FERNANDO TADDEO

Caracterização de filme vítreo, sinterizado com diferentes ciclos térmicos, depositado sobre substrato de Y-TZP e sua resistência de união imediata e após termociclagem a cimentos resinosos

São Paulo

2013

FERNANDO TADDEO

Caracterização de filme vítreo, sinterizado com diferentes ciclos térmicos, depositado sobre substrato de Y-TZP e sua resistência de união imediata e após termociclagem a cimentos resinosos

Versão Corrigida

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

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Igor Studart Medeiros

São Paulo

2013

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.

Catalogação-na-Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Taddeo, Fernando.
Caracterização de filme vítreo, sinterizado com diferentes ciclos térmicos, depositado sobre substrato de Y-TZP e sua resistência de união imediata e após termociclagem a cimentos resinosos / Fernando Taddeo ; orientador Igor Studart Medeiros. -- São Paulo, 2013.
89 p. : fig., tab., graf.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Materiais Dentários. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.
Versão corrigida.

1. Cimento resinoso. 2. Resistência de união. 3. Zircônia. I. Medeiros, Igor Studart. II. Título.

Taddeo F. Caracterização de filme vítreo, sinterizado em diferentes temperaturas, depositado sobre substrato de Y-TZP e sua resistência de união imediata e após termociclagem a cimentos resinosos. Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

Aprovado em: / /2013

Banca Examinadora

Prof.(a) Dr.(a)_____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a)_____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a)_____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Ao meu amado pai *(In Memorian)* e ao meu querido irmão *(In Memorian).*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Igor Studart Medeiros pela orientação, apoio e confiar a mim a continuação de um trabalho notável.

À Natália Velasco Rosa pela dedicação, auxílio e produção de imagens tão primorosas.

Ao Prof. Dr. Paulo Capel por abrir os caminhos para pesquisa.

Aos professores Antônio Muench, Rafael Ballester, Paulo Francisco Cesar, Walter Miranda, Roberto Ruggiero Braga, Josete Meira, Gisela Tunes da Silva, Carlos Francci e Fernando Nogueira pela amizade e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Victor Arana e Prof.a Dr.a Maristela Correia Dutra pelas sublimes imagens obtidas em MEV.

À Natalia Moura pelos materiais cedidos, fundamentais à pesquisa.

À Prof.a Celiane Carneiro pela colaboração e atenção durante todo o mestrado.

Aos amigos grupo de pesquisa GBD, Ricardo Sgura, Bárbara Serinhano, Sabrina Maciel, Mariana Cavalcante dos Reis, João Paulo Capp, Thayse Guimarães , Flávia Ibuki, Carolina Druck pelo companheirismo e contribuição.

À minha mãe Dalva por todo amor e dedicação.

Aos amigos Márcio Ferrarini, Renata Ferrarini, Ronaldo Soares, Leandro França Kubota, Jeremias Straijer, Mariangela Rolfini pelo carinho e amizade.

À Rosa Cristina Nogueira e Elimar Bastos Clemente Guimarães por serem sempre tão solicitas.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao departamento de biomateriais e biologia oral por toda a infraestrutura concedida.

"A vida são deveres que trouxemos para fazer em casa".

Quando se vê, já são seis horas...

Quando se vê, já é sexta-feira...

Quando se vê, já é Natal...

Quando se vê, já terminou o ano...

Quando se vê, não sabemos mais por onde andam nossos amigos.

Quando se vê, perdemos o Amor da nossa vida.

Quando se vê, passaram-se 50 anos.

Agora é tarde demais para ser reprovado.

Se me fosse dado, um dia, uma oportunidade, eu nem olhava o relógio.

Seguiria sempre em frente e iria jogando, a casca dourada e inútil das horas.

Seguraria todos os meus amigos, que já não sei onde e como estão, e diria:

Vocês são extremamente importantes para mim.

Seguraria o meu amor, que esta, há muito, à minha frente e diria

Eu Te Amo

Dessa forma, eu digo: Não deixe de fazer algo que gosta devido a falta de tempo.

Não deixe de ter alguém ao seu lado, ou de fazer algo por puro medo de ser feliz.

A única falta que terá, será desse tempo que infelizmente ... não voltará mais".

Mario Quintana

RESUMO

Taddeo F. Caracterização de filme vítreo, sinterizado com diferentes ciclos térmicos, depositado sobre substrato de Y-TZP e sua resistência de união imediata e após termociclagem a cimentos resinosos[dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2013. Versão Corrigida.

A zircônia estabilizada por ítria (Y-TZP) apresenta excelentes propriedades mecânicas; entretanto, sua microestrutura cristalina inerte faz com que tratamentos aplicados em porcelanas e vitrocerâmicas, como condicionamento com ácido fluorídrico e aplicação de compostos silânicos, sejam ineficazes para obter união aos cimentos resinosos. Neste trabalho, propõe-se uma alternativa para aumentar a reatividade da Y-TZP a cimentos resinosos por meio de um processo de modificação da superfície através da deposição de um filme vítreo. O objetivo deste estudo é, portanto, caracterizar um filme vítreo, sinterizado com diferentes ciclos térmicos, após deposição sobre Y-TZP (YZ – 20/19, VITA Blocks Zahnfabrik, Bad Saackingen, Germany) e avaliar a resistência de união imediata e após ciclagem térmica (10.000 ciclos – 5 e 55°C) a dois cimentos resinosos (Relyx Arc, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA e Rely-X U200 3M/ESPE, Neuss, Germany). A caracterização do filme foi efetuada por meio de microscopia eletrônica de varredura, para avaliar a morfologia; EDS (Espectroscopia por dispersão de energia), para estabelecer uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presentes e mensuração do ângulo de contato. Foram propostas as seguintes condições experimentais na superfície da YTZP: deposição dos filmes sinterizados à 700°C, 900°C ou ciclo de sinterização para o auto glaze; aplicação do primer contendo MDP (Alloy Primer, Kuraray Medical Inc, Kurashiki, Okayama, Japan); e silicatização da superfície (sistema Rocatec Soft, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA). Após o ensaio mecânico, o padrão de fratura foi avaliado por meio de microscopia óptica.

Para os dados obtidos, o traço de Pillai ($p = 0,00$) mostrou que o tipo de tratamento empregado tem um efeito significativo sobre a resistência de união. Para determinar a diferença entre os grupos estudados foi aplicado um teste de comparações múltiplas (Tukey). O filme 900 apresentou maior resistência de união imediata (42,2 MPa), sendo este valor estatisticamente superior a silicatização (35,5 MPa) e MDP

(28,0 MPa). Os resultados obtidos após termociclagem, mostram que o filme 900 novamente apresentou maior resistência de união (36,8 MPa) e também foi estatisticamente superior ao MDP (16,1 MPa) e silicatização (27,3MPa). A análise em microscópio estereoscópico demonstrou um padrão de fratura predominantemente coesiva na resina para microtração imediata para os grupos com deposição do filme vítreo e silicatizados. Para o MDP, o padrão de fratura foi, na sua maioria, do tipo mista. O ângulo de contato medido imediatamente após os tratamentos de superfície apresentou-se menor para os grupos com filme e silicatização e manteve-se com baixos valores somente para os grupos com filme após limpeza com álcool absoluto. A análise por EDS das superfícies dos filmes indicou a presença de silício nos diversos pontos analisados. Concluiu-se, deste modo, que a deposição do filme vítreo mostrou-se como um meio eficiente para promover uma forte e durável união com da Y-TZP com os cimentos resinosos, independente da temperatura de sinterização utilizada.

Palavras-chave: Filme vítreo. Zircônia. Adesão. Tratamento de superfície.

ABSTRACT

Taddeo F. Characterization of a glass film, sintered under different thermal cycles, and its bond strength to resin cements immediately and after thermocycling [dissertation]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2013. Versão Corrigida.

The yttria stabilized zirconia (Y- TZP) has excellent mechanical properties, however its inert crystalline microstructure makes treatments applied in porcelain and glass ceramics, such as hydrofluoric acid etching and application of silane compounds, are ineffective for the union resin cements. In this work, we propose an alternative to increase the reactivity of the Y- TZP resin cement by a process of surface modification by depositing a glass film. The aim of this study is therefore to characterize a glass film, sintered with different thermal cycles, after deposition on Y-TZP (YZ - 20/19, VITA Blocks Zahnfabrik, Bad Saackingen, Germany) and to evaluate the bond strength immediately after thermocycling (10.000 cycles – 5 and 55°C) to two resin cements (Relyx Arc, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA and Rely - X U200 3M/ESPE, Neuss, Germany). The characterization of the glass film was performed by means of scanning electron microscopy to assess the morphology, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), to establish a qualitative and semi-quantitative chemical elements and measuring the contact angle. Been proposed the following experimental conditions on the surface of YTZP: deposition of films sintering at 700°C, 900°C or sintering cycle for VM9 self glaze; primer containing MDP (Alloy Primer, Kuraray Medical Inc., Okayama, Okayama, Japan) and silica coating surface (Rocatec Soft, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA) . After mechanical testing, the fracture pattern was evaluated by light microscopy.

For data, the trace of Pillai ($p = 0.00$) showed that the type of treatment used has a significant effect on the bond strength. To determine the difference between groups was applied multiple comparison test (Tukey). The 900 film showed higher bond strength immediately (42.2 MPa), and this value was statistically superior to silica coat (35.5 MPa) and MDP (28.0 MPa). The results obtained after thermocycling, show that 900 film again showed highest bond strength (36.8 MPa) and was also statistically superior to MDP (16.1 MPa) and silica coating (27.3 MPa). The analysis

in stereoscopic microscopes showed a pattern of predominantly cohesive fracture in the resin for immediate microtensile for groups with film deposition and silica coat. In the MDP, the fracture pattern was mostly of the mixed type. The contact angle measured immediately after the surface treatments was lower for groups with film and silica coat and remained with low values only for groups with film after cleaning with absolute alcohol. Analysis by EDS surfaces of the films indicated the presence of silicon at the various points analyzed. It was concluded therefore that the glass film deposition proved to be an efficient way to promote a strong and durable bond with Y- TZP with resin cements, regardless of sintering temperature used.

Keywords: Glass film. Zirconia. Adhesion. Surface treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Molécula de MDP 22

Figura 1.2 – Representação do sistema de silicatização..... 22

Figura 1.3 – Microscopia eletrônica de varredura (aumento de 50.000x) – Trabalho de Moustafa N. Aboushelib e colaboradores: Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials 24

Figura 2.1 – Desenho baseado no trabalho de Piascik e colaboradores: Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics..... 29

Figura 2.2 - Estrutura química dos grupos de monômeros fosfatados em três cimentos resinosos. (a) 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphate, o monômero éster fosfato do Panavia F 2,0, (b) éster fosfórico metacrilato, o monômero éster fosfato do RelyX UniCem, e (c) acrilato de ácido fosfórico, o monômero éster fosfato do Multilink Automix – Adaptado do trabalho de Mirmohammadi e colaboradores [47]..... 34

Figura 4.1 - Sequência de cortes do bloco de zircônia pré-sinterizada 41

Figura 4.2 - Sequência de lixas para o polimento da zircônia 42

Figura 4.3 - Confecção dos blocos de resina composta..... 42

Figura 4.4 - Aplicação da suspensão sobre o bloco de zircônia..... 44

Figura 4.5 - Sequência de passos para tratamento superficial da zircônia para cada grupo experimental..... 46

Figura 4.6 – Representação da interface adesiva 48

Figura 4.7 – Representação da superfície de zircônia com filme 48

Figura 4.8 – (a) RelyX U200 e (b) Relyx Arc 50

Figura 4.9 – Cimentação dos blocos de zircônia com os blocos de resina composta... 52

Figura 4.10 - Sequência para confecção dos palitos para microtração. Primeiro o conjunto zircônia/resina foi fixado em uma base metálica embutida a um tubo de PVC (a). O conjunto teve suas laterais aparadas (b) e posteriormente realizou-se quatro cortes formando fatias com 1 mm de espessura. Em metade das amostras foi realizado cortes formando palitos com área de interface adesiva medindo aproximadamente 1mm^2 (d, h) para o ensaio de microtração imediato e a outra metade, submetida à ciclagem térmica (e). Após 10.000 ciclos (f) realizaram-se os cortes seguindo a mesma metodologia anterior (h) e em seguida o ensaio de microtração. 55

Figura 4.11 - a) Dispositivo para microtração; b)Ensaio de microtração 56

Figura 5.1 – Cristais de Y-TZP sem tratamento (Aumento 5.000x) 58

Figura 5.2 - Silicatização (Aumento 5.000x) 58

Figura 5.3 - Jateamento com óxido de alumínio 110µm (Aumento 5.000x) 58

Figura 5.4 - Filme vítreo sinterizado a 700°C (Aumento 15.000x) 59

Figura 5.5 - Filme de vítreo sinterizado a 900°C (Aumento 15.000x) 59

Figura 5.6 - Interface filme 900°C/resina composta (Filtek Z250 + ReliyX Arc). Aumento 2000x 60

Figura 5.7 - Interface filme glaze/resina composta (Filtek Z250 + RelyX Arc). Aumento 2000x 60

Figura 5.8 - Filme sinterizado com o ciclo para o glaze da VM9. Indicada em vermelho, a linha de cimentação (Aumento de 300x) 61

Figura 5.9 - Imagem da interface do filme 900°C/cimento resinoso, com os pontos indicativos da análise por EDS. 63

Figura 5.10 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 1. 64

Figura 5.11 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 2. 64

Figura 5.12 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 3. 64

Figura 5.13 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 4. 65

Figura 5.14 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme sinterizado a 900°C e a indicação das regiões analisadas por EDS. 66

Figura 5.15 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 1 66

Figura 5.16 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 2 67

Figura 5.17 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 3 67

Figura 5.18 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 4 67

Figura 5.19 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 5 68

Figura 5.20 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 6 68

Figura 5.21 - Média e desvio padrão da resistência de união imediata (MPa) para cada tratamento de superfície.....72

Figura 5.22 - Média e desvio padrão da resistência de união após ciclagem térmica (10.000 ciclos – 5 a 55°C) para cada tratamento de superfície 72

Figura 5.23 - a) Fratura adesiva entre Y-TZP e cimento (tipo 1), b) Fratura mista (tipo 2), c) Fratura coesiva do cimento resinoso (tipo 3) e d) Fratura coesiva na resina composta, a maior parte da fratura foi visível na região da resina composta (tipo 4).....73

Figura 5.24 - Gráfico dos resultados do padrão de fratura após análise por microscópio estereoscópico dos corpos de prova utilizados no ensaio

de microtração, representando, em cada cor, uma fração do tipo de fratura em uma escala de 100%.....74

Figura 5.25 - Gráfico dos resultados do padrão de fratura após análise por microscópio estereoscópico dos corpos de prova utilizados no ensaio de microtração, representando, em cada cor, uma fração do tipo de fratura em uma escala de 100%.....74

Figura 6.1 - Análise por difração de raio-x - Trabalho de M. Aparecio e L.C Klein: Sol-Gel Synthesis and Characterization of SiO_2-P_2O_5-ZrO_2. 78

Figura 6.2 – Gráfica de ações: resistência de união imediata (MPa) x ângulo de contato (º).....81

Figura 6.3 – Gráfico de ações: resistência de união após termociclagem (MPa) x ângulo de contato (º) após limpeza com álcool absoluto.....81

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Médias de resistência ao microcisalhamento e microtração para os três cimentos resinosos. Adaptada do estudo de Mirmohammadi e colaboradores [47]....35

Tabela 2.2 - Divisão dos grupos no estudo de Yun e colaboradores [22]....36

Tabela 4.1 - Ciclos de sinterização da cerâmica In-Ceram Zircônia YZ....41

Tabela 4.2 - Média do grau de conversão (%) para o cimento RelyX Arc nos quatro períodos testados....53

Tabela 4.3 - Média do grau de conversão (%) para o cimento RelyX U200 nos quatro períodos testados....53

Tabela 5.1 - Ângulo de contato apresentado pelos grupos de estudo, antes e após limpeza com álcool absoluto....62

Tabela 5.2 - Tabela indicativa do número de átomos dos elementos encontrados pela análise por EDS para os pontos 1, 2, 3 e 4 (figura 5.1)....65

Tabela 5.3 - Tabela indicativa da porcentagem de massa atômica dos elementos encontrado pela análise por EDS para os pontos 1, 2, 3 e 4 (figura 5.1).65

Tabela 5.4 - Tabela indicativa da porcentagem de átomos dos elementos encontrados pela análise por EDS para os pontos 1, 2, 3 e 4 (figura 5.1)....65

Tabela 5.5 - Tabela indicativa do número de átomos dos elementos encontrados pela análise por EDS para os pontos 1 a 6....68

Tabela 5.6 - Tabela indicativa da porcentagem de massa atômica dos elementos encontrado pela análise por EDS para os pontos 1 a 6....69

Tabela 5.7 - Tabela indicativa da porcentagem de átomos dos elementos encontrados pela análise por EDS para os pontos 1 a 6 (figura 5.6)....69

Tabela 5.8 - MANOVA....70

Tabela 5.9 - Teste Univariado 71

Tabela 5.10 -Média e desvio padrão da resistência de união à microtração imediata e após termociclagem (MPa) para cada tratamento de superfície. As comparações estatísticas devem ser feitas nas colunas. Letras iguais representam semelhança estatística.....72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ar	Argônio
bar	Unidade de pressão
Bis-GMA	Bisfenol Glicidil diMetAcrilato
CaO	Monóxido de cálcio
CO_2	Dióxido do carbono
CT	Connecticut
CVD	Deposição química por vapor
DE	Delaware
DMAEMA	N,N-dimetilaminoetil metacrilato
et al.	Entre outros
Fe_2Cl_3	Cloreto férrico
filme 700	Grupo com filme vítreo sinterizado a 700°C
filme 900	Grupo com filme vítreo sinterizado a 900°C
filme glaze	Grupo do filme que recebeu ciclo de sinterização para o glaze da VM9
FOUSP	Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
g	Grama
h	Hora
$H_2C_2O_4$	Ácido oxálico
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorídrico
He	Hélio
HIM	Maturação por indução térmica
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
ISO	Organização Internacional para Padronização
kgf	Quilograma força
M	Mol
MA	Massachusetts
MANOVA	Análise de variância multivariada

MEV	Microscopia eletrônica por varredura
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mm^2	Milímetro quadrado
MMA	Metil metacrilato
MPa	Mega Paschoal
MTU-6	6-metacriloiloxihexil 2-tiouracil-5-carboxilato
mW/cm^2	Miliwats por centímetro quadrado
N	Newton
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetro
O_2	Oxigênio
p	Probabilidade
P	Fósforo
P_2O_5	Pentóxi difósforo
PVC	Cloreto de polivinila
PVD	Deposição física por vapor
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
S	Espaço amostral
Si	Silício
SiO_2	Dióxido de silicio
UFMS	Universidade Federal do Mato Grosso do Sul
USA	Estados Unidos da América
USP	Universidade de São Paulo
vol	Volume
Zr	Zircônio
ZrO_2	Zircônia
ZrP2O7	Pirofosfato de zircônio

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Energia livre de superfície
%	Porcentagem
<	Menor
=	Igual
>	Maior
±	Mais ou menos
µm	Micrometro
$^{\circ}$	Grau
$^{\circ}$C	Grau Celsius
wt%	Porcentagem de massa atômica
x	Número de aumento
θ	Ângulo

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS **5**
1 INTRODUÇÃO **21**
2 REVISÃO DA LITERATURA **26**
3 PROPOSIÇÂO **38**
4 MATERIAL E MÉTODOS **40**
4.1 PREPARO DA SUSPENSÃO PARA OBTENÇÃO DO FILME VÍTREO ... 40
4.2 CORTE DOS BLOCOS DE Y-TZP 40
4.3 PREPARO DA SUPERFÍCIE E APLICAÇÃO DA SUSPENSÃO PARA OBTENÇÃO DO FILME VÍTREO 43
4.4 DISTRUBUIÇÃO DOS GRUPOS EXPERIMENTAIS 44
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO FILME VÍTREO 47
4.5.1 MEV **47**
4.5.2 Ângulo de contato (°) **49**
4.5.3 EDS **50**
4.6 CIMENTAÇÃO 50
4.7 ARMAZENAGEM 52
4.8 PROCEDIMENTOS DE CORTE 53
4.9 CONFECÇÃO DOS PALITOS PARA O ENSAIO DE MICROTRAÇÃO ... 54
4.10 ENSAIO DE MICROTRAÇÃO 55
4.11 PADRÃO DE FRATURA 56
5 RESULTADOS **57**
5.1 MEV 57
5.2 ÂNGULO DE CONTATO (°) 61
5.3 EDS 62
5.4 RESISTÊNCIA DE UNIÃO (µTBS) 69
5.5 PADRÃO DE FRATURA 73
6 DISCUSSÃO **76**
7 CONCLUSÕES **82**
REFERÊNCIAS[1] **83**

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas odontológicas são materiais que mimetizam bem as propriedades da estrutura dental, além da elevada resistência ao desgaste [1] e, por isso, tornam-se material de escolha para uma série de procedimentos odontológicos. Em meio aos diversos tipos de cerâmica, a zircônia estabilizada por ítria (Y-TZP) apresenta-se como um material atraente para a confecção de infraestrutura de peças totalmente cerâmicas devido às suas propriedades mecânicas, estabilidade química e biocompatibilidade. Combinada com a tecnologia CAD/CAM, a fabricação de restaurações complexas feitas com zircônia tem se tornado um procedimento relativamente simples [2].

Dentre os aspectos relevantes, a Y-TZP apresenta alta resistência à flexão e tenacidade à fratura superior quando comparada a outras cerâmicas odontológicas [3, 4]. Em contrapartida, no que se refere à cimentação, apresenta uma superfície estável e praticamente inerte. Esta superfície é resistente ao condicionamento por ácido fluorídrico e mais difícil de ser abrasionada [5, 6], necessitando de estratégias alternativas para obtenção de uma forte união a cimentos resinosos [7]

A adesão aos cimentos resinosos é importante para que se obtenha alta retenção, prevenção de microinfiltração e aumento da resistência à fratura e à fadiga [8]. A forte união aos cimentos resinosos ocorre através de retenções micromecânicas e ligações químicas com a superfície da cerâmica e da estrutura dentária, sendo requisitos a combinação da rugosidade de superfície e funcionalidade química [8]. Deste modo, o tratamento superficial destina-se a dois propósitos fundamentais que podem ocorrer simultânea ou separadamente dependendo do procedimento adotado: produzir microrretenções superficiais que serão preenchidas pelo cimento resinoso criando uma grande área de imbricamento micromecânico [9] e ampliar a reatividade química da superfície com os agentes de acoplamento para união química [7].

Como tentativa de propiciar uma união químico-mecânica das cerâmicas com alto teor cristalino aos cimentos resinosos, alguns tratamentos de superfície foram propostos: silicatização (e.g. Rocatec (3M/ESPE)) combinada ao uso de silanos; a asperização com pontas diamantadas ou jateamento com óxido de alumínio associado ao uso de *primer* para metal/zircônia (e.g. Alloy Primer (Kuraray)), entre

outros [10]. Alguns autores acreditam que grupo fosfatado, presente em uma das terminações da molécula de MDP (figura 1.1), tem a capacidade de realizar ligações primárias com óxidos metálicos como, por exemplo, o dióxido de zircônio [31].

