muito semelhante aos grupos irradiados. Esse padrão de superfície mais rugoso nos grupos que foram tratados antes da sinterização final, tanto dos grupos irradiados quanto da abrasão pré-sinterizado, já era esperado, considerando a menor dureza da zircônia em seu estágio pré-sinterizado.

Uma boa adaptação das peças protéticas é fundamental para a saúde dos tecidos periodontais, prevenção de microinfiltração bacteriana podendo assim, evitar a instalação de cárie secundária e também a perda de retenção da peça (Borba et al., 2011). Há controvérsia quanto ao desajuste marginal aceitável. Autores (Beuer et al., 2008) concordam que aberturas marginais até 120 μm são aceitáveis clinicamente. Com relação à desadaptação interna, a Associação Dentária Americana preconiza que a espessura de película de cimento para restaurações cimentadas, deve ser de 25 a 40 μm . Embora estudos (Boitelle et al., 2014; Papadiochou; Pissiotis, 2018) tenham demonstrado que a tecnologia CAD/CAM fornece próteses dentárias dentro da faixa de discrepância marginal clinicamente aceitável, autores (Borba et al., 2011; Martins et al., 2012) observaram haver maior desadaptação em coroa totalmente cerâmica confeccionada com 3Y-TZP do que em coroa metalocerâmica. Sendo assim, o tratamento de superfície não deve acarretar em grande perda de estrutura, tendo em vista que a peça protética confeccionada com a zircônia possui uma desadaptação interna inerente ao material (Martins et al., 2012).

Neste trabalho, foi observada maior perda quando a 3Y-TZP foi irradiada com o parâmetro de 600 μs de largura temporal de pulso, seguido dos parâmetros de 300

e 100 μ s. Os grupos G50 (50 μ s) e GUNTC (abrasão triboquímica pré-sinterizado) apresentaram valores intermediários, semelhantes entre si. Já o grupo GTC (abrasão triboquímica sinterizado) apresentou os menores valores e foi estatisticamente igual ao grupo GC (sem tratamento). Acredita-se que quanto maior a largura temporal de pulso, maior aquecimento do material ocorre (Pich et al., 2013; Turp et al., 2014), resultando em maior perda de superfície. Sendo assim, embora a irradiação produza um aumento na rugosidade do material, ela gera grande perda de estrutura, o que pode levar a uma maior desadaptação da peça protética. Somente um trabalho na literatura avaliou os efeitos da irradiação com o laser de Er:YAG na perda de superfície de material (Silva et al., 2016). Os autores também observaram grande perda de volume quando a irradiação foi realizada com $DE=15,7\text{J/cm}^2$ com as larguras de pulso de 50, 100, 300 e 600 μ s.

O equipamento utilizado neste trabalho permite uma regulação da largura temporal de pulso que está diretamente relacionada com a capacidade de ablação (Turp et al., 2014; Silva et al., 2016). Pulsos mais curtos, como os “super short pulse” (50 μ s), alcançam uma energia mais rapidamente, diminuindo o tempo efetivo de irradiação, consequentemente menos calor é gerado (Majaron et al., 1996; Staninec et al., 2006), reduzindo, portanto, a possibilidade de danos à superfície cerâmica. Até o momento, os efeitos das diferentes larguras de pulso do Laser de Er:YAG na RU da zircônia não foi estudado extensivamente. Enquanto alguns autores encontraram aumento na RU após irradiação com o laser de Er:YAG com DE de 37,68 (Dede et al., 2016) e $119,42\text{ J/cm}^2$ (Akin et al., 2011; Akin et al., 2012) e duração de pulso 700 μ s, outros sugerem que a irradiação com o $DE=129,98\text{ J/cm}^2$ e duração de pulso de 230 μ s (Çağlar; Yanikoğlu, 2016) não foi capaz de melhorar a RU ao cimento resinoso. Ainda, alguns estudos que não observaram um aumento da RU (Cavalcanti et al., 2009b; Foxton et al., 2011; Subaşı; Inan, 2012; Erdem et al., 2014, Gomes et al., 2013) não especificam a DE e duração de pulso utilizada. A principal diferença destes estudos para o nosso, consiste no fato de terem realizado o tratamento de superfície após a sinterização final da zircônia, no qual o material se encontra com maior dureza, portanto mais difícil é a interação do laser com o substrato, e também por utilizarem equipamentos que não possuem regulação da largura temporal de pulso.

Com relação à RU em 24h, nossos resultados demonstraram que a irradiação com o laser de Er:YAG com 100, 300 e 600 μ s de largura temporal de pulso,

aumentaram a RU quando comparadas ao grupo sem tratamento, porém não foi significativamente maior do que o valor observado para a abrasão triboquímica sinterizada (GTC), que apresentou os maiores valores. Por outro lado, a largura temporal de pulso de 50 μ s e abrasão triboquímica pré-sinterizada (GUNTC) demonstraram uma RU estatisticamente semelhante ao grupo sem tratamento. Os baixos valores de RU observados para todos os grupos irradiados e para a abrasão pré-sinterizada, podem estar relacionados à grande rugosidade, acompanhada por muitas irregularidades observadas nas imagens de MEV e confirmadas pelos achados quantitativos, o que provavelmente prejudicou a molhabilidade da zircônia pelo cimento resinoso, considerando que neste estudo não foi utilizado um agente de ligação (silano ou primer de zircônia) (Abi-Rached et al., 2015).

Ao contrário dos nossos resultados de RU, alguns estudos (Monaco et al., 2011; Moon et al., 2011; Sawada et al., 2016) relataram semelhança estatística entre os grupos que foram jateados antes (GUNTC) e após a sinterização final da zircônia (GTC). A diferença entre esses estudos e o nosso pode estar relacionada ao uso ou não de um agente de ligação. Além disso, autores (Ebeid et al., 2018) acreditam que embora uma camada de sílica tenha sido depositada na superfície da zircônia no estágio pré-sinterizado, esta camada é posteriormente incorporada à zircônia, devido ao efeito da contração de sinterização, o que pode justificar os baixos valores de RU observados nesse grupo.