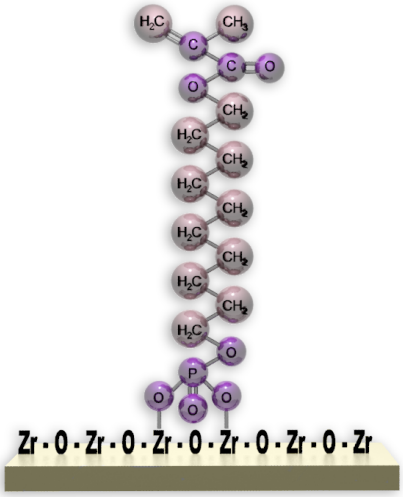


Figura 1.1 – Molécula de MDP

Um dos primeiros sistemas de silicatização superficial (*Silicoater*) foi baseado na incidência de uma chama de gás butano contendo óxido de silício que é depositado sobre a superfície pela chama [11]. Atualmente, utiliza-se o sistema laboratorial Rocatec que realiza a silicatização de superfícies metálicas pelo jateamento com partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica, passando posteriormente a ser empregado em cerâmicas [12]. Este revestimento de sílica fica aderido à cerâmica jateada (figura 1.2), produzindo melhoria na interação química com o agente de acoplamento (silano) [7, 13, 14]. Vários outros sistemas foram idealizados para estes propósitos, como a caneta Pyrosil [11] e o sistema CoJet [14]. No entanto, estudos observaram que mecanismos que criam retenções através de microabrasão (e.g. silicatização com Rocatec), causam danos estruturais na superfície, desprendimento de grãos e criação de microtrincas que podem gerar futuras falhas sob a ação de cargas funcionais [15].

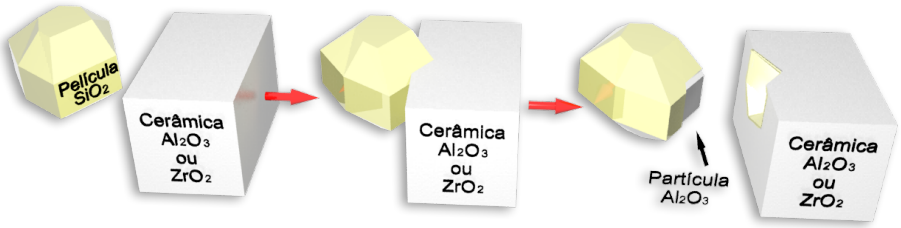


Figura 1.2 – Representação do sistema de silicatização

Mediante a possibilidade de tornar as superfícies das cerâmicas de alto conteúdo cristalino mais reativas à interação adesiva, pesquisadores buscaram o desenvolvimento de novos agentes que pudessem interagir diretamente com a superfície de cerâmicas cristalinas [16]. Nesse sentido, está o emprego de materiais contendo o monômero éster fosfato 10-metacriloiloxidecil di-hidrogênio fosfato (MDP), desenvolvido para metais não nobres [17, 18]. Vários autores indicaram elevada resistência de união de cimentos resinosos contendo MDP à zircônia (figura 1.2) [13, 19, 20]. Além destes compostos, têm-se proposto estudos com outros monômeros para facilitar o acoplamento químico à zircônia, como VBATDT (6-(N-(4-vinilbenzil) propilamino)-1,3,5-triazino-2,4-ditiol) [21] e MTU-6 (6-metacriloiloxihexil 2-tiouracil-5-carboxilato) [22].

Outro método proposto recentemente é o *SIE (Selective infiltrated etching*) [23], um tratamento de superfície de cerâmicas cristalinas utilizando princípios de maturação e revelação dos grãos cristalinos da zircônia induzidos por calor e difusão de moléculas, principalmente sílica, nas regiões periféricas destes grãos (figura 1.3). Deste modo, torna a superfície inicialmente lisa, em uma superfície bastante retentiva. Essa técnica baseia-se no princípio da *heat-induced maturation and selective infiltration etching (HIM/SIE)*, um tratamento térmico controlado para revelação dos contornos de grãos da zircônia e da difusão das moléculas do vidro especialmente por estes “canais”, através de um ciclo térmico que pressupõe ciclo de aquecimento a 750°C (60°C/min), resfriamento para 650°C (60°C/min) mantido por 1 minuto e reaquecimento a 750°C (60°C/min) por 1 minuto. Este método propicia o escoamento de um vidro sobre a superfície da Y-TZP, produzindo uma morfologia superficial com nano retenções que posteriormente serão preenchidas pelo cimento resinoso [24].

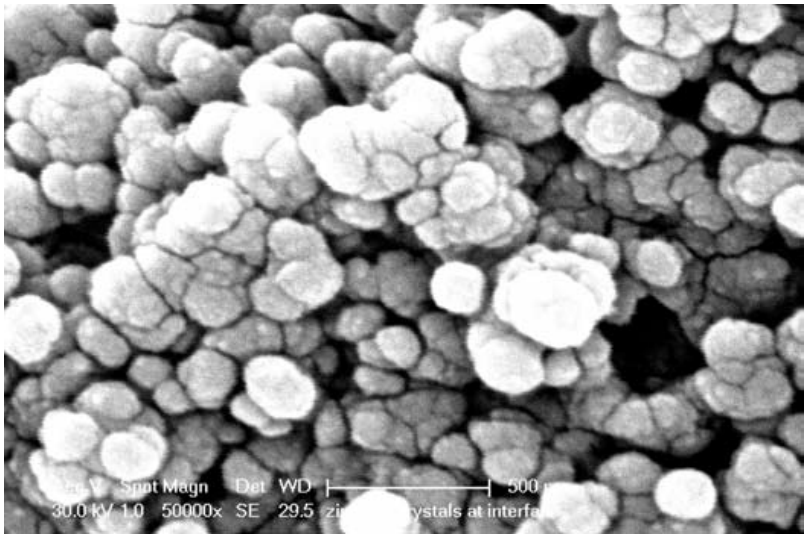


Figura 1.3 – Microscopia eletrônica de varredura (aumento de 50.000x) – Trabalho de Moustafa N. Aboushelib e colaboradores: Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials

O desenvolvimento de filmes finos tem ganhado grande destaque na indústria de alta tecnologia. A princípio esta tecnologia foi aplicada na microeletrônica, porém, devido sua versatilidade os filmes finos têm sido aplicados na área de comunicação, eletrônica óptica, revestimentos de superfície com emprego em diversas áreas, geração de energia, estratégias de conservação além de várias aplicabilidades biomédicas. Em resumo, um filme serve para modificar uma superfície sem alterar o corpo do substrato e, com isso, o material apresenta novas propriedades físicas e químicas em sua camada mais externa. Muitos processos para deposição de filmes têm sido estudados, dentre eles destaca-se o plasma. As fontes para produção de plasma ocorrem em corrente contínua, rádio frequência e micro-ondas. Outra forma para deposição é o sistema reativo, onde o plasma formado por um gás inerte é associado com um gás reativo. Os gases reativos mais comuns são o oxigênio, nitrogênio, amônia, metano, propano e sulfeto de hidrogênio. Os principais gases inertes são o *Ar* e *He* [25].

O plasma é definido como um gás com espécies neutras e carregadas, por exemplo, elétrons, íons positivos, íons negativos, radicais, átomos e moléculas. Os íons e radicais se formam através da colisão de elétrons e íons. As cargas geradas no plasma se movem em função de um campo elétrico e ganham energia cinética [26]. Em odontologia muitos estudos têm sido realizados com plasma para modificação da superfície de zircônia, seja pela deposição de filmes de sílica sobre a camada externa da Y-TZP através da técnica CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [8],

PVD (*Phisical Vapor Deposition*) [27] ou pelo aumento da reatividade da superfície de Y-TZP através da fluorinação por plasma (*Gas-phase Fluorination*) [28] com resultados positivos. No entanto, este procedimento necessita de equipamentos específicos para sua execução.

O presente estudo propõe uma alternativa para aumentar a reatividade da superfície de cerâmicas cristalinas, através de um processo de modificação desta, por meio de deposição de um filme de vítreo fortemente aderido ao substrato, utilizando forno resistivo de sinterização de porcelanas. Após a deposição e sinterização, o filme deverá servir de substrato para ligação químico-mecânica com os cimentos resinosos utilizados para fixar as peças cerâmicas aos remanescentes dentários. Essa proposição gerou uma patente protegida sob o nº: 1.103.021-6, em um trabalho de esforços conjugados entre a Faculdade de Odontologia da USP (FOUSP), o Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP) e a Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS).

Um estudo preliminar indicou que o filme sinterizado a 1200°C/1h aumentou consideravelmente a resistência de união da zircônia a cimentos resinosos quando comparado a silicatização com o sistema Rocatec [29]. Por meio da interposição deste filme vítreo, pode-se melhorar a união de peças predominantemente cristalinas aos cimentos resinosos utilizados na odontologia, por tornar possível a combinação de retenções mecânicas (tradicionalmente utilizadas para substratos cristalinos) e ligações químicas do filme com o cimento, através do uso de agentes de acoplamento (silanos).

Neste trabalho pretende-se caracterizar o filme vítreo sinterizado sobre a superfície da Y-TZP e avaliar a resistência de união imediata e após termociclagem, através do ensaio de microtração entre cimentos resinosos e a Y-TZP modificada pela deposição do filme vítreo sinterizado com diferentes temperaturas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Ao cimentarmos uma infraestrutura de zircônia ao remanescente dental preparado, forma-se uma região multifásica e heterogênea, com materiais que apresentam propriedades físicas e químicas diferentes. O sucesso da adesão depende da formação de interfases entres estes distintos materiais. Atualmente muitas pesquisas têm avançado procurando gerar nesta região heterogênea uma verdadeira união química entre os cimentos resinosos e o substrato de zircônia, sendo fundamental o aumento da reatividade desta última [25].

Uma das técnicas mais investigadas na literatura é a silicatização. Nesta técnica, partículas de alumina revestidas por sílica são jateadas sobre a superfície da zircônia criando microrretenções e também fornecendo sílica a este substrato [30, 31]. Pesquisas têm mostrado que a silicatização melhora consideravelmente a resistência de adesão entre o substrato tratado e o cimento resinoso.

Blatz et al., [32] compararam a silicatização (Rocatec – 3M/ESPE) com o jateamento com óxido de alumínio usando quatro tipos diferentes de adesivos: RelyX ARC (3M/ESPE), RelyX Unicem (3M/ESPE), Panavia F 2.0 (Kuraray) e RelyX Luting (3M/ESPE). O teste de cisalhamento foi realizado após armazenagem por 3 dias e 180 dias em água destilada, seguidos de 12.000 ciclos térmicos. A conclusão foi que o Rocatec obteve resistência de união superior ao jateamento com óxido de alumínio, principalmente quando combinado com cimentos contendo monômeros fosfatados. Todavia, ocorreu uma perda significativa da resistência adesiva após o envelhecimento artificial. Isto pode ser resultado de uma baixa concentração de sílica sobre a superfície devido à dificuldade de se abrasionar a zircônia [32].

Chen et al., [33] desenvolveram uma forma alternativa de silicatizar a superfície da zircônia. Este estudo se baseou na aplicação de resinas compostas fluídas (Filtek supreme XT Flowable; Cor A3, 3M ESPE, USA) na superfície da zircônia. Sem fotoativar a resina, o conjunto foi sinterizado a 1200°C por 10 minutos e então resfriado a temperatura ambiente. Esta resina contém nanopartículas de sílica e zircônia (65% por peso, 55% por volume) e durante a queima ocorre à carbonização da matriz orgânica permanecendo apenas as nanopartículas de carga sobre a superfície da zircônia. Os espécimes foram divididos em três grupos: G1) não recebeu nenhum tratamento; G2) recebeu aplicação de ED Primer II (Kuraray

Medical Inc., Japan); G3) recebeu aplicação de RelyX Ceramic Primer (3M/ESPE, USA). Discos de resina composta (Filtek Z250, 3M/ESPE, USA) foram cimentados sobre os espécimes de zircônia com a silicatização experimental usando um único cimento resinoso (Panavia F 2.0; Kuraray Medical Inc., Japan), submetidos ao ensaio de microtração após 24h e 30 dias de armazenamento em água destilada. A combinação da silicatização experimental com agente de acoplamento silano aumentou consideravelmente a resistência de união imediata da zircônia ao cimento resinoso (45,1 ± 10,9 MPa), todavia, esta resistência diminuiu de forma significativa após 30 dias de armazenagem (25,9 ± 7,9 MPa).

Valentino et al., [34] utilizaram uma porcelana de baixa fusão para glaze (Cercon Ceram Glaze, Degudent) sobre a superfície da zircônia visando aumentar a resistência de união com os cimentos resinosos. Para isto, aplicou-se sobre a superfície da zircônia um *liner* cerâmico (Cercon Ceram Liner, Degudent). Este foi sinterizado seguindo as recomendações do fabricante, em seguida aplicou-se com um microbrush a porcelana de baixa fusão para glazeamento e o conjunto foi sinterizado, também, seguindo as recomendações do fabricante. Um dos grupos que recebeu o glaze foi jateado com óxido de alumínio e silanizado (Scotchbond Ceramic Primer, 3M ESPE). O outro grupo recebeu condicionamento com ácido fluorídrico 10% (Dentsply, Milford, DE, USA) por 20 segundos, lavado por 1 minuto e deixado em banho ultrassônico por 10 minutos. Após secagem com ar foi silanizado (Scotchbond Ceramic Primer, 3M ESPE). Este último grupo, após ensaio de microcisalhamento, obteve maior resistência de união (25,17 ± 8,37 MPa).

Em estudo semelhante, Kitayama et al., [35] avaliaram a resistência de união por meio de tração da superfície de zircônia (Cercon Base; Degudent, Hanau, Germany) que foi aspergida com pó da porcelana de cobertura (Cercon Ceram Kiss, cor DA3; Degudente, Hanau, Germany) misturada com água destilada. O conjunto foi levado ao forno a 820°C por 1 minuto a vácuo e jateadas com óxido de alumínio. Em seguida, permaneceram em banho ultrassônico com água destilada por 10 minutos. Como controle estabeleceu-se dois grupos: uma cerâmica vítrea (GN-1 Ceramic Block; GC, Tokyo, Japan) e espécimes de zircônia (Cercon Base; Degudent, Hanau, Germany) sem nenhum tipo de tratamento. Foram usados dois tipos de cimentos resinosos: Panavia F 2.0 (Kuraray Medical, Tokyo, Japan) e Superbond C&B (Sun Medical Moriyama, Japan). Metade dos espécimes foram silanizados antes da cimentação, sendo que a zircônia que recebeu a cerâmica de

cobertura seguido de silanização obteve maior resistência de união tanto para o grupo do Panavia (14,5 ± 1,1 MPa) como para o Superbond C&B (18,9 ± 1,4 MPa).

Paranhos et al., [36] avaliaram o efeito do tratamento de superfície de zircônia com Nd:YAG laser e CO_2. Todos os grupos, antes do tratamento com laser, receberam jateamento com óxido de alumínio ou silicatização (CoJet, 3M ESPE). O grupo controle somente recebeu jateamento com óxido de alumínio e silicatização. Após tratamento, os espécimes foram limpos com ácido fosfórico por 5 segundos e lavados por 15 segundos. Em seguida ficaram em banho ultrassônico por 2 minutos e secos com jato de ar. Todos os espécimes receberam um *primer* cerâmico (Clearfil Ceramic Primer, Kuraray) e, cilindros de Panavia F 2.0 (Kuraray) foram construídos sobre os espécimes através do dispositivo da Ultradent (Ultradent Jig, Ultradent Products). Após armazenagem por 24 horas em água destilada os espécimes foram submetidos ao ensaio de cisalhamento, sendo que o grupo que foi tratado com laser Nd:YAG e jateamento com óxido de alumínio obteve maior resistência de união (16,20 ± 1,87 MPa). O Nd:YAG após perfilometria apresentou maior rugosidade de superfície.

Outro método para deposição de sílica sobre a superfície de cerâmicas a base de zircônia é o *silicoating* (Silicoater, Kulzer Co., Friedrichshof, Germany).Este método envolve a aplicação pirolítica de uma camada de sílica sobre a superfície do substrato, seguido da aplicação de silano. O processo é feito em laboratório onde o gás butano é queimado em atmosfera de oxigênio e guiado sobre um container preenchido com tetrathoxy silano. O gás é aceso e o silano se decompõe na superfície do material [11].

Uma inovação deste método é o *PyrosilPen-Technology* (PyrosilPen, SurA Intruments, Jena, Germany) que pode ser usada no consultório. A aplicação do *PirosylPen-Technology* foi estudada sobre a zircônia e outras cerâmicas e, apesar de não haver diferença considerável, a zircônia teve menor resistência de união quando comparadas com as cerâmicas a base de alumina e outras cerâmicas [11].

Queiroz et al., [27] propuseram a deposição de um filme de sílica na superfície de zircônia por meio de plasma em uma atmosfera que variava a concentração de *Ar* e O_2. Uma placa de silício foi usada para fornecimento de sílica sendo que após a formação do filme foi aplicado um agente de acoplamento silano (3-methacryloxypropyl trimethoxysilano). Um cimento resinoso quimicamente ativado foi inserido na superfície da zircônia através de um cilindro de plástico transparente

com 2,3mm de diâmetro, para construção dos corpos de prova. Os espécimes permaneceram em água destilada por 48 horas e após esse período foram submetidos ao teste de cisalhamento. O filme formado em uma atmosfera com 20% de O_2 e 80% de *Ar* obteve maior resistência de união (33 MPa), por outro lado, em uma atmosfera com 60% de O_2 e 40% de *Ar* a resistência de união foi a menor (15 MPa).

Recentemente Piascik et al., [8] avaliaram um novo método de deposição de sílica sobre a superfície da zircônia por *fase de vapor única.* Neste processo moléculas de tetracloreto de silicio são combinadas com vapor de água formando uma camada de sílica sobre a superfície da zircônia (figura 2.1), tornando-a mais reativa. O trabalho comparou uma porcelana vítrea tradicional (após condicionamento com ácido hidrofluorídrico seguido se silanização), zircônia sem nenhum tratamento, zircônia após silicatização seguido de silanização (CoJet, 3M-ESPE, St. Paul, MN). O filme de sílica com espessura de 2,6nm apresentou resistência de união semelhante às porcelanas vítreas que receberam o tratamento convencional.

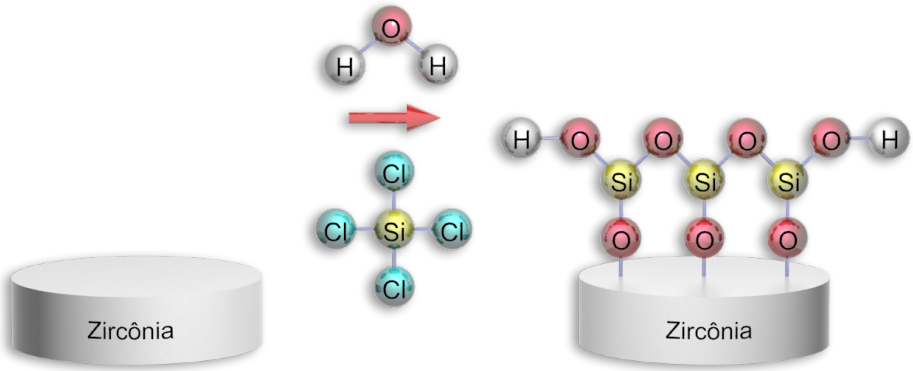


Figura 2.1 – Desenho baseado no trabalho de Piascik e colaboradores: Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics

O mesmo autor propôs outro método que utiliza a fluorinação por plasma para tornar a superfície da zircônia mais reativa. Neste método ocorre a incorporação de flúor na zircônia por meio de plasma. Após a fluorinação pelo tratamento de plasma a superfície torna-se hidrolisada quando exposta em atmosfera ambiente e após um determinado período a superfície fica saturada por grupos hidroxilas. Na presença de grupos fosfatados (contidos na fórmula de alguns cimentos resinosos) formam-se pontes de hidrogênio que se quebram permitindo a ligação direta entre o fosfato do cimento e o oxigênio na superfície da zircônia. O

estudo também avaliou o ângulo de contato na superfície da zircônia tratada com a fluorinação por plasma e três marcas comerciais de *primers* cerâmicos. A fluorinação por plasma gerou menor ângulo de contato sugerindo aumento da reatividade na superfície de zircônia. Em teste de cisalhamento a superfície tratada por meio de fluorinação por plasma apresentou maior resistência de união em relação aos outros grupos (37,3 ± 4,6 MPa) [28, 37].

Em 2007 Aboushelib et al., [23, 24, 38] apresentaram outro método experimental para modificação do substrato de zircônia, denominado *SIE* (condicionamento para infiltração seletiva). Neste estudo foi depositado um pó de vidro composto por sílica, titânio, potássio, rubídio e magnésio, na superfície da zircônia. Posteriormente foi realizado um tratamento térmico específico visando evidenciar a região intergranular por onde se acredita ocorrer à difusão de pequenas moléculas como a de sílica. O autor chamou este tratamento térmico de *HIM* (maturação por indução térmica). Neste tratamento os espécimes são aquecidos até 750°C por 2 minutos, resfriados até 650°C, mantidos por 1 minuto nesta temperatura, posteriormente se reaquece até 750°C por 1 minuto e, por fim, resfria-se até a temperatura ambiente. Através do ensaio de microtração o *SIE/HIM* conseguiu uma resistência de união estatisticamente superior ao grupo controle (jateamento com óxido de alumínio).

Aboushelib et al., [37, 39] propuseram outro método alternativo para viabilizar a adesão em zircônia, chamado de *fusão por pulverização*. Nesta técnica espécimes de zircônia pré-sinterizadas recebem jateamento com partículas microscópicas de zircônia. Após a sinterização, a estrutura de zircônia forma reentrâncias que possibilitam a retenção mecânica com os adesivos resinosos. Através do ensaio de microtração, a fusão por pulverização conseguiu uma resistência de união bem maior e estável do que o grupo controle (zircônia sem tratamento).

Casucci et al., [40] estudaram o condicionamento da zircônia através de uma solução ácida aquecia a 100°C, contendo HCl e Fe_2Cl_3 em metanol. Os espécimes de zircônia foram imersos nesta solução por 30 minutos, lavadas em água corrente por 1 minuto e deixadas em banho ultrassônico por 30 minutos. Após secagem com jatos de ar, os espécimes foram comparados, através do ensaio de microtração, com o *SIE*, jateamento com óxido de alumínio e zircônia sem tratamento. Os espécimes condicionados com a solução química aquecida apresentaram resistência de união estatisticamente semelhante ao *SIE* e superior aos outros grupos.

Tradicionalmente, os silanos usados comumente em odontologia não apresentam efetividade no acoplamento com a superfície de zircônia, pois esta possui uma superfície apolar, é quimicamente estável e não apresenta sílica em sua composição [41].

Lung et al., [41] compararam três novos agentes de acoplamento: 2-hidroxietil metacrilato, ácido itacônico e ácido oleico e dois agentes de acoplamento silano, um comercial e um experimental (3-acryloxypropyltrimethoxysilane). Foi avaliada a durabilidade da união entre resina composta e a zircônia. Os agentes de acoplamento apresentam dois grupos funcionais diferentes possibilitando a ligação entre materiais diferentes como, por exemplo, metais com polímeros.

Blocos de zircônia (Lava, 3M ESPE, Seefeld, Germany) foram cortados em blocos menores e embutidos em moldes de plástico com resina acrílica. As amostras de zircônia foram silicatizadas (Rocatec Sand Plus, 3M ESPE, Seefeld, Germany) e os cinco agentes de acoplamento foram aplicados sobre a superfície de zircônia, formando cinco grupos de teste. Uma matriz de polietileno com 3,7mm de diâmetro e 4,0mm de altura foi cuidadosamente posicionada sobre a superfície tratada de zircônia e preenchida com cimento resinoso (Relyx Unicem, 3M ESPE, Seefeld, Germany). Um primeiro grupo foi armazenado a seco por 24 horas para realização do teste de cisalhamento. Um segundo grupo foi armazenado em água deionizada por 30 dias a 37°C. O terceiro grupo foi termociclado (6.000 ciclos – 5 a 55°C). A resistência de união mensurada para todos os agentes de acoplamento após o armazenamento em água deionizada e termociclagem ultrapassaram o mínimo exigido pela ISO ao teste de cisalhamento (5 MPa). O agente de acoplamento 3-acryloxypropyltrimethoxysilane apresentou a maior resistência de união nas três formas de armazenagem [42].

Matilina et al., [16] avaliaram a resistência de união através do ensaio de cisalhamento de três agentes de ligação: 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilano, 3-acryloyloxypropyltrimethoxysilano e 3-isocyanatopropyltriethoxysilano em uma solução de água/etanol. Foram construídos sobre a zircônia cilindros de Bis-GMA/MMA/DMAEMA, e em outro grupo cilindros de uma marca comercial de cimento resinoso (RelyXTM ARC, 3M ESPE, Seefeld, Germany). Foi obtida uma adesão efetiva quando utilizado 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane ou 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane, mas não com 3-isocyanatopropyltriethoxysilane.

Aboushelib e Matinlinna [38] realizaram um estudo testando o condicionamento para infiltração seletiva (*SIE)* associado com *primers* experimentais. Discos de zircônia (Procera Zirconia) receberam tratamento com o *SIE*, seguido pela aplicação de cinco *primers* experimentais. Discos de resina composta (Tetric Ivo Ceram) foram unidos à zircônia com cimento resinoso contendo monômero fosfato (Panavia F 2.0). O grupo controle não recebeu o *SIE.*

Uma solução padrão de álcool 95,0 vol% (Absolutt etanol, Arcus, Oslo, Norway) e 5,0 vol% de água deionizada (Milli-Q water) foi preparada e ficou armazenada por 24 horas para que ocorresse sua estabilização. O pH foi ajustado em 4,5 com 1 M de ácido acético (Merck, Darmstadt, Germany). Em seguida, 1,0 vol% da solução de cada tipo de *primer* experimental foi preparada usando como veículo a mistura à base de etanol. Os monômeros silanos usados foram: 1) 3-acryloyloxypropyltrimethoxysilane, 2) 3-isocyanatopropyltriethoxysilane, 3) styrylethyltrimethoxysilane, 4) 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane e 5) 3-propiltrimetoxissilano (N-alilamino). Os *primers* foram aplicados sobre a superfície da zircônia com um pincel bem macio formando uma camada bem fina e aguardou-se 3 minutos para reação com a zircônia. Foi realizado ensaio de microtração imediata. A análise de variância para dois fatores mostrou diferença significativa entre os tratamentos de superfície e também entre os cinco *primers* estudados, além de ocorrer interação entre o tratamento de superfície e o grupo dos *primers*. A análise fractográfica por MEV mostrou que a superfície de zircônia que não recebeu o *SIE* teve um padrão de fratura predominantemente adesiva enquanto que a superfície que recebeu *SIE* apresentou um padrão de fratura predominantemente coesiva. O *primer* 4 (3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane) combinado com *SIE*, apresentou maior resistência de união (40,6 ± 5,8 MPa), todavia, a combinação do *SIE* com os *primers* experimentais, independente do tipo, mostrou uma melhora significativa da resistência de união [38].

Prosseguindo na mesma linha de pesquisa Aboushelib et al., [43] realizaram o mesmo ensaio, seguindo o mesmo protocolo do anterior, porém, após 90 dias de armazenamento em água destilada. A armazenagem resultou em perda significativa da resistência de união para os quatro tipos de *primers* experimentais (variando de 28-41MPa sem armazenagem para 15-18MPa após 90 dias de armazenagem) e o padrão de fratura predominante foi do tipo adesiva. A análise por MEV mostrou que a origem da fratura ocorreu principalmente na interface resina/zircônia levando a

completa exposição dos grãos de zircônia. O uso de espectroscopia de infravermelho (FTIR) revelou que os *primers* foram corretamente ativados antes do uso.

Existem algumas evidências de que uma boa adesão é obtida quando se utiliza cimentos resinosos contendo monômeros fosfatados. Este grupo tem a capacidade de se ligar a óxidos metálicos como o dióxido de zircônio [44].

Wolfart et al., [45] realizaram um estudo comparando a resistência de união de dois cimentos resinosos sobre a superfície da zircônia (Cercon, Degudent, Hanau, Germany) jateada com óxido de alumínio. O primeiro trata-se de um cimento resinoso convencional (Variolink II, Ivoclair Vivadent, Schaan, Lichtenstein) e o segundo contém monômeros fosfatados (Panavia F, Kuraray, Osaka, Japan). Foi realizado teste de tração após 3 dias de armazenamento em água destilada a 37°C e também após 150 dias de armazenagem em água destilada a 37°C, seguido de termociclagem (37.000 – 5 a 55°C). Após a ciclagem térmica, a maior resistência de união foi obtida pelo grupo cimentado com Panavia F combinado com jateamento com óxido de Alumínio (39,2 MPa).

Yoshida et al., [46] avaliaram o efeito do 10-metacriloxidecil dihidrogênio fosfato (MDP) e do zirconato com várias concentrações diferentes sobre a superfície da zircônia (Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd., Tokyo, Japan). Foi utilizado um cimento resinoso convencional (Clapearl DC, Kuraray Medical Inc., Kurashiki, Japan) e realizado teste de cisalhamento após armazenamento em água destilada por 24 horas a 37°C e após armazenagem em água destilada por 24 horas a 37°C seguido de ciclagem térmica (10.000 ciclos - 4°C a 60°C). O grupo contendo 2,0 wt% de MDP e 1,0 wt% de zirconato em etanol obteve maior resistência de união após 24 horas de armazenagem (48,2 ± 2,2 MPa) e também após ciclagem térmica (48,5 ± 2,6 MPa).

Mirmohammadi et al., [47] desenvolveram um estudo para comparar três adesivos resinosos, cada um contendo um tipo diferente de monômero fosfatado, realizando ensaio de microtração e também de microcisalhamento. Os três sistemas de cimentação adesiva usados foram: Panavia F 2.0 (Kuraray Co. Ltd., Tokyo, japan), RelyX Unicem (3M ESPE) e Multilink Automix (Ivoclair-Vivadent, Schaan, Lietchenstein). A estrutura química de cada monômero éster fosfato está representada na figura abaixo.

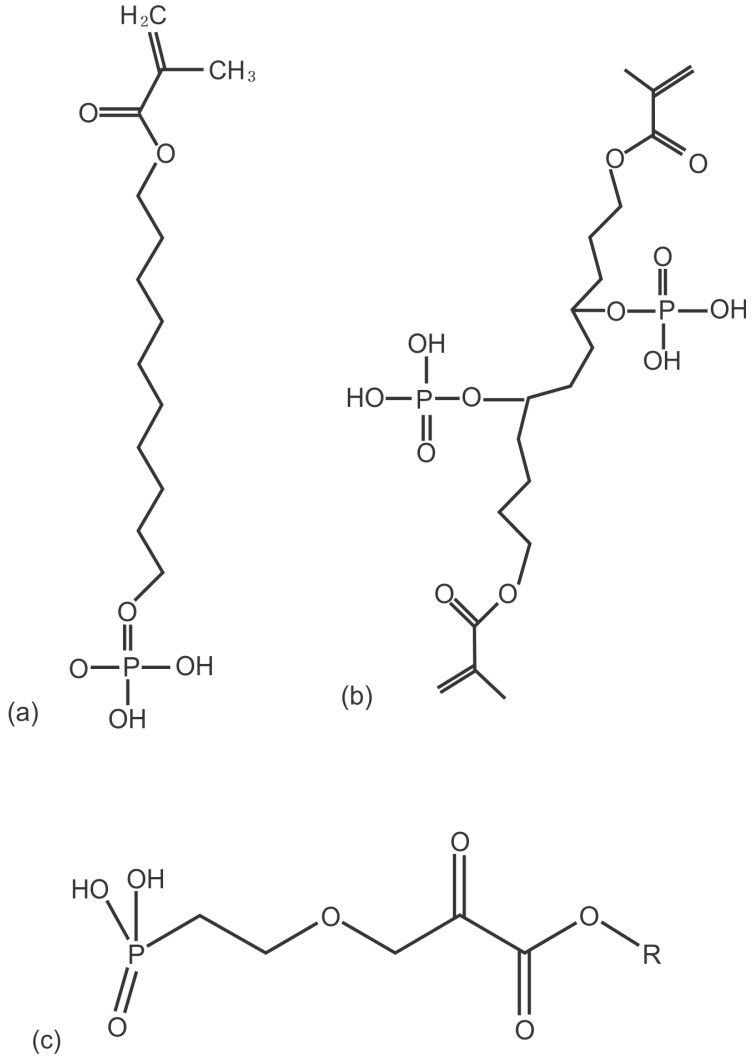


Figura 2.2 - Estrutura química dos grupos de monômeros fosfatados em três cimentos resinosos. (a) 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphate, o monômero éster fosfato do Panavia F 2,0, (b) éster fosfórico metacrilato, o monômero éster fosfato do RelyX UniCem, e (c) acrilato de ácido fosfórico, o monômero éster fosfato do Multilink Automix – Adaptado do trabalho de Mirmohammadi e colaboradores [47]

Discos de zircônia (Procera zircônia, NobelBiocare, Göteborg, Sweden) foram preparados com 11,8 milímetros de diâmetro por 3,0 milímetros de espessura. Os discos foram polidos e então jateados com óxido de alumínio (50µm, P-G400; Harnish&Rieth, Winterbach, Germany). Discos de resina composta (Filtek Z250, shade A2; 3M ESPE, St. Paul, MN, USA) foram confeccionados em moldes de plástico com as mesmas medidas e polimerizados por 60 segundos em quatro diferentes locais. Os três cimentos resinosos foram usados na cimentação dos discos de zircônia com os de resina. Cada bloco foi cortado gerando pequenos palitos (6mm x 1mm x 1mm). Os palitos foram analisados em estereomicroscópio e somente os sem nenhum defeito foram selecionados. Após 24 horas de armazenamento em água destilada realizou-se o ensaio de microtração.

Os discos de zircônia para microcisalhamento foram preparados usando os mesmos materiais e métodos previamente descritos, todavia, os discos foram cortados com 22,2 milímetros de diâmetro por 0,8 milímetros de espessura. Os discos de resina composta foram confeccionados com 0,9 milímetros de diâmetro por 0,7 milímetros de espessura a partir de um molde de plástico. Os mesmos adesivos descritos foram usados para cimentar os cilindros de resina sobre a superfície de zircônia. A análise estatística revelou diferença significativa nos valores da resistência de união obtidos e também entre os tipos de cimentos usados (valor de $p < 0,003$), ao contrário, no teste de microcisalhamento não foi detectado nenhuma diferença considerável (valor de $p = 0,076$) entre os cimentos testados. Houve, também, uma interação significativa entre o tipo de ensaio mecânico e os cimentos resinosos. A tabela 2.1 mostra as médias de resistência ao microcisalhamento e microtração para os três cimentos resinosos do estudo de Mirmohammadi et al., [47].

Tabela 2.1 - Médias de resistência ao microcisalhamento e microtração para os três cimentos resinosos. Adaptada do estudo de Mirmohammadi e colaboradores [47]

Cimento	Microcisalhamento (MPa)	Microtração (MPa)
Panavia F 2.0	29,1 (7,3)^{aA}	32,5 (1,7)^{A}
RelyX Unicem	25,4 (6,4)^{aB}	24,2 (2,7)^{bB}
Multilink	28,9 (6,7)^{a}	23,7 (2,3)^{b}

Yun et al., [22] compararam o efeito do jateamento com óxido de alumínio e vários *primers* metálicos sobre a superfície de zircônia (Rainbow, Dentium, Seoul, Korea). Utilizaram três marcas comerciais de cimento resinoso: Panavia F 2.0 (Kuraray Medical Co. Ltd., Osaka, Japan), Superbond (C&B, Sun Medical Co. Ltd., Moriyama, Japan), M bond (Tokuyama Dental Corp., Tokyo, Japan). Os *primers* metálicos utilizados foram Alloy Primer (Kuraray Medical Co, Osaka, Japan), V-primer (Sun Medical Co, Kyoto, Japan) e Metaltite (Tokuyama Dental Corp., Tokyo, Japan).

Confeccionaram cilindros de zircônia com 7 milímetros de diâmetro e 2 milímetros de altura. Em seguida, embutiu-se os espécimes em resina acrílica e a superfície externa da zircônia foi polida, sob refrigeração, com lixas de carbeto de silício (granulação 1200) e limpas em banho ultrassônico com água destilada por 5

minutos. O jateamento com óxido de alumínio empregou partículas com 90µm, distância de 10 milímetros, pressão de 3,8 bar por 15 segundos. A tabela 2.2 mostra a divisão dos grupos.

Tabela 2.2 - Divisão dos grupos no estudo de Yun e colaboradores [22]

Jateamento (Al_2O_3)	Primer metálico	Cimento resinoso
Não	Não	Panavia F 2.0
Sim	Não	Panavia F 2.0
Não	Alloy Primer	Panavia F 2.0
Sim	Alloy Primer	Panavia F 2.0
Não	Não	Superbond C&B
Sim	Não	Superbond C&B
Não	V-primer	Superbond C&B
Sim	V-primer	Superbond C&B
Não	Não	M Bond
Sim	Não	M Bond
Não	Metaltite	M Bond
Sim	Metaltite	M Bond

Um anel com 3 milímetros de diâmetro por 3 milímetros de espessura foi usado para depositar os cimentos sobre a superfície de zircônia. Todos os espécimes foram armazenados em água destilada por 24 horas a 37°C e então termociclados (5.000 ciclos – 5 a 55°C).

O Panavia F 2.0 combinado com jateamento com óxido de alumínio apresentou maior resistência de união. Os *primers* metálicos não se mostraram efetivos na união entre zircônia e cimento resinoso, todavia, quando combinados com jateamento com óxido de alumínio a união melhora de forma considerável [22].

Dérand et al., [5] comparam o Panavia 21 (Kuraray), Twinlook (Kulzer) e Superbond C&B (Sun Medical) sobre o substrato de zircônia. Foi realizado teste de cisalhamento de 1-5 horas após a cimentação, com 1 dia, 1 semana e 2 meses de armazenamento em água. O Panavia 21 e o Twinlook tiveram em média uma resistência de união bem menor do que o Superbond C&B e da mesma forma o

Panavia 21 e o Twinlook tiveram uma redução significativa da resistência de união após dois meses de armazenagem o que não ocorreu com o Superbond C&B.

Lohbauer et al., [48] acreditam que a zircônia apresenta um número insuficiente de grupos hidroxilas para realizar ligações covalentes eficientes. Um estudo foi realizado comparando cinco tipos de tratamentos experimentais, com o objetivo de aumentar o número de grupos hidroxilas na superfície da zircônia (YZ Cubes, VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany) e, os valores de hidroxilas foram calculados por titulação de acordo com as normas ISO 4629. Para a zircônia sem nenhum tratamento a porcentagem de grupos hidroxilas foi de 5,4%. Os cincos grupos experimentais foram distribuídos da seguinte forma: G1) Quatro dias em uma solução de 15*M* NaOH a 95°C; G2) Quatro dias em uma solução de 5*M* H_3PO_4 a 95°C; G3) Quatro dias em uma solução (Piranha) de H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1, temperatura ambiente; G4) Quatro dias em uma solução de $H_2C_2O_4$:HCL = 4:1 a 95°C; G5) Methacrylethyltriethoxysilano em tolueno (2%) e G6) Sistema Rocatec Plus (3M ESPE) como controle. Antes de receberem o tratamento todos os grupos foram jateados com óxido de alumínio. Utilizaram-se dois cimentos resinosos para o ensaio de tração, Multilink (Ivoclair) e Panavia F 2.0 (Kuraray Medical, Kurashiki, Japan). O grupo controle com adesivo Multilink obteve maior resistência de união (19,33 ± 3,65 MPa) seguido pelo Methacrylethyltriethoxysilano em tolueno, também, com a adesivo Multilink (12,47 ± 3,25 MPa). Este último, por sua vez, após titulação, apresentou 49,1 % de grupos hidroxilas.

Apesar de a adesão ser o principal foco de crítica em relação as suas características, a zircônia também tem sido questionada como biomaterial, principalmente pelo fato de estar susceptível ao envelhecimento quando exposta em ambiente úmido, baixas temperaturas e sob carregamento. Chevalier et al., [49] descreveram esta alteração como um processo de degradação da zircônia, que se inicia pela nucleação dos grãos devido a transformação para fase monoclínico, seguido de um aumento volumétrico gerando tensões nos cristais vizinhos, com a formação de microtrincas e aumento da rugosidade superficial. Todavia, mais estudos precisam ser feitos para validar este fenômeno em ambiente bucal.

3 PROPOSIÇÂO

Este estudo pretende caracterizar um filme vítreo em diferentes temperaturas de sinterização (700°C/1h, 900°C/1h e ciclo térmico para glazeamento da VM9) e avaliar a resistência de união, imediata e após termociclagem, da Y-TZP (jateada com óxido de alumínio) a dois cimentos resinosos mediante a interposição do filme e compará-lo com o uso da silicatização e de um *primer* contendo monômeros fosfatados (MDP).

Os objetivos específicos são:

1. Caracterizar o filme vítreo depositado sobre substrato de YTZP, após sinterização em diferentes temperaturas, por meio de microscopia eletrônica de varredura, para avaliar a morfologia e a espessura do filme e EDS (Espectroscopia por dispersão de energia), estabelecendo uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presentes.

2. Compor uma análise comparativa da resistência à microtração da zircônia aos cimentos resinosos RelyX Arc (3M/ESPE, St. Paul, MN, USA) e RelyX U200 (3M/ESPE, Neuss, Germany), após os seguintes tratamentos na superfície da zircônia: modificação pela deposição dos filmes sinterizados a 700°C, 900°C e ciclo térmico para o glazeamento da VM9; aplicação de *primer* contendo MDP/ VBATDT (Alloy Primer, Kuraray Medical Inc, Kurashiki, Okayama, Japan) e silicatização da superfície (Rocatec soft, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA). Após o ensaio mecânico, avaliar o padrão de fratura por meio de microscopia óptica.

3. Para determinar a reatividade do substrato, mensurar o ângulo de contato na superfície da zircônia após a deposição do filme sinterizado a 700°C, 900°C e ciclo para o glaze para VM9, uso do MDP e da silicatização.

Hipóteses que foram testadas:

1. A modificação do substrato de zircônia pela deposição de um filme vítreo aumenta a resistência de união (imediata e após termociclagem) aos cimentos resinosos comparada à obtida com MDP ou silicatização.

2. A superfície da Y-TZP modificada pelo filme vítreo, após limpeza com álcool, forma menor ângulo de contato quando comparado ao obtido com MDP ou silicatização.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PREPARO DA SUSPENSÃO PARA OBTENÇÃO DO FILME VÍTREO

Foi produzida uma suspensão coloidal estável com 2g de vidro de composição $60SiO_2$-$36CaO$-$4P_2O_5$ em mol com 20ml de etilenoglicol, colocadas em recipiente plástico, juntamente com 33g de esferas de zircônia de 1mm de raio e, então, o conjunto foi levado a um moinho rotativo de baixa energia por um período de 20 horas. Deste modo, foi obtida uma suspensão de concentração 1g/10ml em etilenoglicol que foi diluída para 0,5g/10ml.

4.2 CORTE DOS BLOCOS DE Y-TZP

Para o presente estudo, dezesseis blocos pré-sinterizados da cerâmica In-Ceram Zircônia YZ CUBES for Inlab (Cor LL1p, YZ – 20/19, VITA Blocks Zahnfabrik, Bad Saackingen, Germany) foram utilizados. Os blocos foram seccionados em máquina de corte (Isomet 1000, Buehler, Lake Bluff, USA) de modo a produzir blocos menores com dimensões aproximadas de 10 x 9,5 x 7,7mm (figura 4.1), sendo então sinterizados no forno Vita ZYrcomat (VITA Zahnfabrik, Bad Saackingen, Germany), seguindo os protocolos descritos na tabela 4.1, de acordo com as recomendações do fabricante.

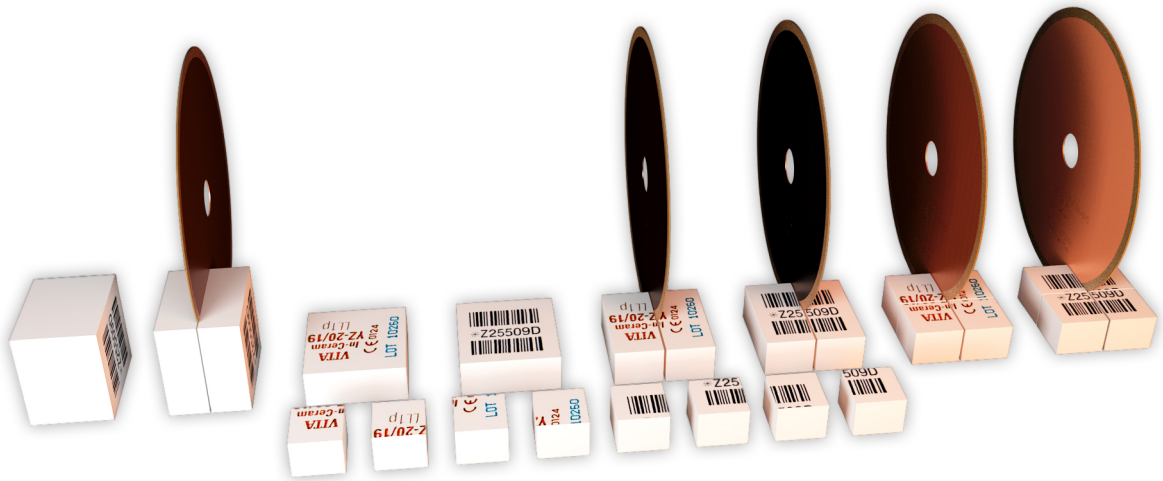


Figura 4.1 - Sequência de cortes do bloco de zircônia pré-sinterizada

Tabela 4.1 - Ciclos de sinterização da cerâmica In-Ceram Zircônia YZ

Sinterização	Temp. pré-secagem (°C)	Tempo pré-secagem	Tempo de elevação de temp.	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temp. atingida (°C)	Manutenção da Temp.	Vácuo
Inicial (limpeza)	600	0:03	0:03	33	700	5.00	0.00
Final (Regeneração)	500	0.00	0:05	100	1000	15.00	0.00

Após o término dos ciclos de sinterização, aguardou-se 6 horas para o resfriamento até a temperatura ambiente. Um dos lados do bloco de Y-TZP sinterizado foi polido em uma politriz semi-automática (Ecomet 3000, Buehler, Illinois, USA) em uma sequência gradual ascendente iniciando com lixas de carboneto de silício (figura 4.2) de granulação 120 e terminando com granulação 1200 (SiC Grinding, Buehler, Dresden , Germany); por fim, foi realizado polimento com pasta diamantada de 3µm (MetaDi, Buehler, Illinois, USA). Os blocos foram limpos em banho ultrassônico com álcool por 5 minutos, com água destilada pelo mesmo tempo e secos com jatos de ar.