Por outro lado, o envelhecimento afetou negativamente a RU de todos os grupos experimentais. Subaşı e Inan (2012) sugeriram que, durante a irradiação a laser, ocorre micro explosões que formam detritos que são capazes de aderir à superfície da cerâmica. Essa camada seria capaz de se unir fortemente ao cimento resinoso, mas ficaria fracamente ligada à cerâmica, sugerindo que essa adesão não se mantenha ao longo do tempo. Nossos resultados estão de acordo com outros estudos (Foxton et al., 2011; Gomes e t al., 2013) que concluíram que a irradiação com o laser de Er:YAG não resulta em uma RU durável em longo prazo da zircônia ao cimento resinoso, uma vez que os valores encontrados no teste de microcisalhamento após envelhecimento foram muito baixos.

O tratamento de superfície considerado padrão ouro para a superfície de cerâmicas policristalinas é a abrasão triboquímica (Cojet ou Rocatec) após a sinterização final da zircônia (Kern; Wegner, 1998; Thammajarak et al., 2018). Este tratamento pode ser feito com partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica

de diferentes tamanhos 30 ou 110 μm (Sciasci et al., 2015). Este tipo de tratamento foi utilizado neste trabalho para compor o grupo controle positivo e foi observado um aumento significativo da RU à zircônia em 24 h, porém não foi forte e estável ao longo do tempo, na medida em que os valores encontrados após oito meses de armazenamento foram muito baixos. Portanto a abrasão por si só não é capaz de promover uma forte adesão ao longo do tempo. As partículas revestidas com sílica asperizam a superfície e ao mesmo tempo preparam-na para ser quimicamente ativada por um agente de silano (Kern; Wagner, 1998; Inokoshi et al., 2013). Sendo assim, é recomendada a combinação com algum agente de ligação para melhores resultados (Mahmoodi et al., 2016; Khan et al. 2017; Thammajaruk et al., 2018).

A viscosidade, a capacidade de molhamento, além das variações na composição química e nas propriedades mecânicas dos cimentos resinosos também desempenha um papel importante na capacidade de ligação às cerâmicas (Luthy et al., 2006; Wolfart et al., 2007; de Souza et al., 2014). O cimento utilizado em todos os grupos experimentais deste estudo foi o Panavia F 2.0 que contém um monômero éster fosfatado (MDP). Há evidências científicas (Asadzadeh et al., 2017; Yanikoglu et al., 2018) de que os cimentos resinosos contendo esta molécula melhoram a adesão à zircônia devido a afinidade química aos óxidos metálicos. Embora a molécula de MDP pareça ser a molécula-chave na ligação química com os óxidos (Kern; Wegner, 1998), uma maior RU parece estar mais relacionada com a molhabilidade do cimento resinoso na superfície da Y-TZP, que reduz o ângulo de contato entre esses substratos, resultando em uma interação mais íntima entre ambos (Kim et al., 2011). Ainda, autores (de Souza et al., 2014) observaram que a ligação química do MDP à zircônia não se mantém estável a longo prazo. Um cimento resinoso com alta viscosidade pode não penetrar nas irregularidades da superfície tratada. Foi observada alta viscosidade do Panavia F 2.0 quando comparado com os demais cimentos resinosos (Osman et al., 2006; Peroz et al., 2019). As irregularidades geradas pela irradiação, além da não utilização de um agente de ligação em todos os grupos experimentais deste estudo, provavelmente dificultaram a molhabilidade da cerâmica pelo cimento, se expressando nos baixos valores de RU observados. Neste trabalho, optamos pela não utilização de um agente de ligação para que se avaliassem apenas os efeitos dos diferentes tratamentos de superfície mecânicos.

O insucesso de restaurações indiretas se expressa não somente quando ocorre perda de retenção ou infiltração da peça protética, mas também quando ocorrem fraturas do material. O tratamento de superfície ideal deve gerar uma superfície com molhabilidade aumentada que favoreça sua interação com agente cimentante, sem causar grande perda de estrutura da peça protética, de forma a não comprometer a sua adaptação, além de não diminuir suas propriedades mecânicas.

A resistência à flexão é uma propriedade mecânica que determina a maior tensão que o material suporta até a fratura. A partir dos valores de resistência à flexão obtidos neste estudo, foi possível constatar alterações significativas na resistência dos grupos testados. Os grupos irradiados, independentemente da largura temporal de pulso, apresentaram uma diminuição significativa da média de resistência; enquanto o grupo em que a abrasão foi realizada antes da sinterização final (GUNTC) apresentou uma média da resistência estatisticamente semelhante à do grupo sem tratamento (GC), demonstrando que esta escolha de tratamento não altera a resistência do material.

Por outro lado, a abrasão após a sinterização (GTC) resultou em aumento significativo da média de resistência. Nossos resultados concordam com outros estudos (Pozzobon et al., 2017; Ebeid et al., 2018) que observaram maior resistência biaxial da zircônia nos grupos tratados com abrasão triboquímica após a sinterização final quando comparados ao grupo sem tratamento e/ou aos grupos tratados no estágio pré-sinterizado. A literatura tem demonstrado um aumento da resistência à flexão da zircônia, quando submetidos ao tratamento de superfície após a sinterização final. Tal fato está relacionado ao mecanismo de tenacificação dos cristais (T – M) (Aurelio et al., 2016; Kurtumulus-Yilmaz; Aktore, 2018). Embora este tratamento gere defeitos de superfície, que poderiam levar à fratura, estes defeitos parecem permanecer confinados dentro da camada de transformação na superfície (Aurelio et al., 2016; Kurtumulus-Yilmaz; Aktore, 2018). Assim, a tensão de compressão, gerada pelo mecanismo de transformação parece neutralizar quaisquer possíveis efeitos deletérios associados ao jateamento/abrasão (Kosmac et al., 1999; Aurelio et al., 2016). Por outro lado, a literatura já demonstrou que a zircônia está susceptível à LTD (Kobayashi et al., 1981; Chevalier, 2006), sendo assim, a progressão da transformação da fase monoclinica da superfície para o corpo do material, pode gerar uma rede de microtrincas e tensões de tração que poderiam então, diminuir a resistência do material e levar à fratura da peça.