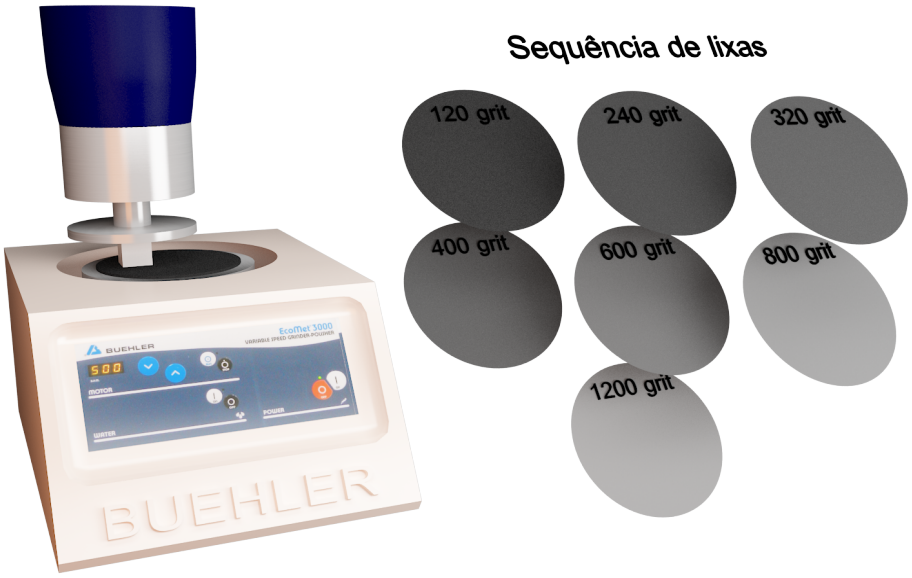


Figura 4.2 - Sequência de lixas para o polimento da zircônia

Cada bloco cerâmico foi duplicado em resina composta Filtek Z250 cor A2 (3M/ESPE, St. Paul, MN, USA), utilizando um molde fabricado com silicone de adição (Express, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA).

As camadas de resina composta foram incrementalmente (2mm) compactadas no molde até seu completo preenchimento e cada camada foi fotoativada por 40 segundos (Radii-cal-SDI, Victoria, Austrália; irradiância: 1200mW/cm²), como representado na figura 4.3. Posteriormente, todos os blocos de resina composta foram levados a uma estufa convencional (Fanem Ltda 311CG, São Paulo, Brasil) a uma temperatura de 100°C por 10 minutos com o objetivo de elevar as propriedades mecânicas e libertar eventuais tensões induzidas [50].

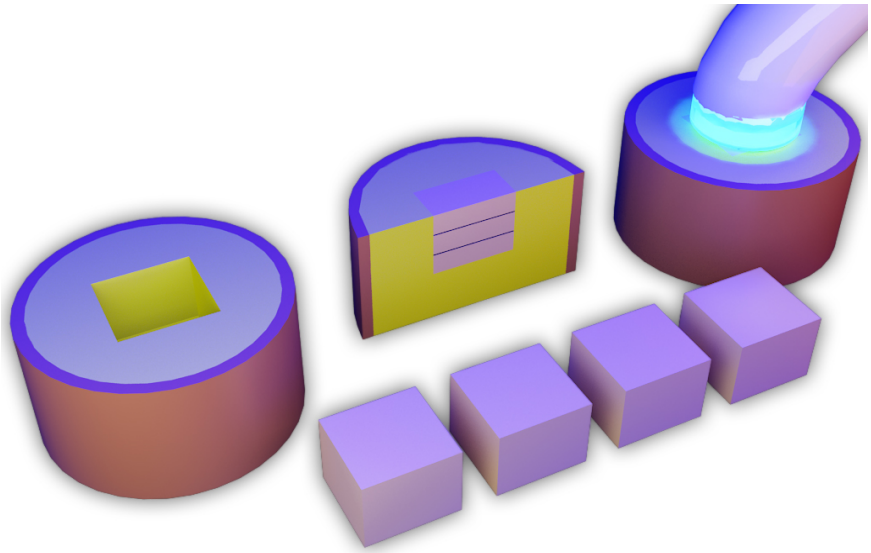


Figura 4.3 - Confecção dos blocos de resina composta

4.3 PREPARO DA SUPERFÍCIE E APLICAÇÃO DA SUSPENSÃO PARA OBTENÇÃO DO FILME VÍTREO

Todas as superfícies foram jateadas com partículas de Al_2O_3 de 50µm (Lysanda, São Paulo, SP, Brasil) com ângulo de incidência de 45° a uma distância padrão de 10 mm com uma pressão de 2,8 bar, durante 20 segundos em movimentos cíclicos. Em seguida, as superfícies receberam uma fina camada da suspensão precursora do filme vítreo, com auxílio de um pincel, até que toda a superfície estivesse totalmente coberta (figura 4.4).

Os blocos com a suspensão aplicada foram colocados em estufa (Fanem Ltda 311CG, São Paulo, Brasil) a 100°C durante 60 minutos para secagem do veículo da suspensão, e separadas aleatoriamente em 3 grupos, conforme o tratamento térmico a ser executado: 700°C, 900°C ou ciclo térmico para glazeamento da porcelana VM9 (VITA Zahnfabrik, Bad Saackingen, Germany). Para a sinterização a 700°C ou 900°C, os espécimes foram levados ao forno de alta temperatura (Eurotherm 2404 - High Temperature Furnaces, Bloomfield N.J), nas respectivas temperaturas, com taxa de aquecimento de 10°C/min, manutenção no platô por 1 hora e, posteriormente, resfriados por 6 horas. Para o ciclo de glaze da VM9 a temperatura inicial foi 500°C por 9 minutos, em seguida elevou-se a temperatura a uma taxa de aquecimento de 80°C/min até atingir 900° permanecendo nesta temperatura por 1 minuto. Resfriou-se por 6 horas até a temperatura ambiente.

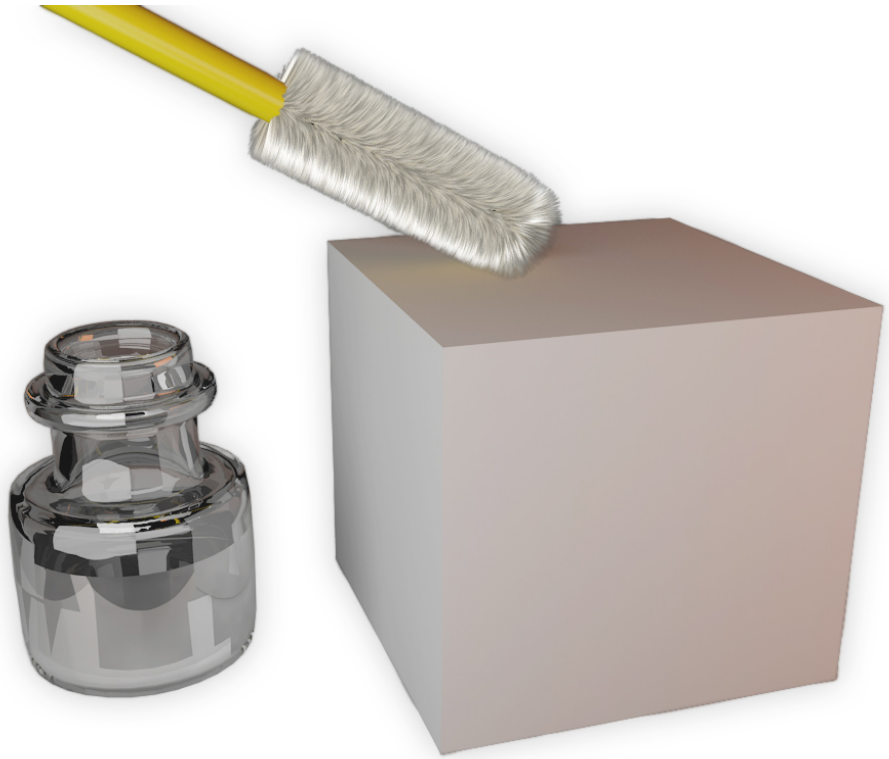


Figura 4.4 - Aplicação da suspensão sobre o bloco de zircônia

4.4 DISTRUBUIÇÃO DOS GRUPOS EXPERIMENTAIS

Grupo I - Silicatização (controle)

As superfícies foram jateadas com partículas de Al_2O_3 de 50µm (Lysanda, São Paulo, SP, Brasil) com ângulo de incidência de 45° a uma distância padrão de 10 mm com uma pressão de 2.8 libras, durante 20 segundos em movimentos cíclicos. Em seguida, efetuou-se a silicatização com o Sistema Rocatec Soft (3M/ESPE, St. Paul, MN, USA), por meio do jateamento com partículas de alumina de 30µm modificadas por ácido silícico, nas mesmas condições anteriores. Após a silicatização, aplicou-se silano (RelyX Ceramic Primer, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA) ate verificação da superfície totalmente brilhante.

Grupo II - MDP

As superfícies foram jateadas com partículas de Al_2O_3 de 50µm com ângulo de incidência perpendicular e a uma distância padrão de 10 mm com uma pressão de 2,8 libras, durante 20 segundos em movimentos cíclicos. Em seguida, os blocos

foram submetidos a banho ultrassônico em água destilada por 10 minutos para a limpeza da superfície jateada, seguido de secagem. Em seguida, aplicou-se o Alloy Primer (Kuraray Medical Inc, Kurashiki, Okayama, Japan), até verificação da superfície completamente brilhante.

Grupos III, IV e V - filmes sinterizados a 700°C/1h, 900°C/1h e ciclo para glazeamento da VM9 (VITA Zahnfabrik, Bad Saackingen, Germany), conforme descrito no tópico anterior. Após a sinterização dos filmes, aplicou-se silano (RelyX Ceramic Primer, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA).

Para cada condição experimental foram utilizados quatro blocos de zircônia (S=40). O delineamento experimental, com a sequência de passos do tratamento da superfície da zircônia em cada grupo, está ilustrado na figura 4.5.

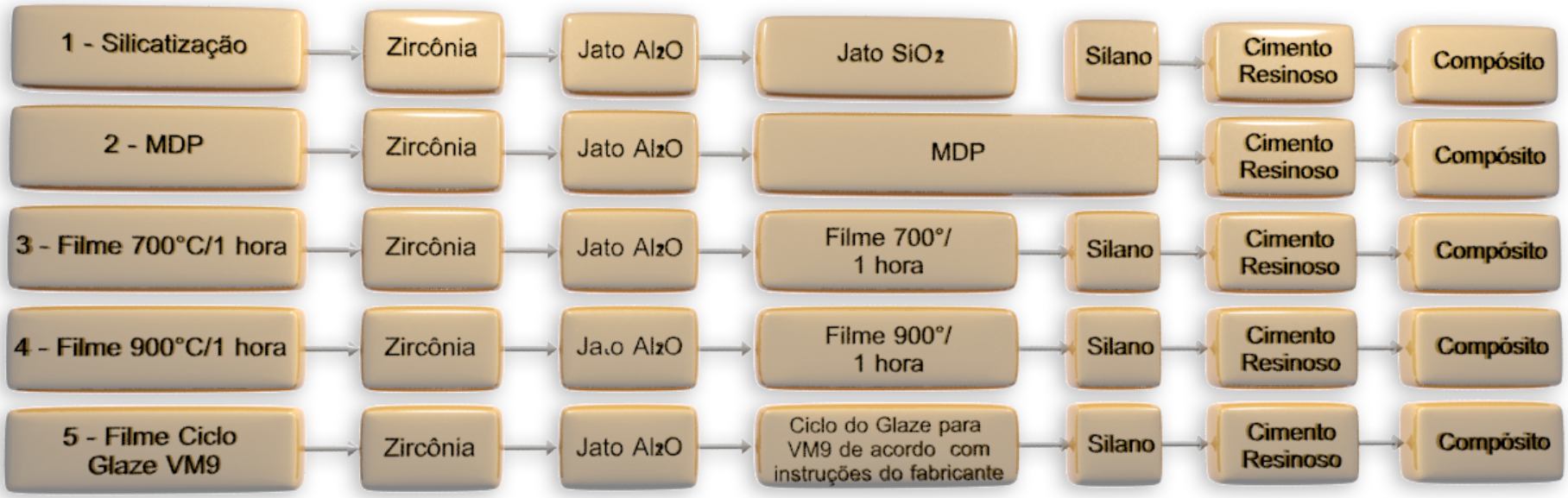


Figura 4.5 - Sequência de passos para tratamento superficial da zircônia para cada grupo experimental

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO FILME VÍTREO

4.5.1 MEV

Os espécimes com interface adesiva (figura 4.6), ou seja, blocos de resinas cimentados aos blocos de Y-TZP foram cortados ao meio através de uma cortadeira metalografica de precisão (Isomet 1000, Buehler, Illinois, USA) e a face cortada foi polida em uma politriz semi-automática (Ecomet 3000, Buehler, Illinois, USA) em uma sequência gradual ascendente iniciando com lixas de carboneto de silício de granulação 120 e terminando com granulação 1200 (SiC Grindind paper, Buehler, Dresden, Germany); por fim, foi realizado polimento com pasta diamantada de 3µm (MetaDi, Buehler, Illinois, USA). Os blocos foram limpos em banho ultrassônico com álcool por 5 minutos e com água destilada pelo mesmo tempo para remover eventuais partículas que poderiam estar aderidas à superfície recém-polida. Posteriormente, foram secos com soprador térmico a uma distância de 20 cm para evitar uma possível contaminação por óleo, comum em compressores de ar. Os espécimes que tiveram análise de superfície (figura 4.7) receberam os tratamentos de acordo com o grupo pertencente, porém, nenhum tipo de limpeza ou polimento foi realizado. Em seguida, todos os espécimes para análise foram colados em suportes metálicos (stubs) através de fitas adesivas condutoras e recobertas com uma finíssima camada de ouro. A coluna que compõem o MEV (JSM-6510, Jeol Ltd. Tokyo, Japão) possui filamentos de tungstênio, que geram os feixes de elétrons. O feixe passa por duas lentes, a primeira reduz o diâmetro e a segunda focaliza sobre a amostra. Sobre as lentes existe uma bobina responsável pela varredura do feixe na amostra. A análise foi realizada em alto vácuo em aumento de 20, 500, 2.000, 5.000, 15.00 e 20.000x. As imagens foram processadas por software e transmitidas para um computador adaptado ao MEV.

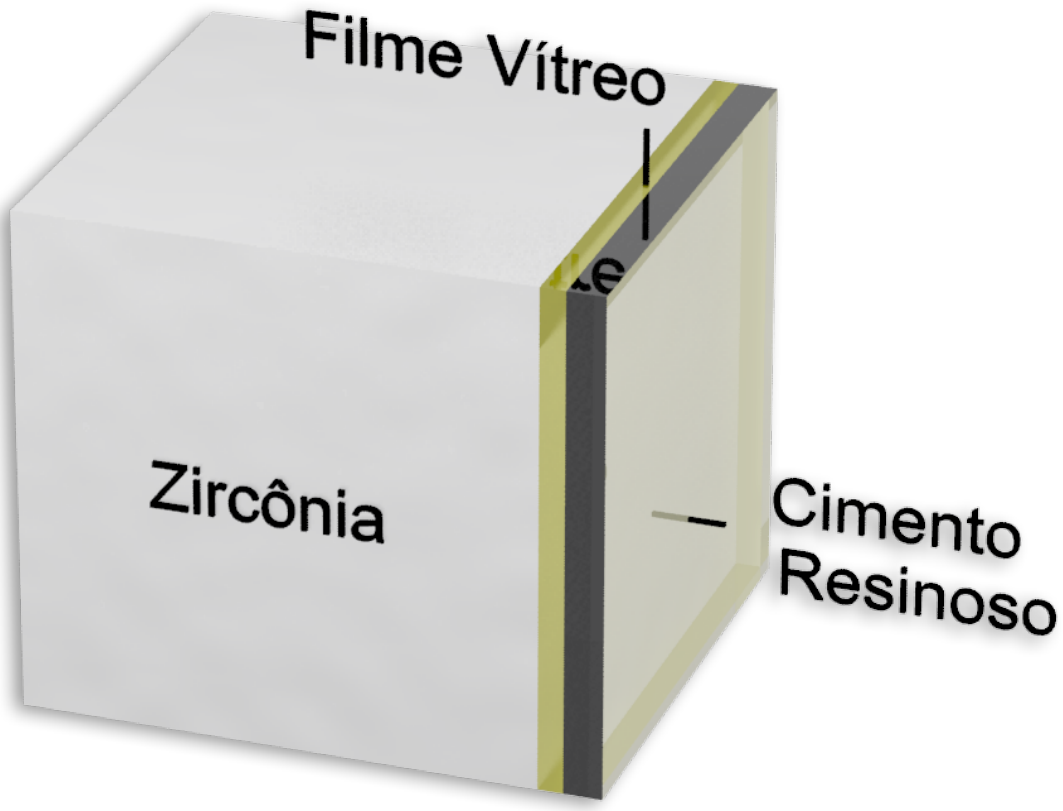


Figura 4.6 – Representação da interface adesiva

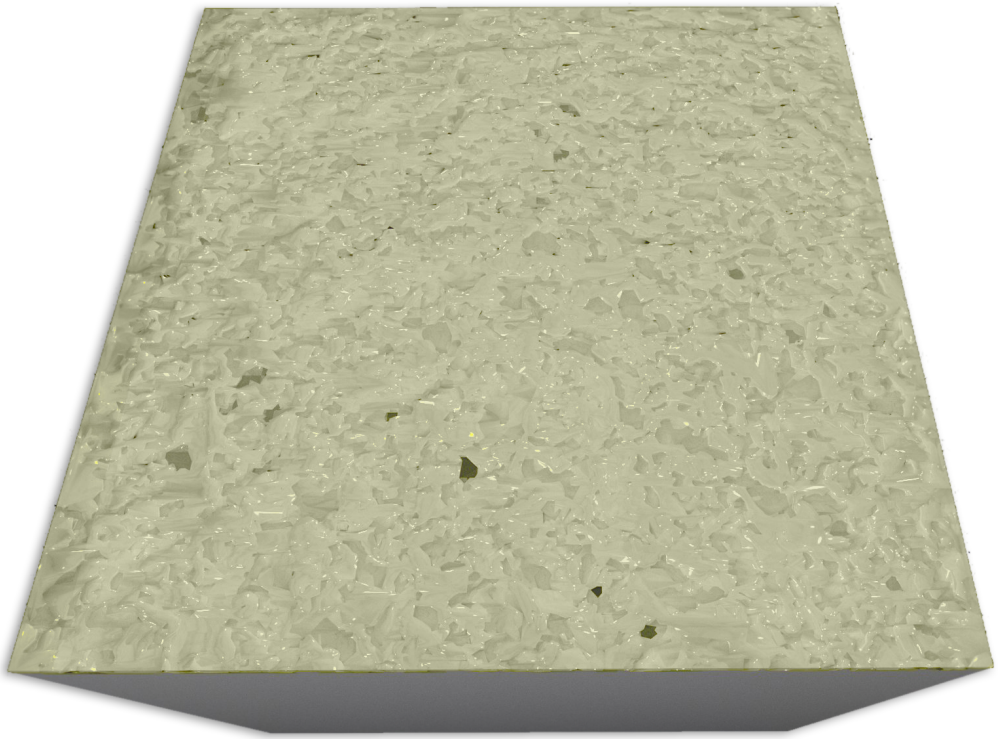


Figura 4.7 – Representação da superfície de zircônia com filme

4.5.2 Ângulo de contato (°)

O ângulo de contato é formado por um líquido e um substrato na sua interface. Define-se como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado e representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade [51].

A mensuração do ângulo de contato é uma forma simples de determinar o grau de hidroxilização de uma superfície. Consideram-se quatro tipos de interação entre um líquido e um sólido em função do ângulo de contato: (a) perfeitamente molhante ($\theta=0$); (b) predominantemente molhante ($\theta<90^{\circ}$); (c) predominantemente não-molhante ($\theta>90^{\circ}$) e (d) não-molhante ($\theta=180^{\circ}$).

Para determinar a reatividade da superfície mediu-se o ângulo de contato da água (deionizada) após a modificação no substrato de Y-TZP para cada tratamento realizado (MDP, Silicatização, filme 700, filme 900 e filme glaze VM9). A medida do ângulo de contato foi repetida após a limpeza da superfície através de banho ultrassônico com álcool etílico anidro 99,3° INPM (Santa Cruz, Guarulhos, São Paulo, Brasil) por 2 minutos, seguido de imersão em água deionizada. A secagem foi realizada com jato de ar. Esta metodologia foi adaptada de Piascik et al., [28].

As imagens para mensuração do ângulo de contato foram obtidas através de uma microcâmera que posteriormente foram transformadas em negativo. Utilizando um software gráfico vetorial (AutoCAD 2010, Autodesk, USA) mediu-se o ângulo dos dois lados da gota (0,2ml de água deionizada) e obteve-se a média. Para cada tratamento de superfície foi utilizado quatro corpos de prova e para cada um adquiriu-se uma imagem. Através dos dados obteve-se a média aritmética das medidas realizadas em cada grupo, antes e após limpeza com álcool.

Como controle, mediu-se o ângulo de contato da superfície de Y-TZP polida, sem qualquer tratamento de superfície. Neste grupo, a superfície foi limpa em banho ultrassônico com álcool absoluto por 5 minutos, água deionizada pelo mesmo tempo, seguido de secagem com soprador térmico.

4.5.3 EDS

O aparelho de MEV utilizado (JSM-6510, Jeol Ltd., Tokyo, Japan) possui um sistema de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) acoplado. Este foi usado para qualificação dos elementos químicos presentes na superfície de corpos-de-prova de Y-TZP após deposição do filme com diferentes ciclos térmicos (figura 4.7), bem como na interface Y-TZP/filme/cimento resinoso (figura 4.6).

Os parâmetros utilizados no EDS foram: voltagem 20.0kV com ângulo de incidência de 50°.

4.6 CIMENTAÇÃO

Previamente à cimentação, as superfícies dos blocos de compósito foram jateadas com partículas de Al_2O_3 de 50µm por 20s, seguido de lavagem abundante e secagem com jato de ar, seguido de silanização.

Para cada condição experimental de tratamento superficial, metade dos corpos de prova foi cimentado com cimento resinoso convencional RelyX Arc, cor A2 (3M/ESPE, St. Paul, MN, USA) e o restante com o cimento autoadesivo RelyX U200, cor A2 (3M/ESPE AG, Seefeld, Germany), de acordo com as instruções do fabricante.

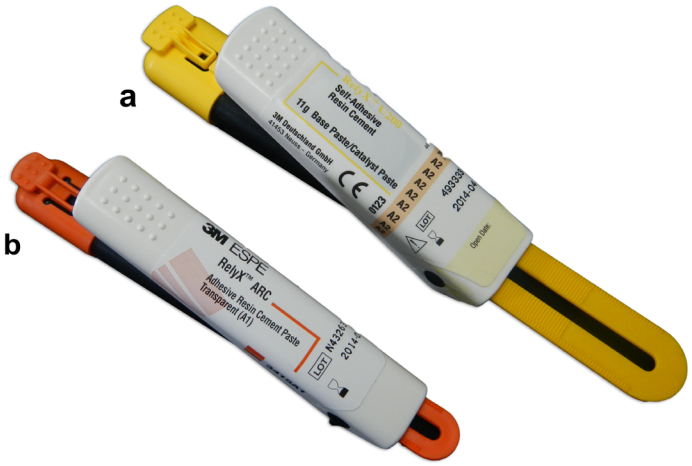


Figura 4.8 – (a) RelyX U200 e (b) Relyx Arc

- RelyX Arc cor A2 (3M/ESPE, St. Paul, MN, USA) – Removido a tampa do dispensador *clicker* e, sobre o bloco de espatulação, pressionou-se a alavanca até a liberação do fluxo de pasta. A pasta base foi mistura com a pasta catalisadora por 10 segundos com uma espátula plástica. Aplicou-se o cimento sobre a superfície de cerâmica seca e também sobre o compósito. Estes foram unidos e deixados sob uma carga de 750g por 10 minutos (figura 4.9), sendo removidos os excessos de cimento. Cada face foi fotoativada por 40 segundos (figura 4.8a).

O Relyx Arc é um cimento resinoso dual cuja base monomérica é o Bis-GMA (Bisfenol-A metacrilato de glicidila) associado ao TEGMA (trietilenoglicol dimetacrilato) com menor peso molecular. A parte inorgânica é composta por sílica e zircônia com tamanho aproximado de 1,5µm.

- RelyX U200 cor A2 (3M/ESPE AG, Seefeld, Germany) - Removido a tampa do dispensador *clicker* e, sobre o bloco de espatulação, pressionou-se a alavanca até a liberação do fluxo de pasta. A pasta base foi mistura com a pasta catalisadora por 20 segundos com uma espátula plástica. Aplicou-se o cimento sobre a superfície de cerâmica seca e também sobre o compósito. Estes foram unidos e deixados sob uma carga de 750g por 10 minutos (figura 4.9), sendo removidos os excessos de cimento. Cada face foi fotoativada por 40 segundos (figura 4.8b).

O Relyx U200 faz parte de uma nova geração de cimentos resinosos considerados autoadesivos, pois não necessitam de um condicionamento ácido prévio associado a um sistema adesivo. Este apresenta em sua composição metacrilatos bifuncionais. A parte inorgânica representa 43% de seu volume com partículas com tamanho de 12,5µm. Por ser um material relativamente novo, há poucas informações em relação a sua composição e propriedades adesivas, porém, o seu antecessor o Relyx Unicem, de acordo com o fabricante, combina ionômero de vidro, adesivo e tecnologia para compósitos. Parte de suas partículas são silanizadas e outra parte (composta por partículas de vidro) disponível para neutralização do ácido fosfórico presentes no monômero de metacrilato.

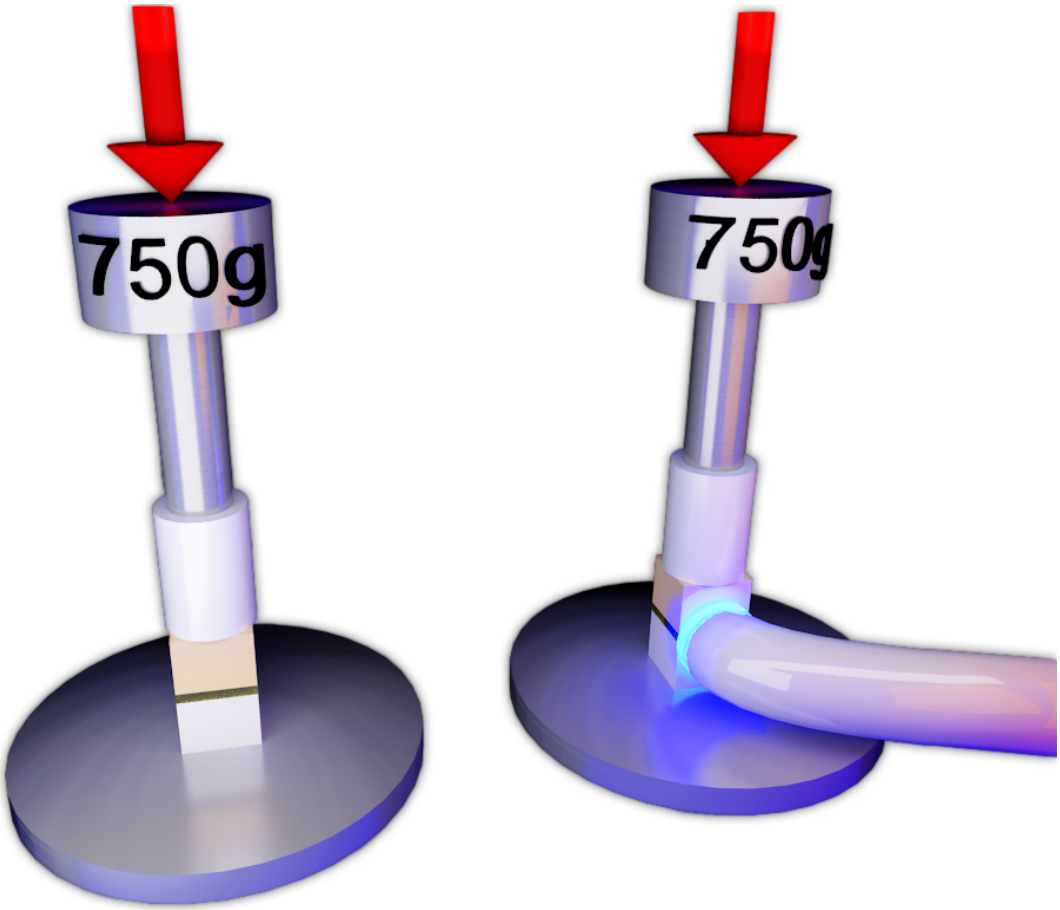


Figura 4.9 – Cimentação dos blocos de zircônia com os blocos de resina composta

4.7 ARMAZENAGEM

Para determinação do período de armazenagem antes do corte para a realização do ensaio de microtração, foi medido o grau de conversão dos dois cimentos usados nos seguintes tempos: Imediato, 10 minutos, 24 horas e 48 horas. Para mensuração utilizou-se espectroscopia de infravermelho (Vertex 70, Bruker Optik GmbH, Germany). Através de uma matriz de silicone de condensação pesado foram confeccionados corpos-de-prova com um milímetro de espessura e oito milímetros de diâmetro. O corpo-de-prova foi posicionado no FTIR de forma que o feixe irradiasse o centro do espécime. Os resultados obtidos estão descritos nas tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 - Média do grau de conversão (%) para o cimento RelyX Arc nos quatro períodos testados

RelyX Arc	Imediato	10min	24hs	48hs
Média	80,8[a]	84,1[a]	89,8[b]	91,4[b]
Desvio Padrão	1,4	2,1	2,0	0,6

Tabela 4.3 - Média do grau de conversão (%) para o cimento RelyX U200 nos quatro períodos testados

RelyX U200	Imediato	10min	24hs	48hs
Média	62,8[a]	66,8[a]	77,9[b]	77,6[b]
Desvio Padrão	3,2	1,4	4,6	1,7

Foi realizado um teste ANOVA com medidas repetidas e após 24 horas, verificou-se que não houve mais aumento estatisticamente considerável no grau de conversão para ambos os cimentos (tabelas 4.2 e 4.3). Por este motivo, padronizou-se o período de 24 horas para armazenagem antes da confecção dos espécimes para o ensaio de microtração. Os blocos ficaram armazenados em água destilada a 37°C por 24 horas.

4.8 PROCEDIMENTOS DE CORTE

As amostras foram fixadas com adesivo de cianocrilato (Loctite Super Bonder,Henkel Ltda., Itapevi, Brasil) a uma base metálica embutida em um tubo de PVC. O adesivo foi colocado ao redor de toda a interface adesiva a fim de minimizar a incidência de tensões. O conjunto base metálica/amostra foi fixado a uma cortadeira metalográfica de precisão (Isomet 1000, Buehler, Illinois, USA), usando um disco diamantado (Extec-Blade. XL 12235, Extec Corp., Enfield, CT, USA), à velocidade de 600 rpm, sob irrigação (água). Todos os espécimes tiveram ~0,3 milímetro de suas laterais removidas para que se pudesse obter uma melhor planificação do conjunto e também para remover excessos de cimento extravasado durante a cimentação. Em seguida, cada bloco foi cortado em quatro fatias com 1mm de espessura em média.

Metade da amostra foi levada para confecção dos espécimes para microtração imediata e a outra metade foi submetida à termociclagem por 10.000 ciclos variando a temperatura entre 5°C e 55°C, com tempo de imersão de 30 segundos em cada temperatura (figura 4.10) para posterior corte e ensaio de microtração.

4.9 CONFECÇÃO DOS PALITOS PARA O ENSAIO DE MICROTRAÇÃO

Cada bloco de resina/Y-TZP proporcionou quatro fatias com espessura média de 1 milímetro. Cada fatia foi cuidadosamente posicionada paralelamente a uma base metálica (embutida em um tubo de PVC com resina acrílica). Apenas a região da Y-TZP recebeu uma pequena quantidade de cola a base de cianocrilato (Loctite 454,Henkel Ltda., Itapevi, Brasil) e acelerador 7452 (Loctite 7452, Henkel Ltda., Itapevi, Brasil) evitando qualquer contaminação da interface adesiva (figura 4.10g). O conjunto foi levado a uma cortadeira metalográfica de precisão (Isomet 1000, Buehler, Illinois, USA) e usando um disco diamantado de baixa concentração (Extec-Blade. XL 12235, Extec Corp. Enfield, CT, USA), à velocidade de 400 rpm, sob irrigação a água, realizou-se cortes paralelos formando palitos com 1,0mm x 1,0mm x 6,0mm em média (Figura 4.10h). Cada meio bloco do conjunto resina/zircônia gerou em torno de 5 a 8 palitos.

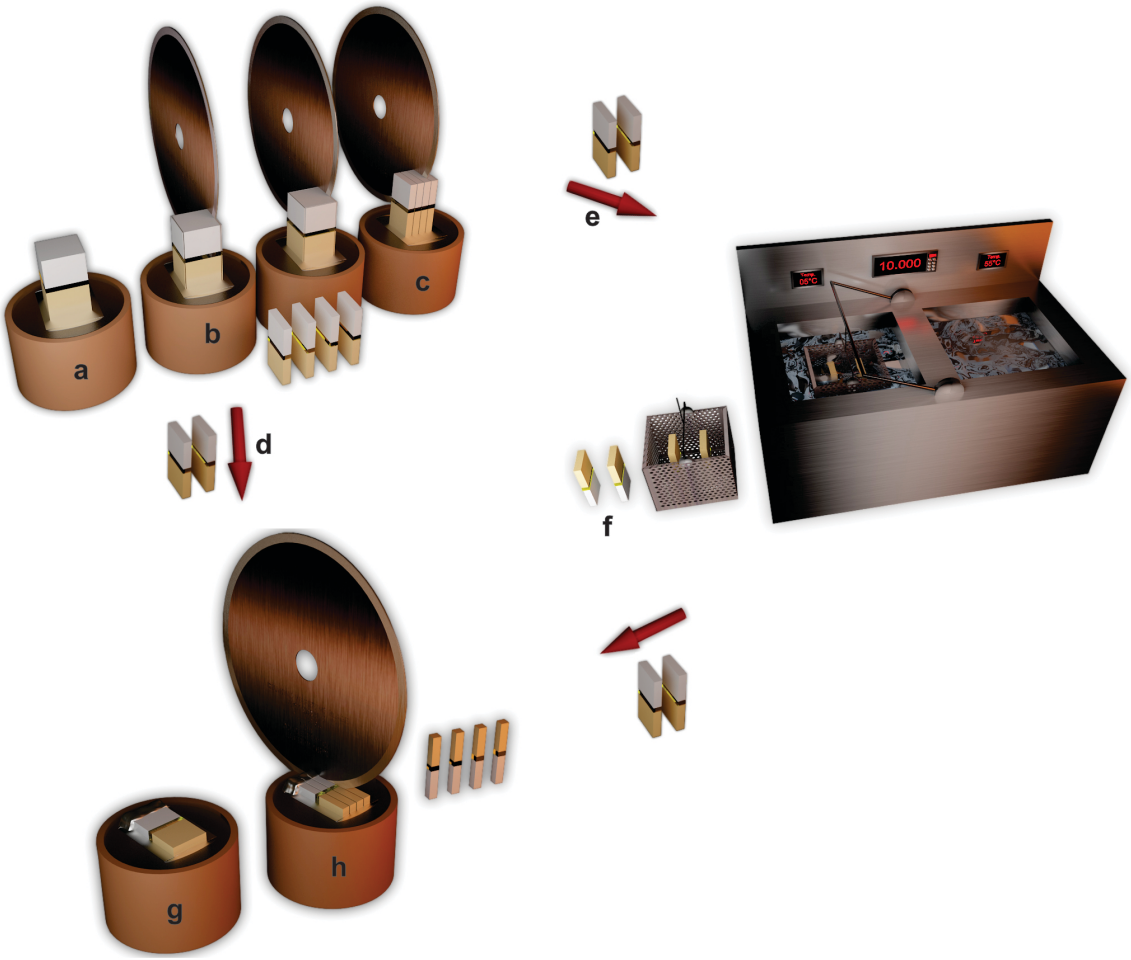


Figura 4.10 - Sequência para confecção dos palitos para microtração. Primeiro o conjunto zircônia/resina foi fixado em uma base metálica embutida a um tubo de PVC (a). O conjunto teve suas laterais aparadas (b) e posteriormente realizou-se quatro cortes formando fatias com 1 mm de espessura. Em metade das amostras foi realizado cortes formando palitos com área de interface adesiva medindo aproximadamente 1mm^2 (d, h) para o ensaio de microtração imediato e a outra metade, submetida à ciclagem térmica (e). Após 10.000 ciclos (f) realizaram-se os cortes seguindo a mesma metodologia anterior (h) e em seguida o ensaio de microtração

4.10 ENSAIO DE MICROTRAÇÃO

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina de ensaios universal (Kratos K2000MP, Kratos Ltda, Cotia, Brasil). Cada corpo-de-prova foi individualmente fixado por suas extremidades ao dispositivo de microtração (figura 4.11a), utilizando adesivo à base de cianocrilato (Loctite 454,Henkel Ltda., Itapevi, Brasil). Um acelerador (Loctite 7452, Henkel Ltda., Itapevi, Brasil) foi aplicado para

tornar mais rápido o endurecimento da cola e prevenir o escoamento para a interface adesiva. Para o ensaio de microtração, utilizou-se velocidade constante de 0,5 mm/min até a fratura da interface adesiva. Empregou-se uma célula de carga de 100 kgf (figura 4.11b).

A área da interface adesiva de cada amostra foi medida com paquímetro digital (Starrett, Athol, MA, USA). A resistência de união (MPa) foi calculada dividindo-se o valor da carga (N) no momento da ruptura pela área de secção transversal da amostra (mm^2).

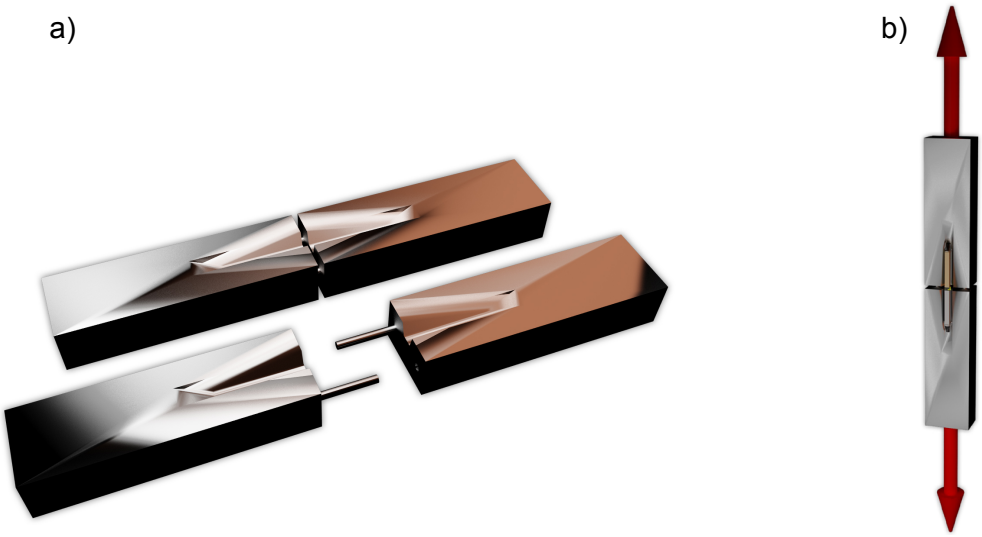


Figura 4.11 - a) Dispositivo para microtração; b)Ensaio de microtração

4.11 PADRÃO DE FRATURA

Para classificar o padrão de fratura, todos os corpos-de-prova testados no ensaio de microtração foram avaliados sob um estéreo microscópio com ampliação de 270x (Olympus SZ61, Olympus Corporation, Tokio, Japão), e o padrão de fratura foi classificado em quatro modos diferentes, a saber:

Tipo 1 – Adesiva entre compósito e cimento

Tipo 2 – Adesiva entre cerâmica e cimento

Tipo 3 – Coesiva no cimento

Tipo 4 – Coesiva no compósito

5 RESULTADOS

5.1 MEV

As imagens por MEV apresentam a superfície da Y-TZP sem qualquer tratamento (figura 5.1), após a silicatização com sistema Rocatec (figura 5.2) e após o jateamento com óxido de alumínio 110µm (figura 5.3). Um destaque especial deve ser observado nas figuras 5.4 e 5.5 com aumento de 15.000x, onde mostra que os filmes sinterizados à 700ºC/1h e 900ºC/1h respectivamente, sobre a Y-TZP formam uma rede tridimensional interconectada com poros submicrométricos, composto por uma estrutura amorfa.

A figura 5.6 mostra um íntimo contato entre as camadas mais profundas do filme e a Y-TZP. A figura 5.7 revela uma região de interpenetração do filme com o cimento resinoso com o preenchimento dos poros do filme pelo cimento. A figura 5.8 apresenta o tamanho da linha de cimentação do cimento resinoso (Relyx Arc) com o filme vítreo, sendo o ponto inicial da medida a linha tênue que se refere ao bloco de resina (Filtek Z250, 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA) e o final, a superfície da Y-TZP. Em média, podemos considerar a espessura desta região com aproximadamente 50µm.

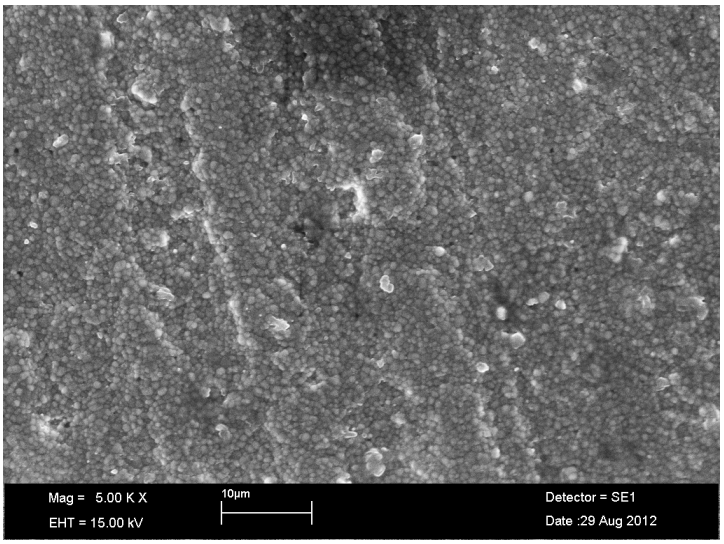


Figura 5.1 – Cristais de Y-TZP sem tratamento (Aumento 5.000x)

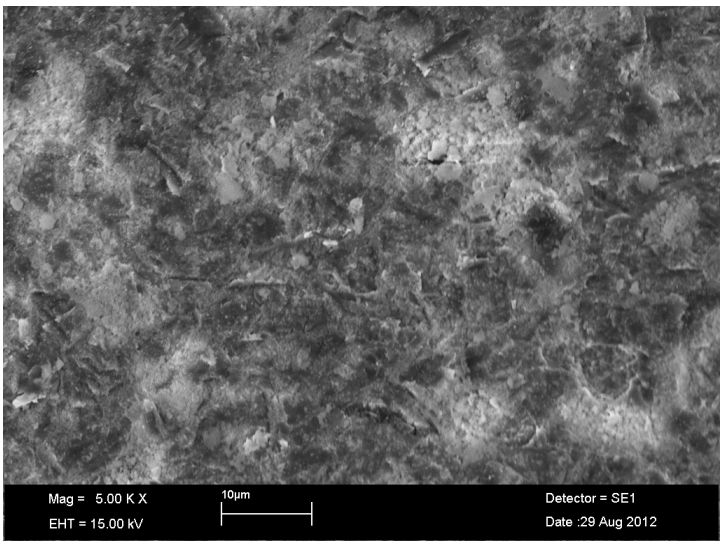


Figura 5.2 - Silicatização (Aumento 5.000x)

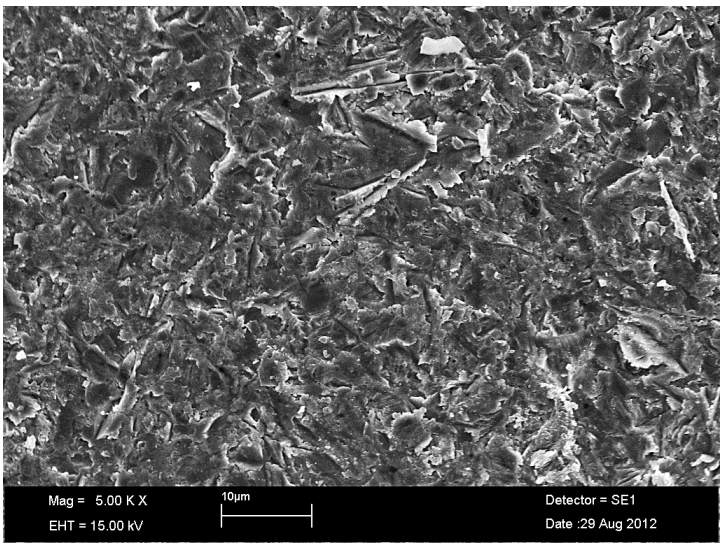


Figura 5.3 - Jateamento com óxido de alumínio 110µm (Aumento 5.000x)