Não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que avaliasse os efeitos das diferentes larguras de pulso nas propriedades mecânicas da zircônia. Um estudo (Kurtumulus-Yilmaz; Aktore, 2018) avaliou os efeitos da irradiação com laser de Er,Cr:YSGG na zircônia pré-sinterizada e concluiu que a aplicação do tratamento neste estágio não é recomendada pois em termos de resistência à flexão a zircônia foi prejudicada. Estes resultados estão de acordo com os nossos, pois também detectamos diminuição de resistência após a irradiação com o laser de Er:YAG independentemente da largura temporal de pulso, sugerindo que este tipo de tratamento gera defeitos maiores na superfície capazes de iniciar a fratura do material.

Através do módulo Weibull (m), é possível caracterizar a confiabilidade e a probabilidade de fratura de materiais frágeis. Um material com maior módulo mostra uma maior confiabilidade estrutural, maior nível de integridade estrutural e potencialmente maior confiabilidade clínica. Por outro lado, quanto menor o valor do módulo, mais falhas e defeitos no material e, conseqüentemente, menor confiabilidade (Weibull, 1951). Neste estudo, o módulo m se mostrou adequado para cerâmica mesmo após os diferentes tratamentos de superfície, com valores variando de 6,1 a 15,3 (Johnson, 1983). No entanto, mesmo que o módulo m esteja dentro do adequado para os grupos irradiados, é possível observar uma redução significativa na média de resistência demonstrando que durante este tratamento a superfície da cerâmica foi danificada.

Do exposto, os resultados obtidos neste estudo nos permitem sugerir que a regulação da largura temporal de pulso possui efeito sobre as características da 3Y-TZP pré-sinterizada. A irradiação com as diferentes larguras de pulso do laser de Er:YAG, mesmo utilizando parâmetros de irradiação baixos, com $DE=12,7 \text{ J/cm}^2$, apesar de ter possibilitado a transformação reversa dos cristais, criou uma superfície muito irregular e com grande perda de superfície. Além disso, a resistência flexural diminuiu significativamente e a RU entre o cimento resinoso e a 3Y-TZP irradiada é fraca, falhando significativamente ao longo do tempo; portanto, seu uso não é recomendado. A abrasão triboquímica antes da sinterização final, embora tenha criado uma superfície rugosa com pouca perda de superfície e sem diminuir a resistência do material, não foi eficaz em aumentar a resistência adesiva. A abrasão triboquímica após a sinterização final foi o método de tratamento de superfície mais efetivo, pois embora tenha gerado transformação de fase, causou pouca perda de

superfície e aumento da resistência à flexão. Por outro lado, a resistência adesiva não se manteve estável ao longo do tempo; observa-se, portanto, que a adesão à zircônia ainda é um desafio.

7 CONCLUSÕES

Dentro dos limites do presente estudo, pode-se concluir que:

1. A irradiação com o laser de Er:YAG, independentemente da largura temporal de pulso, gerou uma superfície muito irregular e com grande perda de material, afetando negativamente a resistência à flexão da zircônia. Além disso, criou uma fraca adesão ao cimento resinoso, falhando significativamente ao longo do tempo; portanto, seu uso não é recomendado.
2. A abrasão triboquímica após a sinterização final foi o método de tratamento de superfície mais efetivo, pois, embora tenha causado transformação de fase e a resistência adesiva não tenha se mantido estável ao longo do tempo; este tratamento causou pouca perda de superfície e aumento da resistência à flexão do material.

REFERÊNCIAS¹

- Abi-Rached FO, Martins SB, Almeida-Júnior AA, Adabo GL, Sousa Goes M, Fonseca RG. Air abrasion before and/or after zirconia sintering: surface characterization, flexural strength, and resin cement bond strength. *Oper Dent*. 2015 Mar-Apr;40(2):E66-75. doi: 10.2341/14-013-LR1.
- Aboushelib MN. Evaluation of zirconia/resin bond strength and interface quality using a new technique. *J Adhes Dent*. 2011 Jun;13(3):255-260. doi: 10.3290/j.jad.a19241
- Aboushelib MN, De Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. *Dent Mater*. 2005 Oct;21(10):984-91. doi:10.1111/j.1532-849X.2007.00244.x
- Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *J Prosthet Dent*. 2007 Nov;98(5):379- 88. doi: 10.1016/S0022-3913(07)60123-1.
- Akın H, Ozkurt Z, Kirmalı O, Kazazoglu E, Ozdemir AK. Shear bond strength of resin cement to zirconia ceramic after aluminum oxide sandblasting and various laser treatments. *Photomed Laser Surg*. 2011 Dec;29(12):797-802. doi:10.1089/pho.2011.3039
- Akın H, Tugut F, Akin GE, Guney U, Mutaf B. Effect of Er:YAG laser application on the shear bond strength and microleakage between resin cements and Y-TZP ceramics. *Lasers Med Sci*. 2012 Mar;27(2):333–8. doi:10.1007/s10103-011-0883-4.
- Alves M, Campos F, Bergoli CD, Bottino MA, Özcan M, Souza R. Effect of Adhesive Cementation Strategies on the Bonding of Y-TZP to Human Dentin. *Oper Dent*. 2015 Oct 28. doi: 10.2341/15-052-L.
- Amaral R, Rippe M, Oliveira BG, Cesar PF, Botino MA, Valandro LF. Evaluation of Tensile Retention of YTZP Crowns After Long-term Aging: Effect of the Core Substrate and Crown Surface Conditioning. *Operat Dent*. 2014 nov-Dec;39(6):619-26.

¹ De acordo com o Estilo Vancouver.

American Dental Association. Guide to dental materials and devices. 5th ed. Chicago: American Dental Association; 1970. p. 87-8.

Anusavise KJ. Phillips materiais dentários. 11a ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005.

Arami S, Tabatabae MH, Namdar SF, Chiniforush N. Effects of different lasers and particle abrasion on surface characteristics of zirconia ceramics. J Dent Tehran. 2014 Mar;11(2):233-41.