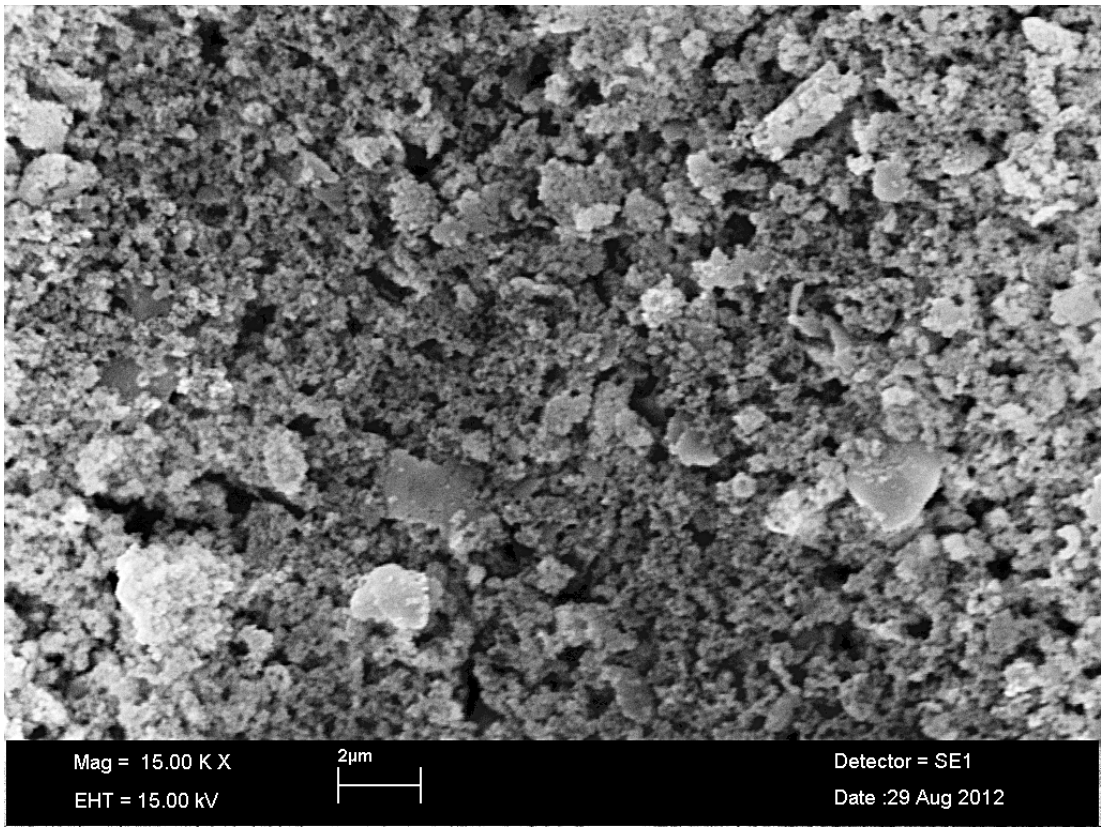


Figura 5.4 - Filme vítreo sinterizado a 700°C (Aumento 15.000x)

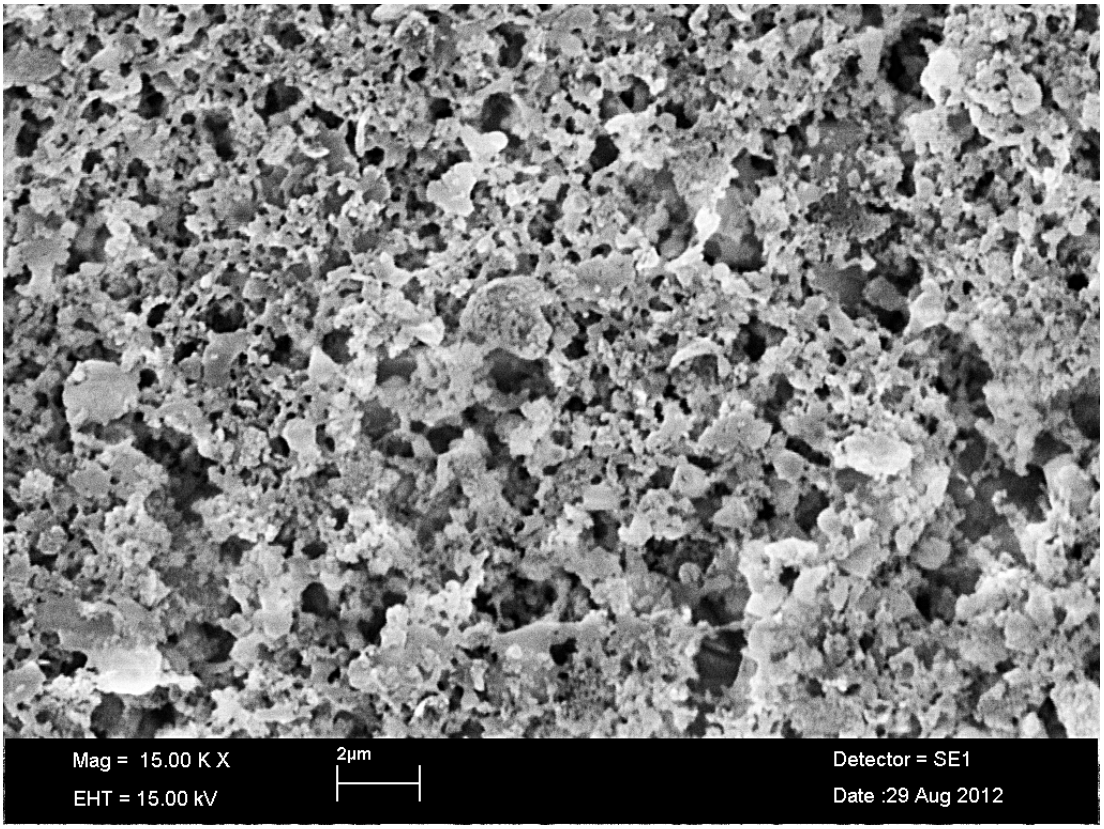


Figura 5.5 - Filme de vítreo sinterizado a 900°C (Aumento 15.000x)

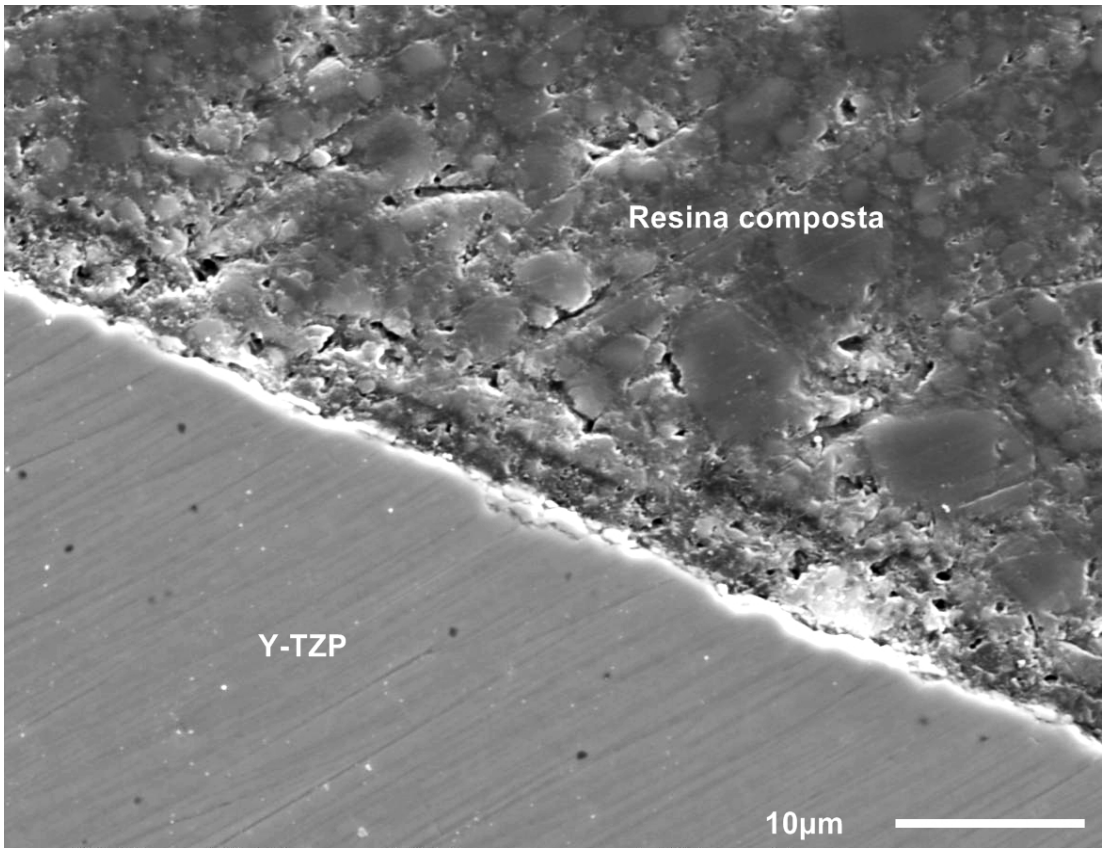


Figura 5.6 - Interface filme 900°C/resina composta (Filtek Z250 + ReliyX Arc). Aumento 2000x

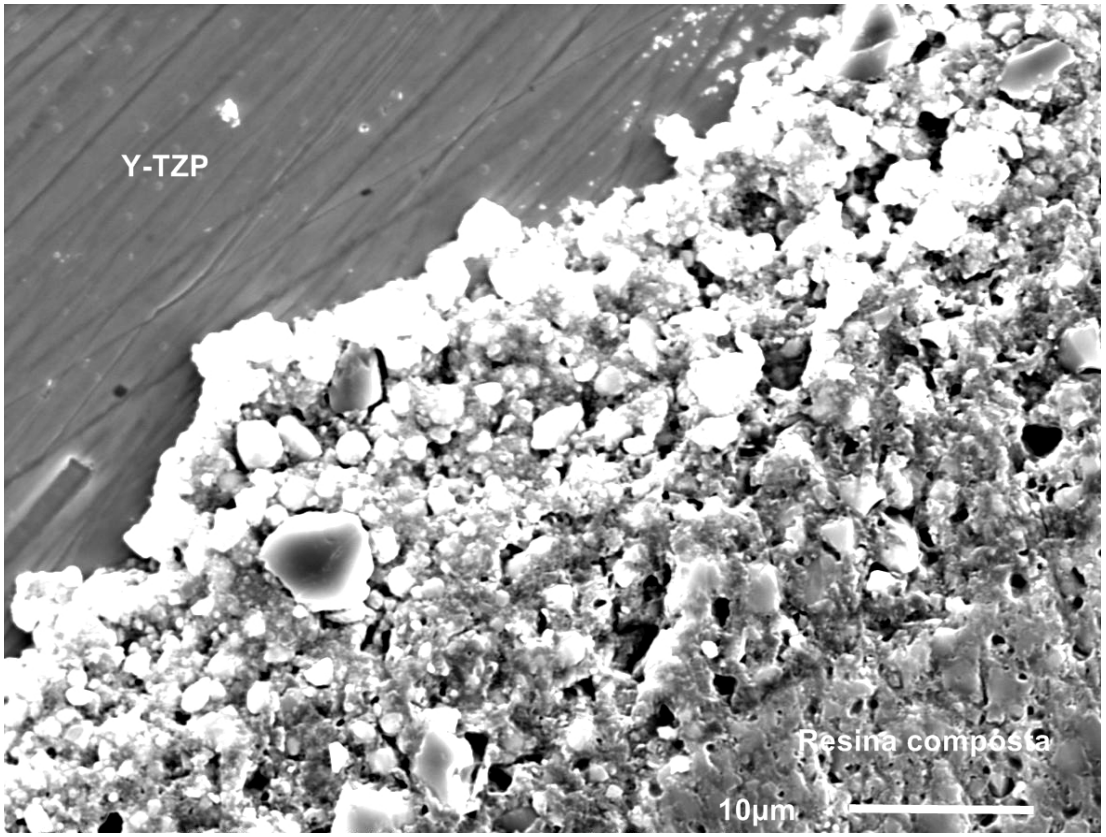


Figura 5.7 - Interface filme glaze/resina composta (Filtek Z250 + RelyX Arc). Aumento 2000x

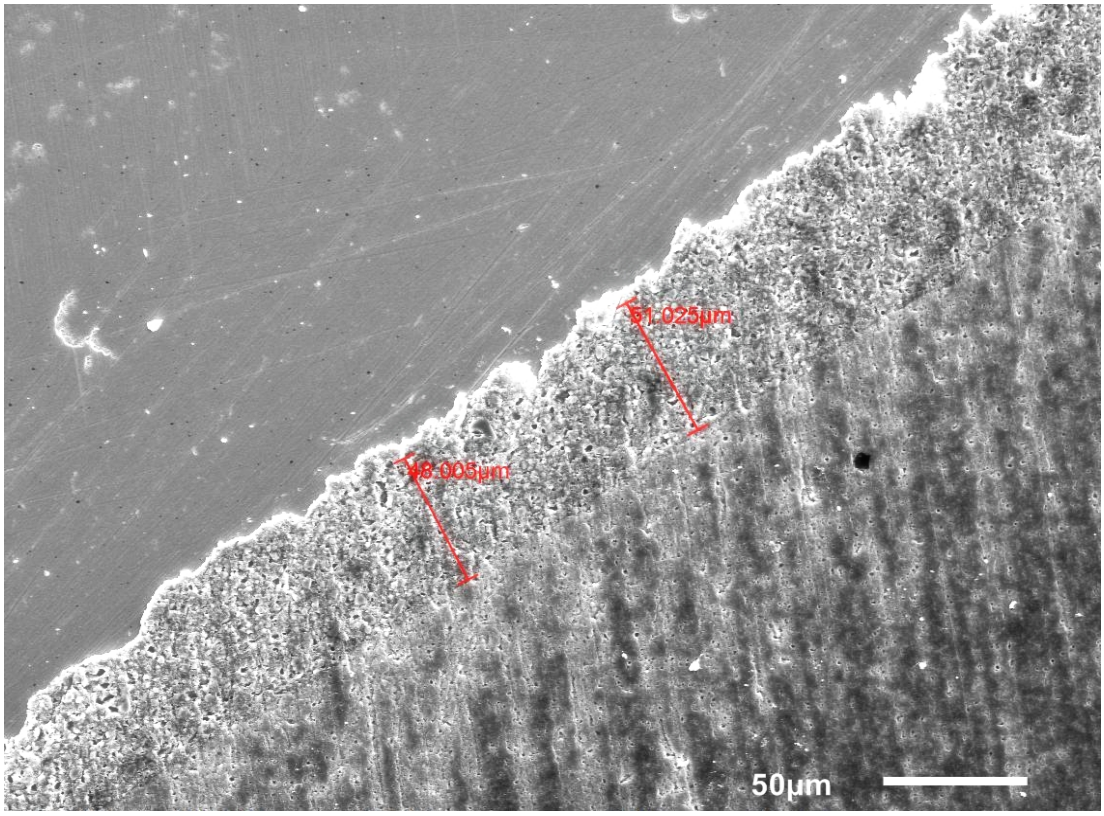


Figura 5.8 - Filme sinterizado com o ciclo para o glaze da VM9. Indicada em vermelho, a linha de cimentação (Aumento de 300x)

5.2 ÂNGULO DE CONTATO (°)

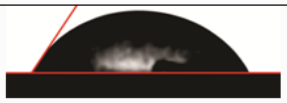
A medida do ângulo de contato é uma forma bastante eficiente para identificar a hidroxilização de uma superfície. A presença de hidroxilas torna a superfície polar e reativa, possibilitando a realização de ligações covalentes. Deste modo, o substrato pode se tornar funcional através de ligações químicas com agentes de acoplamento específicos, como por exemplo, o silano. A Y-TZP sem nenhum tipo de tratamento apresenta apenas 5,4% de grupos –OH em sua superfície, sendo este número insuficiente para formação de ligações covalentes para união confiável [28, 48].

O filme 900 apresentou menor ângulo de contato (~9,7°) e não mostrou diferença apreciável após limpeza com álcool (~10,6°). A limpeza com álcool é uma forma simples de verificar se existe ligação química [28]. O filme 700 e o filme glaze (~21° e 21,5° respectivamente), todavia, após limpeza, não apresentaram diferenças relevantes (tabela 5.7). Para a silicatização foi mensurado inicialmente um ângulo de

contato bastante baixo (~12,6°), porém, após limpeza apresentou um aumento significativo neste (~36,7°). O MDP apresentou o maior ângulo de contato inicial (~28,7°) e, após limpeza a medida de ângulo de contato (~54,2°), apresentou-se próximo ao obtido para a Y-TZP sem qualquer tipo de tratamento (~57,4°).

As medidas do ângulo de contato apresentadas na tabela 5.1 indicam a média para cada grupo estudado.

Tabela 5.1 -Ângulo de contato apresentado pelos grupos de estudo, antes e após limpeza com álcool absoluto

Tratamento de superfície	Ângulo de contato (°)	Imagem do ângulo de contato	Imagem do ângulo de contato após etanol	Ângulo de contato após etanol (°)
Controle	57,4			-
Silicatização	12,6 ± 0,4			36,7 ± 1,8
MDP	28,7 ± 0,8			54,2 ± 1,8
Filme 700°C	21,0 ± 0,1			19,1 ± 0,8
Filme 900°C	9,7 ± 0,4			10,6 ± 0,2
Ciclo Glaze para VM9	21,5 ± 1,4			17,0 ± 0,5

5.3 EDS

As análises realizadas por EDS em região limítrofe entre a Y-TZP e o filme mostra uma grande presença de fósforo em toda linha analisada, com alguns traços de silício (figuras 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 e tabelas 5.2, 5.3, 5.4). Lembrando que a composição precursora do filme é $60SiO_2$-$36CaO$-$4P_2O_5$, explica-se a presença de fósforo nos pontos 1, 2 e 3 das figuras 5.10, 5.11 e 5.12. O *Zr* e o *P* apresentam picos muito próximos para espectros de EDS, o que às vezes gera o mascaramento de um desses elementos. O ponto 4 está nitidamente sobre a zircônia o que explica a grande presença de *Zr* neste local.

Quando realizado a análise apenas na superfície do filme (figura 5.14) foi possível notar uma grande quantidade de silício nas regiões mais superficiais correspondentes aos pontos 1 e 4 (figuras 5.15, 5.18 e tabelas 5.4, 5.5, 5.6).

Quando se analisou regiões mais profundas (figuras 5.17, 5.20 e tabelas 5.4, 5.5, 5.6) verificou-se diminuição na quantidade de *Si* e aumento na quantidade de *Zr* e provavelmente *P,* que tem seu pico coincidente com o *Zr*, mas quando removida a detecção do *Zr* pelo EDS ficava evidente a presença de *P.* O *Zr* está sempre presente na análise do filme, mas isso ocorre pelas características morfológicas deste que, além de pouco espesso, apresenta uma estrutura porosa e irregular o que permite a passagem do feixe de elétrons até a superfície da Y-TZP.

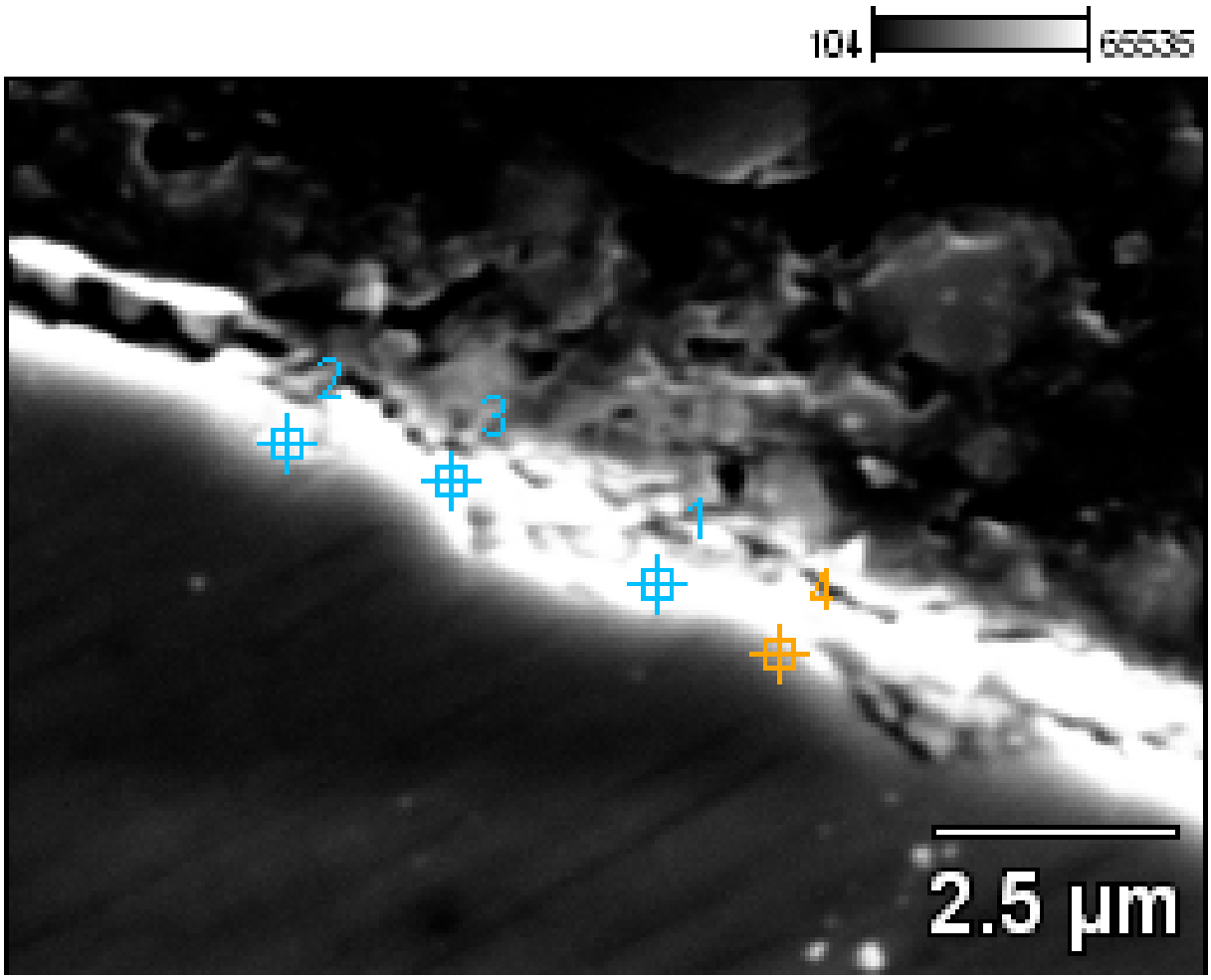


Figura 5.9 - Imagem da interface do filme 900°C/cimento resinoso, com os pontos indicativos da análise por EDS

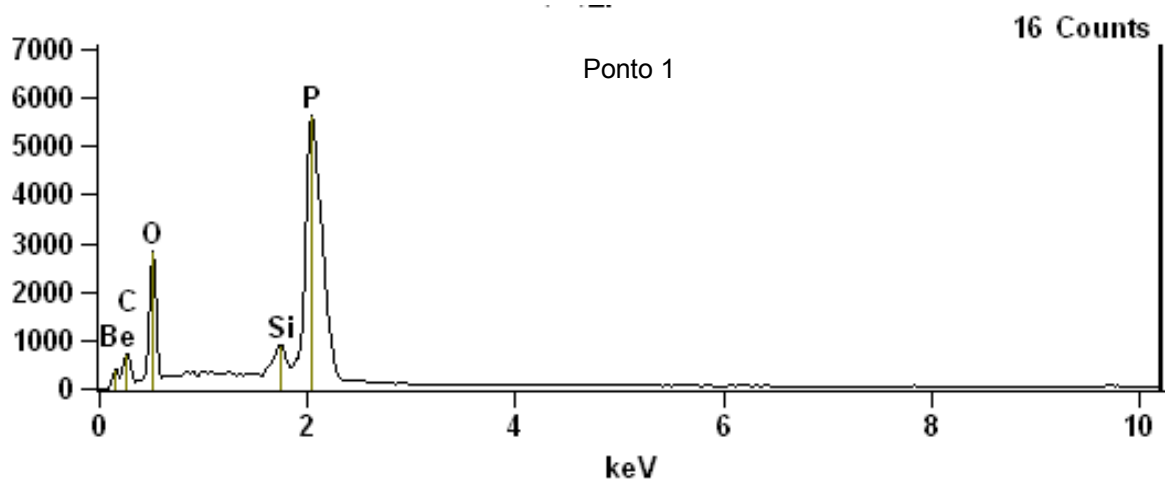


Figura 5.10 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 1

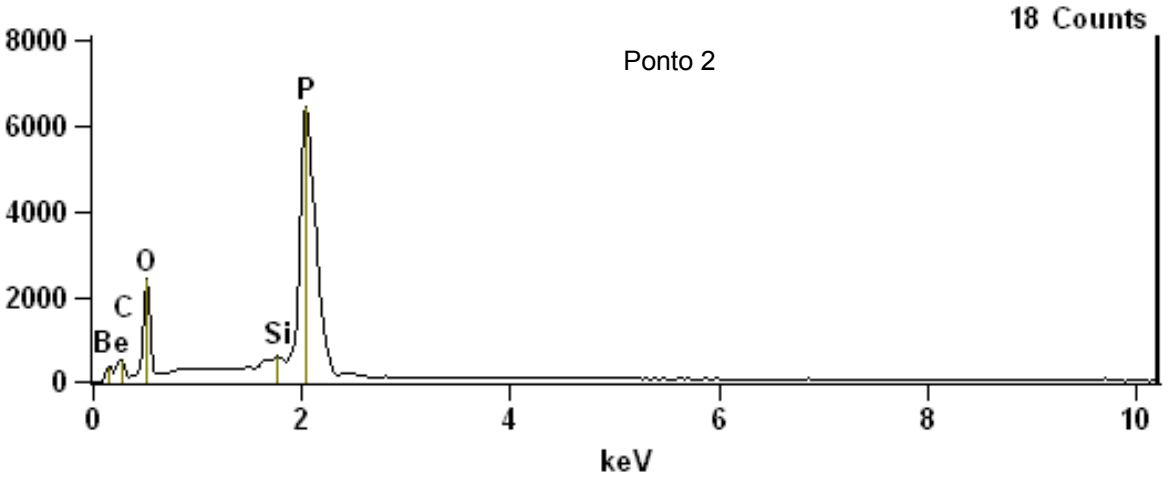


Figura 5.11 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 2

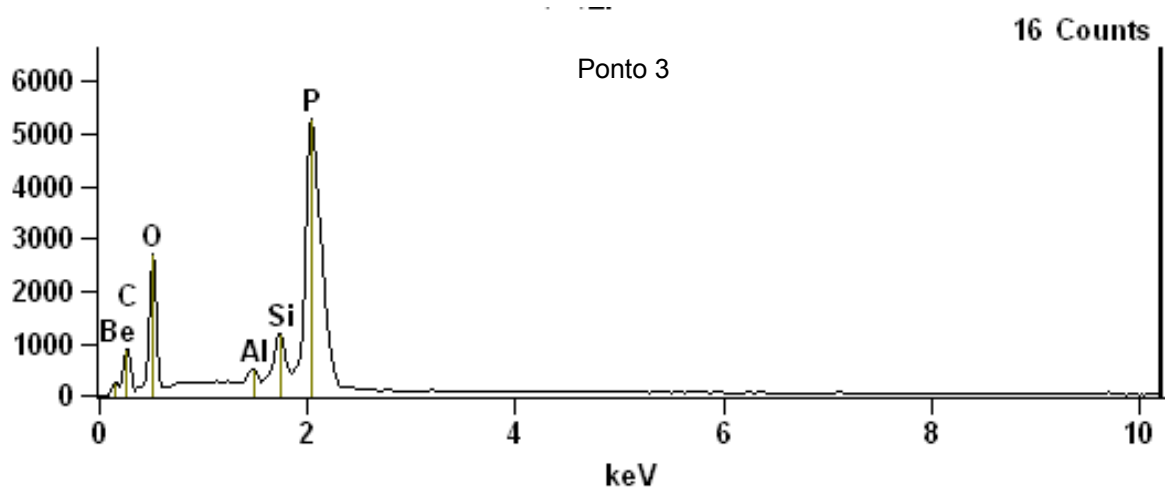


Figura 5.12 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 3

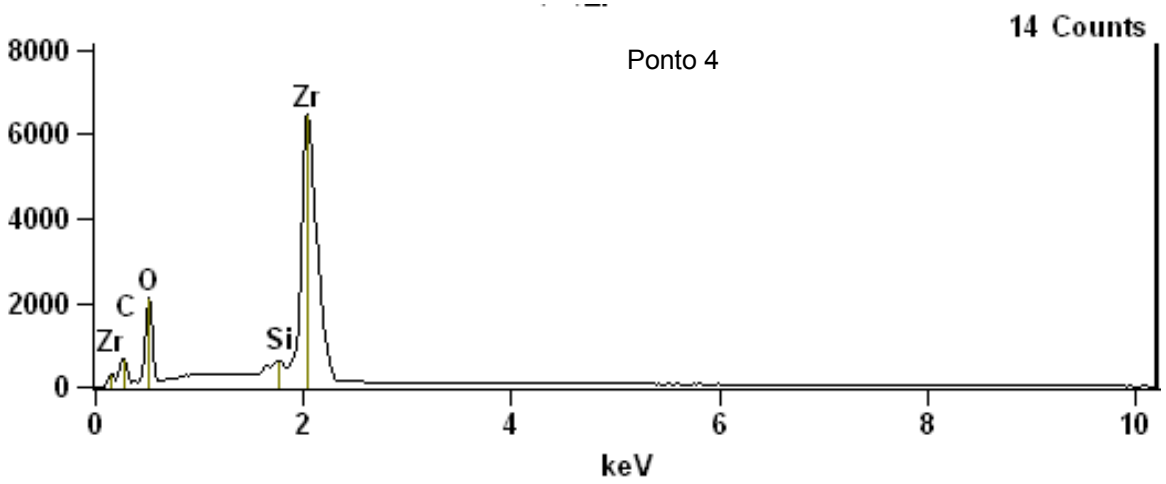


Figura 5.13 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 4

Tabela 5.2 - Tabela indicativa do número de átomos dos elementos encontrados pela análise por EDS para os pontos 1, 2, 3 e 4 (figura 5.9)

	Be-K	C-K	Al-K	Si-K	P-K	Zr-L
Base(27)_pt1	681	3793		5493	46656	
Base(27)_pt2	764	2929		2008	56119	
Base(27)_pt3	93	4071	1180	7236	44296	
Base(27)_pt4		2976		1425		101099

Tabela 5.3 - Tabela indicativa da porcentagem de massa atômica dos elementos encontrado pela análise por EDS para os pontos 1, 2, 3 e 4 (figura 5.9)

	Be-K	C-K	Al-K	Si-K	P-K	Zr-L
Base(27)_pt1	4.64	51.69		3.75	39.92	
Base(27)_pt2	4.24	46.11		1.39	48.25	
Base(27)_pt3	0.74	54.31	0.80	5.07	39.08	
Base(27)_pt4		21.11		0.74		78.15

Tabela 5.4 - Tabela indicativa da porcentagem de átomos dos elementos encontrados pela análise por EDS para os pontos 1, 2, 3 e 4 (figura 5.9)

	Be-K	C-K	Al-K	Si-K	P-K	Zr-L
Base(27)_pt1	8.25	68.96		2.14	20.65	
Base(27)_pt2	7.96	64.88		0.84	26.32	
Base(27)_pt3	1.36	74.42	0.49	2.97	20.77	
Base(27)_pt4		66.56		0.99		32.45

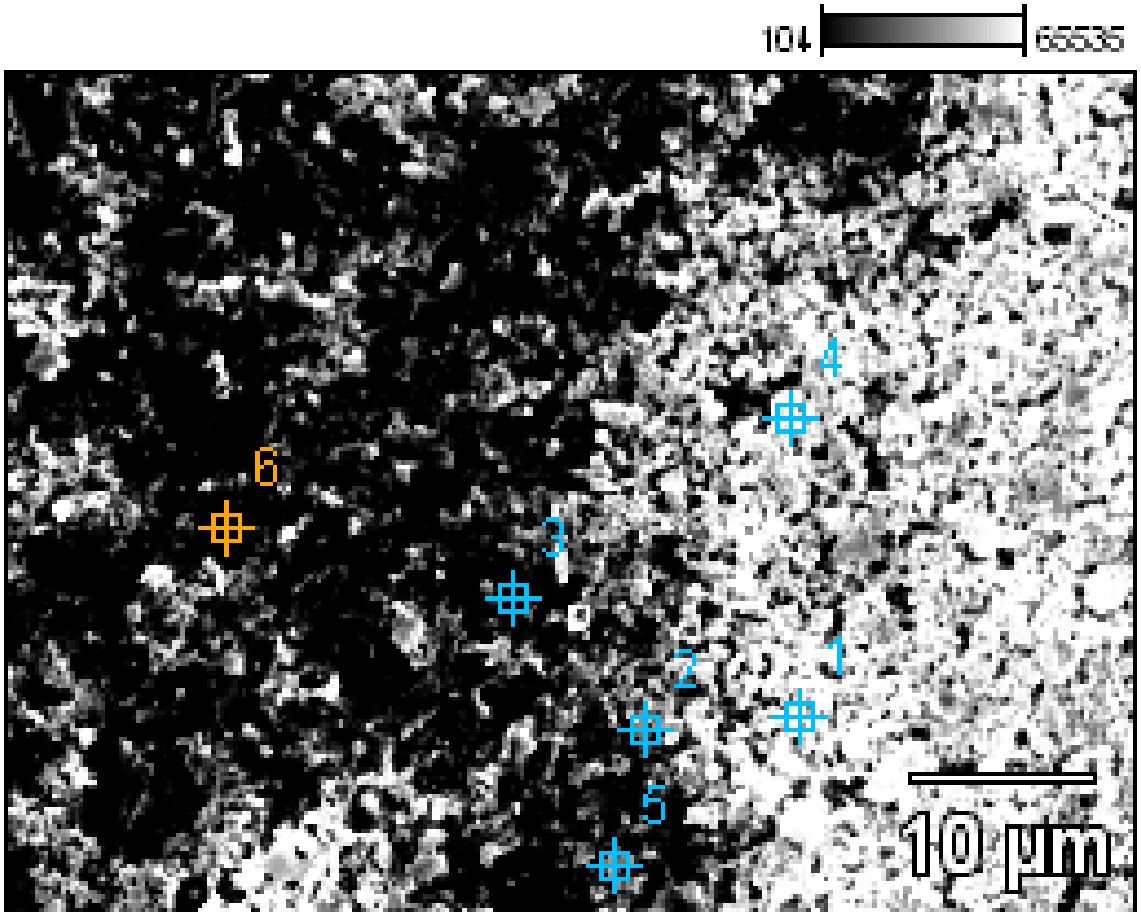


Figura 5.14 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme sinterizado a 900 °C e a indicação das regiões analisadas por EDS

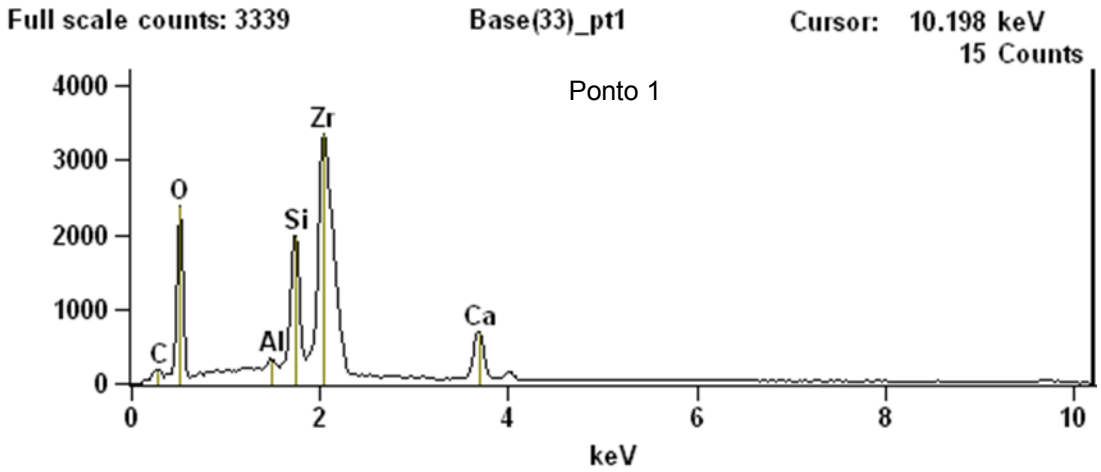


Figura 5.15 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 1

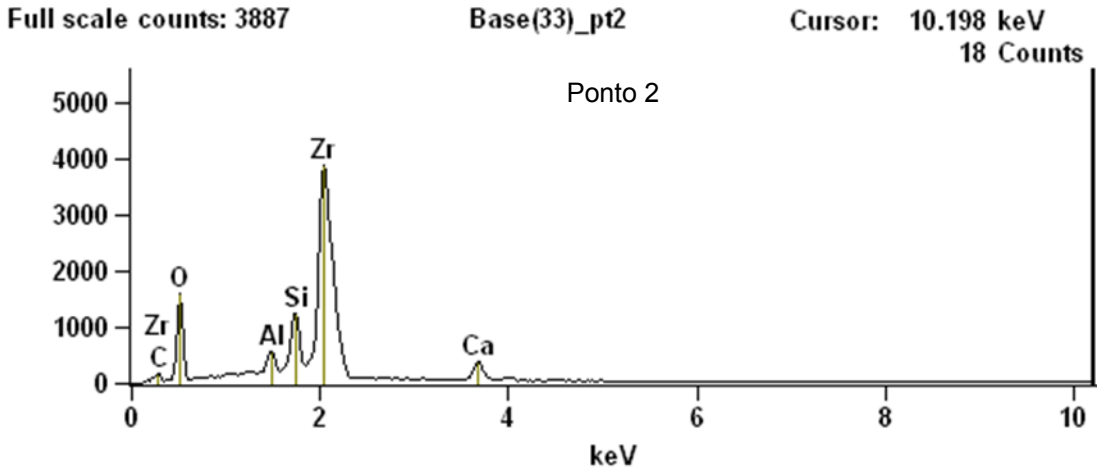


Figura 5.16 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 2

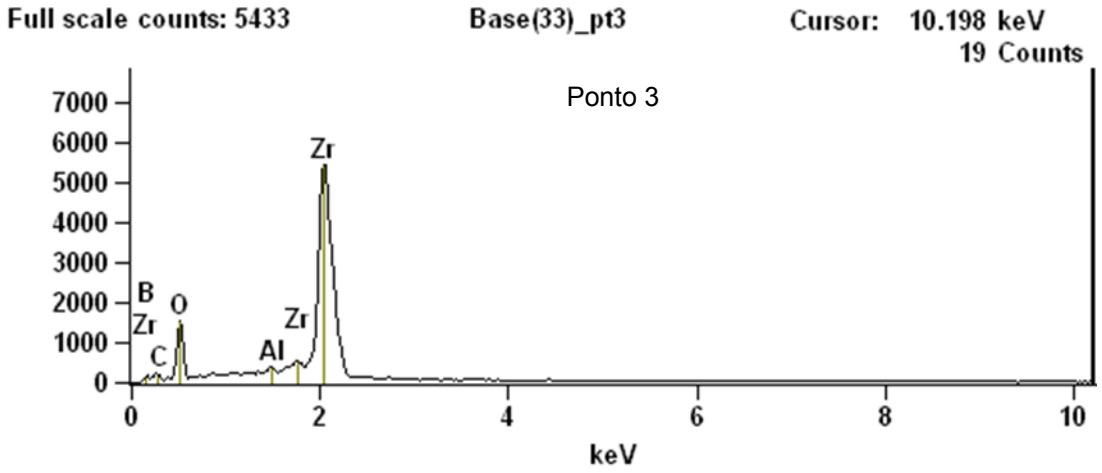


Figura 5.17 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 3

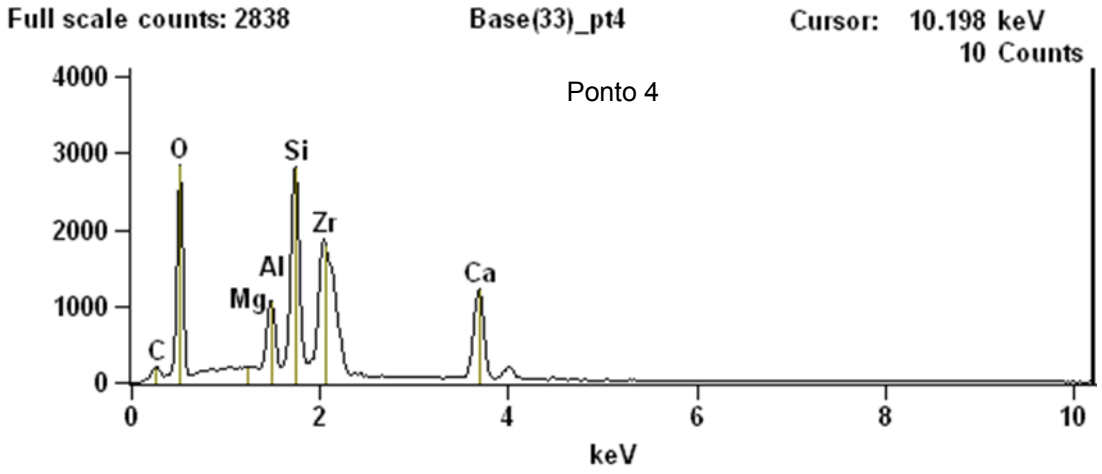


Figura 5.18 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 4

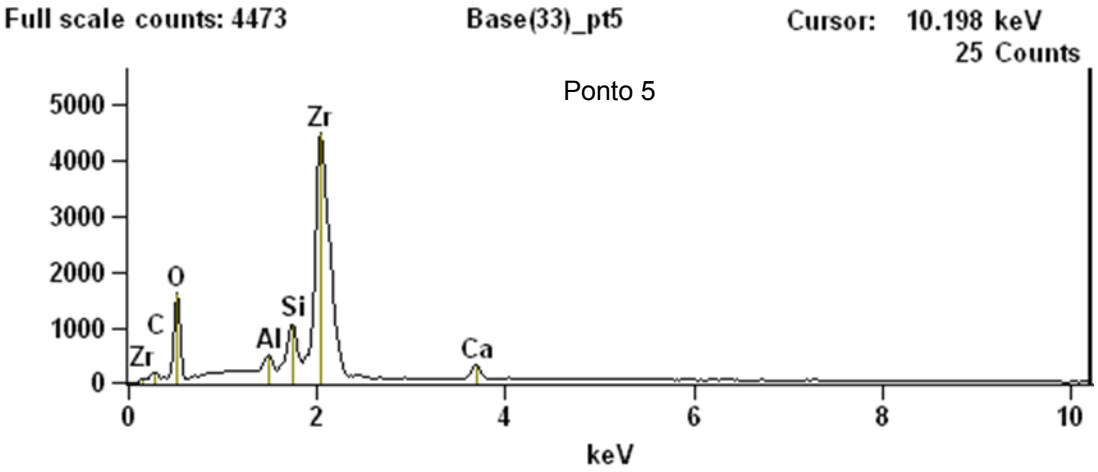


Figura 5.19 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 5

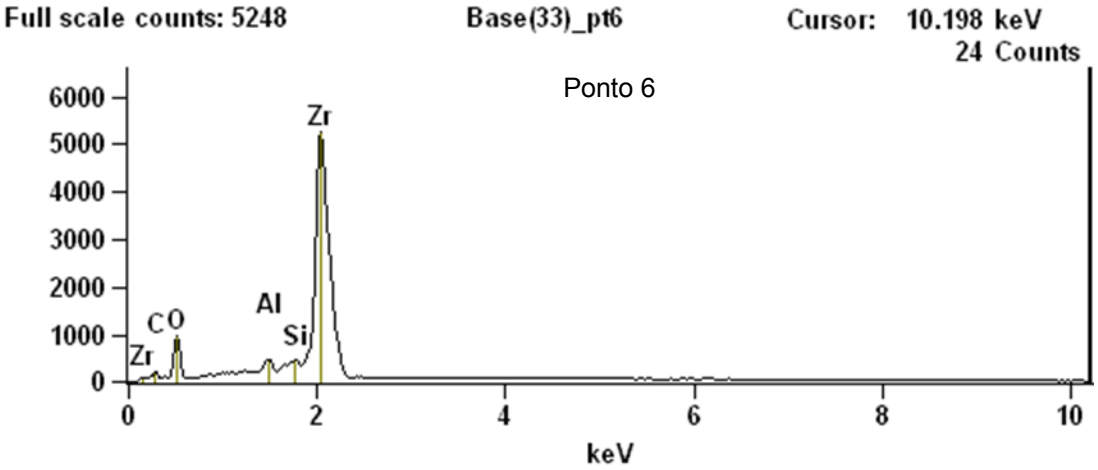


Figura 5.20 - Gráfico indicativo dos elementos químicos encontrados na análise por EDS realizada no ponto 6

Tabela 5.5 - Tabela indicativa do número de átomos dos elementos encontrados pela análise por EDS para os pontos 1 a 6 (figura 5.14)

	B-K	C-K	Mg-K	Al-K	Si-K	Ca-K	Zr-L
Base(33)_pt1		1204		1065	15819	7932	56752
Base(33)_pt2		1013		2629	8372	3872	62721
Base(33)_pt3	757	1188		995			88034
Base(33)_pt4		1243	247	7230	23734	14318	33704
Base(33)_pt5		1130		2049	6261	2926	71235
Base(33)_pt6		850		937	98		81642

Tabela 5.6 - Tabela indicativa da porcentagem de massa atômica dos elementos encontrado pela análise por EDS para os pontos 1 a 6 (figura 5.14)

	B-K	C-K	Mg-K	Al-K	Si-K	Ca-K	Zr-L
Base(33)_pt1		11.51		0.76	11.19	12.41	64.13
Base(33)_pt2		10.64		2.01	6.41	6.59	74.34
Base(33)_pt3	2.57	10.97		0.66			85.80
Base(33)_pt4		12.24	0.18	5.23	17.94	22.55	41.85
Base(33)_pt5		11.07		1.48	4.49	4.70	78.26
Base(33)_pt6		8.79		0.71	0.07		90.43

Tabela 5.7 - Tabela indicativa da porcentagem de átomos dos elementos encontrados pela análise por EDS para os pontos 1 a 6 (figura 5.14)

	B-K	C-K	Mg-K	Al-K	Si-K	Ca-K	Zr-L
Base(33)_pt1		39.98		1.17	16.62	12.92	29.32
Base(33)_pt2		40.85		3.44	10.53	7.59	37.59
Base(33)_pt3	11.23	43.16		1.16			44.46
Base(33)_pt4		35.38	0.25	6.73	22.18	19.53	15.93
Base(33)_pt5		43.64		2.60	7.57	5.56	40.63
Base(33)_pt6		41.77		1.50	0.15		56.59

5.4 RESISTÊNCIA DE UNIÃO (µTBS)

Foi realizada a análise de variância multivariada (MANOVA). Por existir vinculação entre os espécimes, considerou-se a resistência de união imediata e após termociclagem como duas variáveis dependentes. Optou-se por utilizar o teste de análise de variância multivariada de Pillai-Bartlett por ser o mais robusto. Nesse estudo, foi violada a hipótese de normalidade multivariada e homogeneidade das matrizes de covariância, todavia, Bray et al., [52] mostraram que quando o tamanho das amostras são iguais para todos os grupos, o teste de Pillai-Bartlett é robusto o suficiente para permitir estas violações sem comprometer o poder do teste.