Aras WMF, Barroso JSM, Blay A, Rodrigues JA, Cassoni A. Er,Cr:YSGG laser irradiation influence on Y-TZP bond strength to resin cement. Ceram Int. 2016 42:13790–13795. doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.180

Asadzadeh N, Ghorbanian F, Ahrary F, Rajati Haghi H, Karamad R, Yari A, Javan A. Bond Strength of Resin Cement and Glass Ionomer to Nd:YAG Laser-Treated Zirconia Ceramics. J Prosthodont. 2017 Apr;28(4):e881-e885. doi: 10.1111/jopr.12651.

Attia A. Bond strength of three luting agents to zirconia ceramic-influence of surface treatment and thermocycling. J Appl Oral Sci. 2011;19: 388-95.

Aurelio IL, Marchionatti AM, Montagner AF, May LG, Soares FZ. Does air particle abrasion affect the flexural strength and phase transformation of Y-TZP? A systematic review and meta-analysis. Dent Mater. 2016 Jun;32(6):827-45. doi:10.1016/j.dental.2016.03.021

Bahrami B, Askari N, Tieleman N, et al. Effect of low fluency dentin conditioning on tensile bond strength of composite bonded to Er:YAG laser-prepared dentin: a preliminary study. Lasers Med Sci. 2011 Mar;26(2):187-91. doi:10.1007/s10103-010-0767z.

Beuer F, Schweiger J, Edelhoff D. Digital dentistry: an overview of recent developments for CAD/CAM generated restorations. Br Dent J. 2008 May 10;204(9):505-11. doi: 10.1038/sj.bdj.2008.350.

Boitelle P, Mawussi B, Tapie L, Fromentin O. A systematic review of CAD/CAM fit restoration evaluations. J Oral Rehabil 2014 Nov;41(11):853-74. doi: 10.1111/joor.12205.

Borba M, Cesar PF, Griggs JA, Della Bona A. Adaptation of all-ceramic fixed partial dentures. *Dent Mater.* 2011 Nov;27(11):1119-26. doi: 10.1016/j.dental.2011.08.004.

Bottino MA, Bergoli C, Lima EG, Marocho SMS, Souza RO, Valandro LFI. Bonding of Y-TZP to dentin: effects of Y-TZP surface conditioning, resin cement type, and aging. *Oper Dent* 2014 May-Jun;39(3):291-300. doi: 10.2341/12-235-L.

Burke FJ, Fleming GJ, Nathanson D, Marquis PM. Are adhesive technologies needed to support ceramics? An assessment of the current evidence. *J Adhes Dent.* 2002 Spring;4(1):7-22.

Çağlar İ, Yanıkoğlu N. The effect of sandblasting, er:yag laser, and heat treatment on the mechanical properties of different zirconia cores. *Photomed Laser Surg.* 2016 Jan;34(1):17-26. doi: 10.1089/pho.2015.3980.

Carmelino C, Lepore M, Gaeta GM, Riccio C, De Rosa A, De Rosa M. Er:YAG laser treatments on dentine surface: Micro-Raman spectroscopy and SEM analysis. *J Dent.* 2004; 32(5): 399-405. doi:10.1016/j.jdent.2004.01.011

Carrabba M, Keeling AJ, Aziz A, Vichi A, Fabian Fonzar R, Wood D, Ferrari M. Translucent zirconia in the ceramic scenario for monolithic restorations: A flexural strength and translucency comparison test. *J Dent.* 2017 May;60:70-6. doi:10.1016/j.jdent.2017.03.002

Castro HL, Corazza PH, Paes-Junior TA, Bona AD. Influence of Y-TZP ceramic treatment and different resin cements on bond strength to dentin. *Dent Mater.* 2012 Nov;28(11):1191-7. doi:10.1016/j.dental.2012.09.2003.

Casucci A, Mazzitelli C, Monticelli F, Toledano M, Osorio R, Osorio E, Papacchini F, Ferrari M. Morphological analysis of three zirconium oxide ceramics: Effect of surface treatments. *Dent Mater.* 2010 Aug;26(8):751-60. doi: 10.1016/j.dental.2010.03.020.

Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HW. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomater.* 2011 Feb;7(2):858-65. doi: 10.1016/j.actbio.2010.09.020.

Cavalcanti AN, Pilecki P, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Gianinni M, Marchi GM. Evaluation of the surface roughness and morphologic features of Y-TZP ceramics after different surface treatments. *Photomed Laser Surg.* 2009a Jun;27(3):473-9. doi:10.1089/pho.2008.2293.

Cavalcanti AN, Pilecki P, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Gianinni M, Marchi GM. Bond strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments. *Oper Dent*. 2009b may-Jun;34(3):280-7. doi:10.2341/08-80.

Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi GM. Y-TZP ceramics: Key concepts for clinical application. *Oper Dent*. 2009c May-Jun;34(3):344-51. doi:10.2341/08-79.

Chaiyabutr Y, McGowan S, Phillips KM, Kois JC, Giordano RA. The effect of hydrofluoric acid surface treatment and bond strength of a zirconia veneering ceramic. *J Prosthet Dent*. 2008 Sep;100(3):194-202. doi:10.2341/07-141.

Chang JH, Hsuan CL, Wei HT. Effect of abrasive grinding on the strength of Y-TZP. *Eur Ceramic Soc*. 2009 Sep;29(12):2665–9. doi: 10.16/j.purceramcor.2009.02.011.

Chen L, Suh BI, Brown D, Chen X. Bonding investigation of primed zirconia ceramics for evidence of chemical bonding and improved bond strength. *Am J Dent*. 2012;25:103–8.

Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006 Feb;27(4):535-43. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.07.034

Chowdhury S, Vohra YK, Lemons JE, Ueno M, Ikeda J. Accelerating aging of zirconia femoral head implants: change of surface structure and mechanical properties. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2007 May;81(2):486-92. doi:10.1002/jbm.b.30688

Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res*. 1989 Jan;23(1):45–61. doi:10.1002/jbm.820230105

Coluzzi DJ. Fundamentals of dental lasers: Science and instruments. *Dent Clin N Am*. 2004 Oct;48(4):751–70.

Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review. *Prosthet Dent*. 2007 Nov;98(5):389-404. doi:10.1016/s0022-3913(07)60124-3

Da Silva EM, Miragaya L, Sabrosa CE, Maia LC. Stability of the bond between two resin cements and an yttria-stabilized zirconia ceramic after six months of aging in water. *J Prosthet Dent*. 2014 Sep;112(3):568-75. doi:10.1016/j.prosdent.2013.12.003.

De Goes MF. Cimentos resinosos. Restaurações estéticas com resina composta em dentes posteriores. São Paulo: Artes médicas; 1998.

De Souza GM, Hennig D, Aggarwal A, Tam LE. The use of MDP-based materials for bonding to zirconia. *J Prosthet Dent*. 2014 Oct;112(4):895-902. doi: 10.1016/j.prosdent.2014.01.016.

Dede DÖ, Yenisey M, Rona N, Öngöz Dede F. Effects of Laser Treatment on the Bond Strength of Differently Sintered Zirconia Ceramics. *Photomed Laser Surg*. 2016 Jul;34(7):276-83. doi: 10.1089/pho.2015.4064.

Demir N, Subaşı MG, Ozturk N. Surface roughness and morphologic changes of zirconia following different surface treatments. *Photomed Laser Surg*. 2012 Jun;30(6):339-45. doi:10.1089/pho.2011.3213.

Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*. 2008 Mar;24(3):299-307. doi:10.1016/j.dental.2007.05.007

Dias de Souza GM, Thompson VP, Braga RR. Effect of metal primers on microtensile bond strength between zirconia and resin cements. *J Prosthet Dent*. 2011 May;105(5):296-303. doi: 10.1016/S0022-3913(11)60055-3.

Dos Santos DM, Vechiato-Filho AJ, Silva EVF, Goiato MC, Cesar PF, Rangel EC et al. Aging effect of atmospheric air on zirconia surfaces treated by nonthermal plasma. *J Adhes Dent*. 2015 Aug;17(5):413-9. doi: 10.3290/j.jad.a35011.

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 Jan;103(1):143-50. doi:10.1002/jbm.b.33184.

Ebeid K, Wille S, Salah T, Wahsh M, Zohdy M, Kern M. Bond strength of resin cement to zirconia treated in pre-sintered stage. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2018 Oct;86:84-88. doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.06.027.

Egilmez F, Ergun G, Cekic-Nagas I, Vallittu PK, Lassila LVJ. Factors affecting the mechanical behavior of Y-TZP. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2014 Sep;37:78–87. doi:10.1016/j.jmbbm.2014.05.013.

El-Korashy DI, El-Refai DA. Mechanical properties and bonding potential of partially stabilized zirconia treated with different chemomechanical treatments. *J Adhes Dent.* 2014 Aug;16(4):365-76. doi: 10.3290/j.jad.a32069.

Erdem A, Akar GC, Kose T. Effects of different surface treatments on bond strength between resin cements and zirconia ceramics. *Oper Dent.* 2014 May;39(3):E118-27. doi:10.2341/12-420-L.

Faria-e-Silva AL, Moraes RR, Ogliari FA, Piva E, Martins LR. Panavia F: the role of the primer. *J Oral Sci.* 2009 Jun;51(2):255-9.

Fonseca RG, Oliveira A-RF, Santos NRJM, Rambaldi E, Baldissara P. Effect of particle size on the flexural strength and phase transformation of an airborne-particle abraded yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic. *J Prosthet Dent.* 2013 Dec;110(6):510-4. doi: 10.1016/j.prosdent.2013.07.007

Fonzar F, Carrabba M, Sedda M, Ferrari M, Goracci C, Vichi. Flexural resistance of heat-pressed and CAD-CAM lithium disilicate with different translucencies. *Dent. Mater.* 2017 Jan;33(1):63–70. doi:10.1016/j.dental.2016.10.005.

Foxton RM, Cavalcanti AN, Nakajima M, Pilecki P, Sherrieff M, Melo L, Watson TF. Durability of resin cement bond to aluminium oxide and zirconia ceramics after air abrasion and laser treatment. *Prosthodont.* 2011 Feb;20(2):84–92. doi:10.1111/j.1532-849X.2010.00678.x.

Gamal AE, Medioni E, Rocca JP, Fornaini C, Muhammad OH, Brulat-Bouchard N. Shear bond, wettability and AFM evaluations on CO2 laser-irradiated CAD/CAM ceramic surfaces. *Lasers Med Sci.* 2017 May;32(4):779-85. doi: 10.1007/s10103-017-2171-4.

Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature.* 1975;258:703–4.

Ghasemi A, Kermanshah H, Ghavam M, Nateghifard A, Torabzadeh H, Nateghifard A, Zolfagharnasab K, Ahmadi H. Effect of Er,Cr:YSGG laser treatment on microshear bond strength of zirconia to resin cement before and after sintering. *J Adhes Dent.* 2014 Aug;16(4):377-82. doi:10.3290/j.jad.a32444.

Gomes AL, Castillo-Oyagüe R, Lynch CD, Montero J, Albaladejo A. Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental prosthetic frameworks. *J Dent*. 2013 Jan;41(1):31-41. doi: 10.1016/j.jdent.2012.09.013.

Gomes EA, Assunção WG, Rocha EP, Santos PH. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. *Cerâmica*. 2008;54(331):329-5.

Gupta S, Kumar S. Lasers in dentistry: An overview. *Trends Biomater*. 2011;25(3):119-23.

Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Hammerle CHF. Surface characterization of dental Y-TZP ceramic after air abrasion treatment. *J Dent*. 2012 Sep;40(9):723-35. doi:10.1016/j.jdent.2012.05.003.

Harada K, Raigrodski AJ, Chung KH, Flinn BD, Dogan S, Mancl LA. A comparative evaluation of the translucency of zirconias and lithium disilicate for monolithic restorations. *J Prosthet Dent*. 2016 Aug;116(2):257-63. doi: 10.1016/j.prosdent.2015

Hjerppe J, Närhi TO, Vallittu PK, Lassila LV. Surface roughness and the flexural and bend strength of zirconia after different surface treatments. *J Prosthet Dent*. 2016 Oct;116(4):577-583. doi: 10.1016/j.prosdent.2016.02.018

Inokoshi M, Kameyama A, De Munck J, Minakuchi S, Van Meerbeek B. Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia. *J Dent*. 2013 Feb;41(2):170-9. doi: 10.1016/j.jdent.2012.10.017.

Inokoshi M, Zhang F, De Munck J, Minakuchi S, Naert I, Vleugels J, Van Meerbeek B, Vanmeensel K. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. *Dent Mater*. 2014 Jun;30(6):669-78. doi: 10.1016/j.dental.2014.03.005.

Johnson CA. Fracture statics of multiple flaw distribution. In *fracture mechanics of ceramics*, vol. 5. New York: Plenum Press. 1983. p. 365–86

Kasraei S, Rezaei-Soufi L, Heidari B, Vafaei F. Bond strength of resin cement to CO₂ and Er:YAG laser- treated zirconia ceramic. *Restor Dent Endod*. 2014 Nov;39(4):296-302. doi:10.5395/rde.2014.39.4.296.

Kasraei S, Rezaei-Soufi L, Yarmohamadi E, Shabani A. Effect of CO₂ and Nd:YAG Lasers on Shear Bond Strength of Resin Cement to Zirconia Ceramic. *J Dent (Tehran)*. 2015 Sep;12(9):686-94.

Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dent Mater*. 2008 Mar;24(3):289-98. doi:10.1016/j.dental.2007.05.005

Keshvad A, Hakimaneh SMR. Microtensile Bond Strength of a Resin Cement to Silica-Based and Y-TZP Ceramics Using Different Surface Treatments. *J Prosthodont*. 2018 Jan;27(1):67-74. doi: 10.1111/jopr.12622.

Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater*. 1998 Jan;14(1):64-71.

Khan AA, Al Kheraif AA, Jamaluddin S, Elsharawy M, Divakar DD. Recent trends in surface treatment methods for bonding composite cement to zirconia: a review. *J Adhes Dent*. 2017;19(1):7-19. doi: 10.3290/j.jad.a37720.

Kim JW, Covell NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y. Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM zirconia. *J Dent Res*. 2010 Jan;89(1):91–5. doi:10.1177/0022034509354193.

Kim MJ, Kim YK, Kim KH, Kwon TY. Shear bond strengths of various luting cements to zirconia ceramic: surface chemical aspects. *J Dent* 2011;39:795-803.

Kirmali O, Akin H, Kapdan A. Evaluation of the surface roughness of zirconia ceramics after different surface treatments. *Acta Odontol Scand*. 2014 Aug;72(6):432-9. doi:10.3109/00016357.2013.853320.

Kirmali O, Kustarci A, Kapdan A. Surface roughness and morphologic changes of zirconia: Effect of different surface treatment. *Nigeri Clini Pract*. 2015 Jan-Feb;18(1):124-9. doi:10.4103/1119-3077.146994.

Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after aging. *Solid State Ionics* 1981 Aug;3/4:489–93. doi:10.1016/0167-2738(81)90138-7.

Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater*. 1999 Nov;15(6):426–33.

Kurtulmus-Yilmaz S, Aktore H. Effect of the application of surface treatments before and after sintering on the flexural strength, phase transformation and surface topography of zirconia. *J Dent*. 2018 May;72:29-38. doi: 10.1016/j.jdent.2018.02.006.

Lin Y, Song X, Chen Y, Zhu Q, Zhang W. Effect of Er:YAG laser irradiation on bonding property of zirconia ceramics to resin cement. *Photomed Laser Surg*. 2013 Dec;31(12):619-25. doi: 10.1089/pho.2013.3489.

Liu Q, Shao L, Hu C, Deng B, Yi Y, Wen N. Mechanical properties of Y-TZP ceramic after different surface treatments. *Key Eng Mater*.2012;492:71-4.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.492.71>

Luthy H, Loeffel O, Hammerle CH. Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. *Dent Mater* 2006 Feb;22(2):195-200. doi: 10.1016/j.dental.2005.04.016

Mahmoodi N, Hooshmand T, Heidari S, Khoshro K. Effect of sandblasting, silica coating, and laser treatment on the microtensile bond strength of a dental zirconia ceramic to resin cements. *Lasers Med Sci*. 2016;31(2):205-11. doi: 10.1007/s10103-015-1848-9.

Majaron B, Lukac M, Sustercic D, Funduk N, Skaleric U. Threshold and efficiency analysis in Er:YAG ablation of hard dental tissue. *Proc SPIE* 2922. 1996:233–42.

Manicone PF, Iommetti PR, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007 Nov;35(11):818-26. doi:10.1016/j.jdent.2007.07.008

Manso AP, Silva NR, Bonfante EA, Pegoraro TA, Dias RA, Carvalho RM. Cements and adhesives for all-ceramic restorations. *Dent Clin North Am*. 2011 Apr;55(2):311-32, ix. doi: 10.1016/j.cden.2011.01.011.

Martins LM, Lorenzoni FC, Melo AO, Silva LM, Oliveira JLG, Oliveira PCG, Bonfante G. Internal fit of two all-ceramic systems na metalceramic crowns. *J Appl Oral Sci*. 2012 Mar-Apr;20(2):235-40.

Miyazaki T, Matsumura TNH, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *Prosthodont*. 2013;57: 236-261.

Mochales C, Maerten A, Rack A, Cloetens P, Mueller WD, Zaslansky P, Fleck C. Monoclinic phase transformations of zirconia-based dental prostheses, induced by clinically practised surface manipulations. *Acta Biomater.* 2011 Jul;7(7):2994-3002. doi: 10.1016/j.actbio.2011.04.007

Monaco C, Cardelli P, Scotti R, Valandro LF. Pilot evaluation of four experimental conditioning treatments to improve the bond strength between resin cement and Y-TZP ceramic. *J Prosthet Dent.* 2011 Feb;20(2):97-100. doi:10.1111/j.1532-849x.2010.00677.x.

Monaco C, Tucci A, Esposito L, Scotti R. Microstructural changes produced by abrading Y-TZP in presintered and sintered conditions. *J Dent.* 2013 Feb;41(2):121-6. doi:10.1016/j.jdent.2012.06.009.

Moon J-E, Kim S-H, Lee J-B, Ha S-R, Choi Y-S. The effect of preparation order on the crystal structure of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal and the shear bond strength of dental resin cements. *Dent Mater.* 2011 Jul;27(7):651-7. doi:10.1016/j.dental.2011.03.005.

Noda M, Okuda Y, Tsuruki J, Minesaki Y, Takenouchi Y, Ban S. Surface damages of zirconia by Nd:YAG dental laser irradiation. *Dent Mater J.* 2010 Oct;29(5):536–41.

Osman SA, McCabe JF, Walls AW. Film thickness and rheological properties of luting agents for crown cementation. *Eur J Prosthodont Restor Dent.* 2006 14:23–27.

Oyagüe RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R. Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely-sintered zirconium-oxide ceramic. *Dent Mater.* 2009 Feb;25(2):172-9. doi: 10.1016/j.dental.2008.05.012.

Ozcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a Systematic review and meta-analysis. *J Adhes Dent.* 2015 Feb;(17):17–26. doi:10.3290/j.jad.a33525.

Papadiochou S, Pissiotis AL. Marginal adaptation and CAD-CAM technology: A systematic review of restorative material and fabrication techniques. *J Prosthet Dent.* 2018 Apr;119(4):545-51. doi: 10.1016/j.prosdent.2017.07.001

Paranhos MP, Burnett LH Jr, Magne P. Effect Of Nd:YAG laser and CO2 laser treatment on the resin bond strength to zirconia ceramic. *Quintessence Int.* 2011 Jan;42(1):79-89.

Pereira GKR, Guillard LF, Dapieve KS, Kleverlaan CJ, Rippe MP, Valandro LF. Mechanical reliability, fatigue strength and survival analysis of new polycrystalline translucent zirconia ceramics for monolithic restorations. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2018 Sep;85:57-65. doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.05.029.

Peroz I, Mitsas T, Erdelt K, Kopsahilis N. Marginal adaptation of lithium disilicate ceramic crowns cemented with three different resin cements. *Clin Oral Investig*. 2019 Jan;23(1):315-20. doi: 10.1007/s00784-018-2438-6.

Pich O, Franzen R, Gutknecht N, Wolfart S. Laser treatment of dental ceramic/cement layers: transmitted energy, temperature effects and surface characterization. *Lasers Med Sci*. 2013 Feb;30(2):591-7. doi:10.1007/s10103-013-1340-3.

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

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 Aug 1;77:828-35. doi: 10.1016/j.msec.2017.03.299.

Qeblawi DM, Muñoz CA, Brewer JD, Monaco EA Jr. The effect of zirconia surface treatment on flexural strength and shear bond strength to a resin cement. *J Prosthet Dent*. 2010 Apr;103(4):210-20. doi: 10.1016/S0022-3913(10)60033-9.

Raigrodski AJ. Contemporary materials and Technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. *J Prosthet Dent*. 2004 Dec;92(6):557-62. doi: 10.1016/s0022391304006158.

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 Jun;31(6):603–23. doi: 10.1016/j.dental.2015.02.011.

Sato H, Yamada K, Pezzotti G, Nawa M, Ban S. Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment. *Dent Mater J*. 2008 May;27(3):408-14.

Sawada T, Spintzyk S, Schille C, Zöldföldi J, Paterakis A, Schweizer E et al. Influence of Pre-Sintered Zirconia Surface Conditioning on Shear Bond Strength to Resin Cement. *Materials (Basel)*. 2016 Jun 25;9(7):pii: E518. doi: 10.3390/ma9070518.

Scaramucci T, Hara AT, Zero DT, Ferreira SS, Aoki IV, Sobral MAP. In vitro evaluation of the erosive potencial of orange juice modified by food additives in enamel and dentine. *J Dent*. 2011 Dec;39(12):841-8. doi: 10.1016/j.jdent.2011.09.004

Sciasci P, Abi-Rached FO, Adabo GL, Baldissara P, Fonseca RG. Effect of surface treatments on the shear bond strength of luting cements to Y-TZP ceramic. *J Prosthet Dent*. 2015 Mar;113(3):212-9. doi:10.1016/j.prosdent.2014.09.012.

Shimaoka AM, Andrade AP, Cardoso MV, De Carvalho RRC. The importance of adhesive area delimitation in a microshear bond strength experimental design. *J Adhes Dent*. 2011 Aug;13(4):307-14. doi: 10.3290/j.jad.a19819.

Shin Y-J, Shin Y, Yi Y-A, Kim J, Lee I-B, Cho B-H, Son H-H, Seo D-G. Evaluation of the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic after different surface treatments. *Scanning*. 2014 Sep-Oct;36(5):479-86. doi:10.1002/sca.21142.

Silva BTF, Trevelin LT, Teixeira FS, Salvadori MC, Cesar PF, Matos AB. Non-thermal plasma increase bond strength of zirconia to a resin cement. *Braz Dent Sci*. 2018 Apr/Jun;21(2): 210-19. doi: 10.14295/bds.2018.v21i2.1562.

Silva BTF, Cesar PF, Freitas PM, Palma-Dibb RG, Matos AB. Three-dimensional profilometric assessment of Er:YAG laser irradiated unsintered zirconia. *J Mater Sci* 2016;51:7266-75. doi: 10.1007/s10853-016-0009-2.

Silva NRFA, Coelho PG, Valverde GB, et al. Surface characterization of Ti and Y-TZP following non-thermal plasma exposure. *J Biomed Mater Res Part B* 2011 Oct;99(1):199-206. doi: 10.1002/jbm.b.31887.

Song JY, Park SW, Lee K, Yun KD, Lim HP. Fracture strength and microstructure of Y-TZP zirconia after different surface treatments. *J Prosthet Dent*. 2013 Oct;110(4):274-80. doi: 10.1016/S0022-3913(13)60376-5.

Souza ROA, Valandro LF, Melo RM, Machado JPB, Bottino MA, Ozcan M. Air-particle abrasion on zirconia ceramic using different protocols: Effects on biaxial flexural strength after cyclic loading, phase transformation and surface topography. *J Mecan Behav Biomed Mater*. 2013 Oct;23:155–63. doi: 10.1016/j.jmbbm.2013.04.018.

Staninec M, Gardner AK, Le CQ, Sarma AV, Fried D. Adhesion of composite to enamel and dentin surfaces irradiated by IR laser pulses of 0.5–35 microsecond duration. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2006 Oct;79(1):193–201. doi: 10.1002/jbm.b.30530.

Subaşı MG, İnan O. Evaluation of the topographical surface changes and roughness of zirconia after different surface treatments. *Lasers Med Sci*. 2012 Jul;27(4):735–42. doi:10.1007/s10103-011-0965-3.

Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Donovan TE, Vallittu PK, Närhi TO, Lassila LV. The effect of staining and vacuum sintering on optical and mechanical properties of partially and fully stabilized monolithic zirconia. *Dent Mater J*. 2015;34(5):605–10. doi: 10.4012/dmj.2015-054

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 Aug;118(2):216–220. doi:10.1016/j.prosdent.2016.10.031

Thammajaruk P, Inokoshi M, Chong S, Guazzato M. Bonding of composite cements to zirconia: A systematic review and meta-analysis of in vitro studies. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2018 Apr;80:258–268. doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.02.008.

Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? *Dent Mater*. 2011 Jan;27(1):71–82. doi:10.1016/j.dental.2010.10.022.

Tong H, Tanaka CB, Kaizer MR, Zhang Y. Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their high-translucency, high-strength and high-surface area. *Ceram Int*. 2016 Jan 1;42(1 Pt B):1077–85. doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.033

Turp V, Akgungor G, Sen D, Tuncelli B. Evaluation of Surface Topography of Zirconia Ceramic After Er:YAG Laser Etching. *Photomed and Laser Surg*. 2014 Oct;32(10):533–9. doi:10.1089/pho.2014.3730.

Turp V, Sen D, Tuncelli B, Goller G, Ozcan M. Evaluation of air-particle abrasion of Y-TZP with diferente particles using microstructural analysis. *Aust Dent J*. 2013 Jun;58(2):183–91. doi:10.1111/adj.12065.

Usumez A, Aykent F. Bond strengths of porcelain laminate veneers to tooth surfaces prepared with acid and Er,Cr:YSGG laser etching. *J Prosthet Dent*. 2003 Jul;90(1):24-30.

Usumez A, Hamdemirci N, Koroglu BY, Simsek I, Parlar O, Sari T. Bond strength of resin cement to zirconia ceramic with different surface treatments. *Lasers Med Sci*. 2013 Jan;28(1):259–266. doi:10.1007/s10103-012-1136-x.

Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, et al. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent*. 2003 May-Jun;28(3):215-35.

Vanderlei A, Passos SP, Ozcan M, Bottino MA, Valandro LF. Durability of adhesion between feldspathic ceramic and resin cements: effect of adhesive resin, polymerization mode of resin cement, and aging. *J Prosthet Dent*. 2013 Apr;22(3):196–202. doi:10.1111/j.1532-849x.2012.00934.x.

Vechiatto-Filho AJ, dos Santos DM, Goiato MC, Medeiros RA, Moreno A, Bonato LR et al. Surface characterization of lithium disilicate ceramic after nonthermal plasma treatment. *J Prosthet Dent* 2014 Nov;112(5):1156-63. doi: 10.1016/j.prosdent.2014.02.021.

Vechiato-Filho AJ, Matos AO, Landers R, Goiato MC, Rangel EC, De Souza GM, et al. Surface analysis and shear bond strength of zirconia on resin cements after non-thermal plasma treatment and/or primer application for metallic alloys. *Mater Sci Eng C Mater Bio Appl* 2017 Mar;1(72):284-292. doi: 10.1016/j.msec.2016.11.033.

Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. *J Appl Mech* 1951;(18): 293–297.

Wolfart M, Lehmann L, Wolfart S, Kern M. Durability of the resin bond strenght to zircônia ceramic after using diferente surfasse conditioning methods. *Dent Mater*. 2007 Jan;23(1):45-50.

Yanıkoğlu N, Duymuş ZY, Alkurt M. Effect of ceramic surface treatments on the bond strength of different composite resins. *J Adhes Sci Technol*. 2018 32;3:247-57. doi: 10.1080/01694243.2017.1354430.

Yenisey M, Dede DÖ, Rona N. Effect of surface treatments on the bond strength between resin cement and differently sintered zirconium-oxide ceramics. *J Prosthodont Res*. 2016 Jan;60(1):36-46. doi: 10.1016/j.jpor.2015.09.001.

Zanjani VA, Ahmadi H, Nateghifard A, Ghasemi A, Torabzadeh H, Abdoh Tabrizi M, Alikhani F, Razi R, Nateghifard A. Effect of different laser surface treatment on microshear bond strength between zirconia ceramic and resin cement. *J Investig Clin Dent*. 2015 Nov;6(4):294-300. doi: 10.1111/jicd.12105.

Zeidan LC, Esteves CM, Oliveira JA, Brugnera A Jr, Cassoni A, Rodrigues JA. Effect of different power settings of Er,Cr:YSGG laser before or after tribosilicatization on the microshear bond strength between zirconia and two types of cements. *Lasers Med Sci*. 2018 Feb;33(2):233-40. doi: 10.1007/s10103-017-2343-2.

Zhang Y, Lawn BR. Novel Zirconia Materials in Dentistry. *J Dent Res*. *Dent Res*. 2018 Feb;97(2):140-7. doi: 10.1177/0022034517737483.