Observando a tabela 5.8, percebe-se que o tipo de tratamento utilizado na superfície da Y-TZP teve um efeito significativo na resistência de união ($p < 0,000$), todavia, o tipo de cimento usado não apresentou relevância estatística ($p = 0,730$) e da mesma forma não houve interação estatisticamente considerável entre o cimento e o tratamento ($p = 0,823$). A tabela 5.9 (Tests of Between – Subjects Effects) trata de um teste de ANOVA com dois fatores (tratamento/cimento) realizados isoladamente para cada variável dependente, no caso, com ciclagem térmica e sem ciclagem térmica. Verifica-se que o tratamento foi significativo (valor de $p < 0,000$)

tanto para a microtração imediata, como após ciclagem térmica. O cimento, novamente, não influenciou na resistência de união, considerando o ensaio mecânico imediato (p = 0,520) e após envelhecimento por ciclagem térmica (valor de p = 0,452). Além disso, não houve interação estatisticamente significativa (p = 0,812) entre tratamento e cimento com ciclagem térmica, assim como não houve interação estatisticamente significativa (valor de p = 0,697) entre tratamento e cimento na ausência de ciclagem térmica. Esses dados somente corroboram com as saídas da tabela 5.8 na análise multivariada.

Tabela 5.8 - MANOVA

Multivariate Tests[a]

Effect		Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.
Intercept	Pillai's Trace	,988	1207,535[b]	2,000	29,000	,000
	Wilks' Lambda	,012	1207,535[b]	2,000	29,000	,000
	Hotelling's Trace	83,278	1207,535[b]	2,000	29,000	,000
	Roy's Largest Root	83,278	1207,535[b]	2,000	29,000	,000
Tratamento	Pillai's Trace	,892	6,033	8,000	60,000	,000
	Wilks' Lambda	,227	7,966[b]	8,000	58,000	,000
	Hotelling's Trace	2,882	10,088	8,000	56,000	,000
	Roy's Largest Root	2,688	20,160[c]	4,000	30,000	,000
Cimento	Pillai's Trace	,021	,318[b]	2,000	29,000	,730
	Wilks' Lambda	,979	,318[b]	2,000	29,000	,730
	Hotelling's Trace	,022	,318[b]	2,000	29,000	,730
	Roy's Largest Root	,022	,318[b]	2,000	29,000	,730
Tratamento * Cimento	Pillai's Trace	,134	,538	8,000	60,000	,823
	Wilks' Lambda	,870	,521[b]	8,000	58,000	,836
	Hotelling's Trace	,144	,505	8,000	56,000	,848
	Roy's Largest Root	,093	,696[c]	4,000	30,000	,601

a. Design: Intercept + Tratamento + Cimento + Tratamento * Cimento

b. Exact statistic

c. The statistic is an upper bound on F that yields a lower bound on the significance level.

Tabela 5.9 - Teste Univariado

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Dependent Variable	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	SemCiclagemtérmica	902,865[a]	9	100,318	4,640	,001
	ComCiclagemtérmica	2432,125[b]	9	270,236	9,014	,000
Intercept	SemCiclagemtérmica	52151,507	1	52151,507	2412,223	,000
	ComCiclagemtérmica	36081,046	1	36081,046	1203,481	,000
Tratamento	SemCiclagemtérmica	845,662	4	211,415	9,779	,000
	ComCiclagemtérmica	2367,602	4	591,900	19,743	,000
Cimento	SemCiclagemtérmica	9,178	1	9,178	,425	,520
	ComCiclagemtérmica	17,384	1	17,384	,580	,452
Tratamento * Cimento	SemCiclagemtérmica	48,025	4	12,006	,555	,697
	ComCiclagemtérmica	47,139	4	11,785	,393	,812
Error	SemCiclagemtérmica	648,590	30	21,620		
	ComCiclagemtérmica	899,417	30	29,981		
Total	SemCiclagemtérmica	53702,962	40			
	ComCiclagemtérmica	39412,587	40			
Corrected Total	SemCiclagemtérmica	1551,455	39			
	ComCiclagemtérmica	3331,542	39			

a. R Squared = ,582 (Adjusted R Squared = ,457)

b. R Squared = ,730 (Adjusted R Squared = ,649)

Pelo fato do tipo de cimento usado não ter causado nenhuma influência significativa, levou-se em consideração para o teste de comparações múltiplas (Tukey) apenas o fator tratamento antes e após ciclagem térmica. As médias para cada condição experimental de tratamento de superfície para a resistência de união imediata e após ciclagem térmica estão apresentadas na tabela 5.10 e figuras 5.21, 5.22.

A figura 5.21 nos informa que sem a ciclagem térmica, as médias dos grupos filme 700, filme 900 e ciclo glaze VM9 não apresentaram diferenças estatísticas significativas, assim como a silicatização, filme 700 e ciclo glaze VM9, também, não apresentaram diferenças estatísticas significativas. O filme 900 apresentou maior resistência de união (42,2 MPa) e o MDP apresentou a menor resistência de união (28,0 MPa).

A figura 5.22 mostra que, após a ciclagem térmica, o filme 700, 900 e o ciclo glaze VM9 não apresentaram diferença estatística significativa. A silicatização e o filme 700 também não apresentaram diferenças estatísticas significativas. O filme 900 obteve maior valor de média para resistência de união (36,8 MPa), enquanto o MDP apresentou menor valor médio de resistência de união (16,2 MPa).

Tabela 5.10 - Média e desvio padrão da resistência de união à microtração imediata e após termociclagem (MPa) para cada tratamento de superfície. As comparações estatísticas devem ser feitas nas colunas. Letras iguais representam semelhança estatística

Grupos	Imediata	Termociclagem
G1 - Silicatização	35.5(6.4)^{b}	27.4(7.6)^{B}
G2 - MDP	28.0(4.2)^{c}	16.2(3.4)^{C}
G3 - Filme 700	37.7(3.4)^{ab}	34.0(5.3)^{AB}
G4 - Filme 900	42.2(3.5)^{a}	36.8(5.6)^{A}
G5 – Ciclo glaze VM9	37.2(4.3)^{ab}	35.9(3.1)^{A}

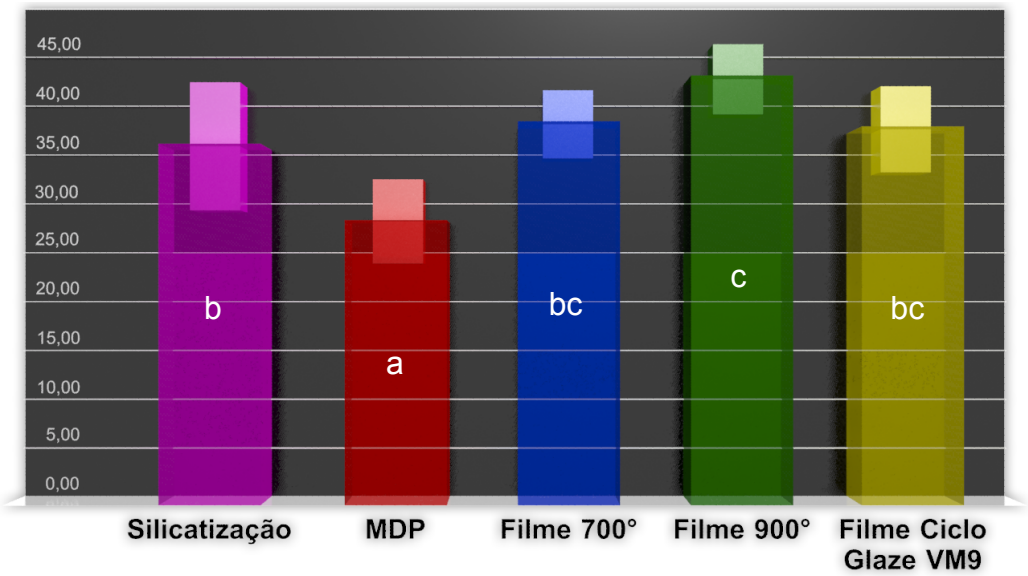


Figura 5.21 - Média e desvio padrão da resistência de união imediata (MPa) para cada tratamento de superfície

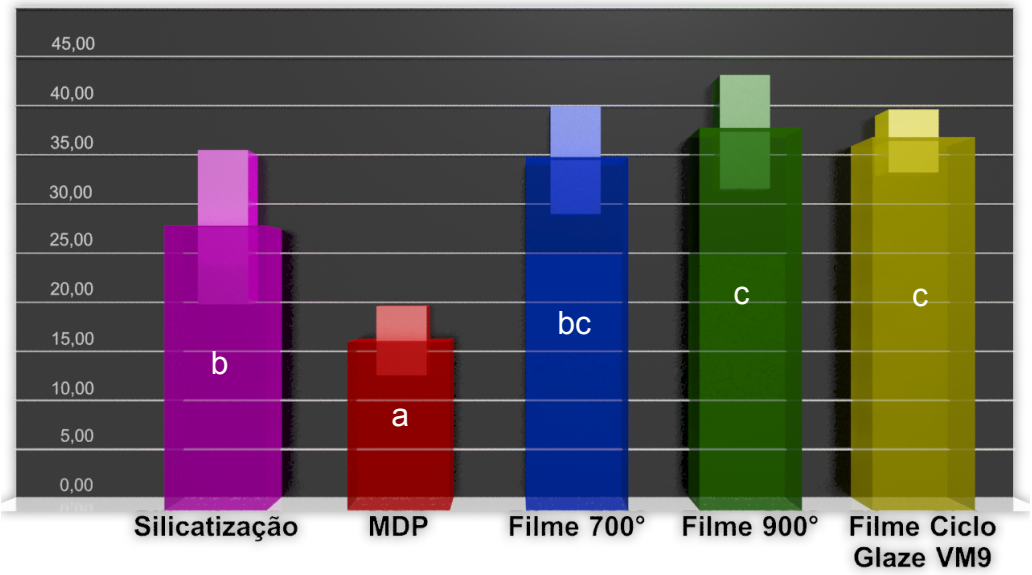


Figura 5.22 - Média e desvio padrão da resistência de união após ciclagem térmica (10.000 ciclos – 5 a 55°C) para cada tratamento de superfície

5.5 PADRÃO DE FRATURA

Após o ensaio de microtração, todos os espécimes de Y-TZP tiveram a superfície analisada sob um microscópio estereoscópico (Olympus SZ61, Olympus Corporation, Tokyo, Japan) sob aumento de 270x. O modo de fratura foi classificado em quatro tipos:

Tipo 1: Falha adesiva, toda superfície da Y-TZP ficou visível.

Tipo 2: Falha mista entre Y-TZP e cimento resinoso, parte da Y-TZP e da cimento ficaram visíveis.

Tipo 3: Falha coesiva do cimento resinoso, toda superfície ficou coberta por cimento.

Tipo 4: Falha coesiva na resina composta, a maior parte da fratura foi visível na região da resina composta.

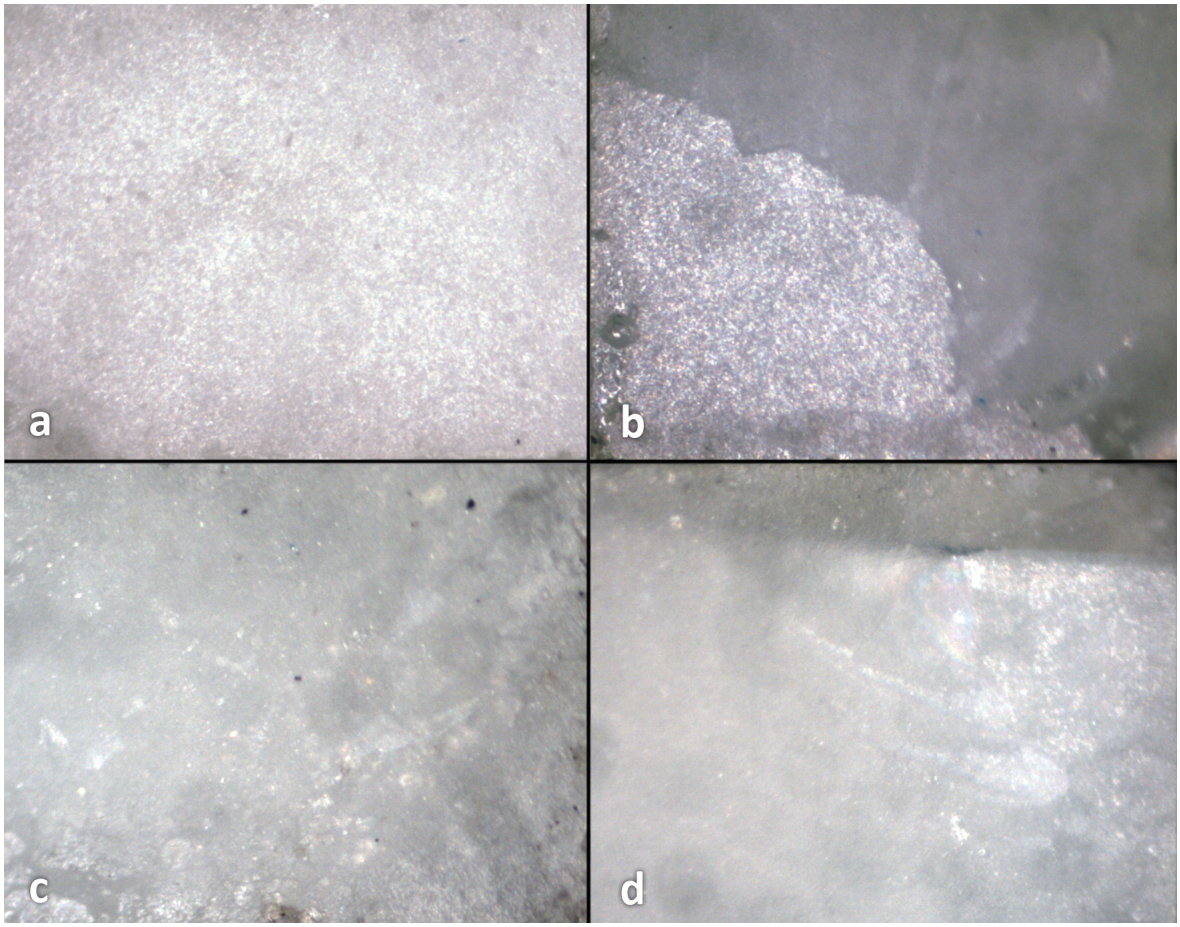


Figura 5.23 - a) Fratura adesiva entre Y-TZP e cimento (tipo 1), b) Fratura mista (tipo 2), c) Fratura coesiva do cimento resinoso (tipo 3) e d) Fratura coesiva na resina composta, a maior parte da fratura foi visível na região da resina composta (tipo 4)

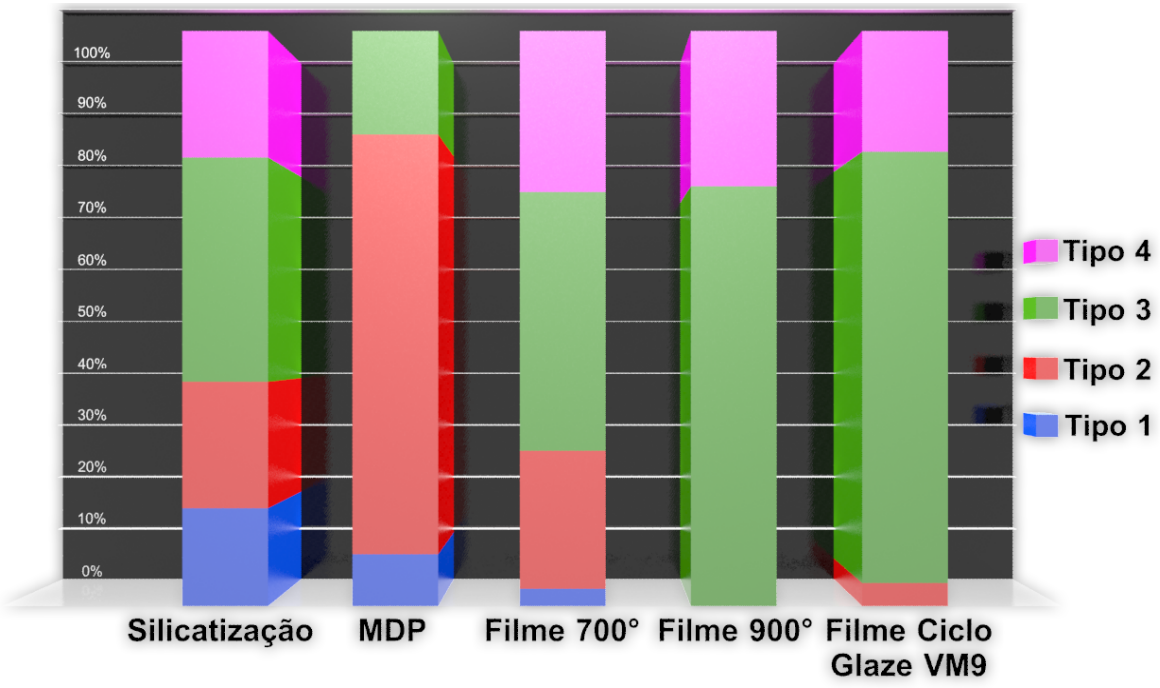


Figura 5.24 - Gráfico dos resultados do padrão de fratura após análise por microscópio estereoscópico dos corpos de prova utilizados no ensaio de microtração, representando, em cada cor, uma fração do tipo de fratura em uma escala de 100%

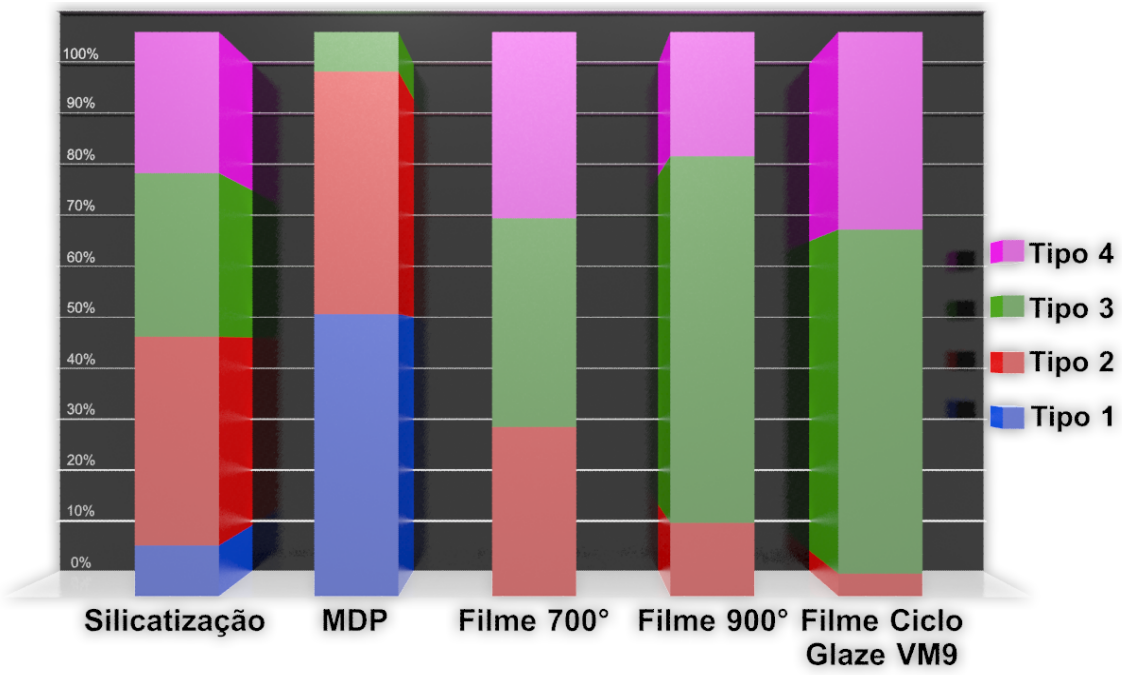


Figura 5.25 - Gráfico dos resultados do padrão de fratura após análise por microscópio estereoscópico dos corpos de prova utilizados no ensaio de microtração, representando, em cada cor, uma fração do tipo de fratura em uma escala de 100%

Os resultados obtidos, após a análise do padrão de fratura de todos os palitos usados no ensaio de microtração, estão representados nas figuras 5.24 e 5.25. Para o filme 900 e filme ciclo glaze para VM9, percebe-se que grande parte do modo de fratura foi coesiva em cimento ou resina composta (tipo 3 e tipo 4), independente da ciclagem térmica. Por outro lado, para os grupos silicatização e MDP, as fraturas mais comuns foram do tipo adesiva ou mista (tipos 1 e 2).

6 DISCUSSÃO

Os últimos 10 anos foram marcados pelo desenvolvimento de materiais cerâmicos de alta dureza (cerâmicas à base de zircônia estabilizada por ítria), que apresentam maior resistência à fratura quando comparada com as porcelanas, ou alternativas não metálicas. Todavia, apesar de sua superioridade mecânica existem alguns problemas inerentes à zircônia, especialmente a incapacidade de se obter uma união química em seu substrato [30].

Triwata et al., [53] em revisão de literatura com artigos publicados entre 2000 e 2010, verificaram que em quatorze artigos estudados a taxa de sobrevivência de próteses parciais fixa com estrutura de zircônia variou de 73,9% a 100% depois de 2 a 5 anos. As principais causas de insucesso foram fratura da porcelana de cobertura, fratura da estrutura de zircônia, fratura dos pilares, cáries secundárias e deslocamento da restauração. Conclui-se que, apesar das falhas em próteses à base de zircônia, a taxa de sucesso no período de cinco anos pode ser considerada satisfatória. Porém, entre os insucessos apresentam-se as cáries secundárias e deslocamento das peças, fatores que podem ser relacionados à ausência de união química aos substratos. Neste sentido, a busca de meios para tornar a superfície na Y-TZP quimicamente reativa é de suma importância.

Baseado nos resultados obtidos no ensaio de microtração, a modificação do substrato através do filme vítreo sinterizado à 900°C/1h propiciou um aumento significativo na resistência de união quando comparado com a silicatização e MDP confirmando parcialmente a hipótese 1. O filme 900 apresentou a maior média de resistência de união (42,2 MPa), valor semelhante aos obtidos nos tratamentos experimentais mais eficientes apresentados na literatura [24, 28, 39]. Mesmo considerando as variações experimentais de cada estudo, o grupo controle (silicatização pelo sistema Rocatec) alcançou média de resistência de união muito próxima à apresentada em outros trabalhos [28, 33, 54, 55].

A resistência de união após a ciclagem térmica mostrou que o filme vítreo é bastante estável, sendo capaz de manter valores altos. O filme 900 apresentou maior resistência de união se comparado ao silicatizado ou com uso de MDP, no entanto, todos os grupos do filme vítreo foram estatisticamente semelhantes. A manutenção da resistência de união elevada depois de um processo de

envelhecimento artificial indica uma estabilidade química da união entre zircônia/filme vítreo e filme vítreo/cimento resinoso, ou seja, existe uma forte interação entre estas três fases distintas. Os grupos 1 (silicatização) e 2 (MDP) sofreram considerável diminuição da resistência de união após ciclagem térmica. Esta diminuição foi mais acentuada no MDP. Alguns autores apontam que alguns monômeros fosfatados não conseguem realizar uma ligação química efetiva com a Y-TZP [28] sendo este o principal fator pelo fracasso desses monômeros após ciclagem térmica.

A análise do padrão de fratura revelou uma alta porcentagem de fraturas coesivas na resina composta e no cimento resinoso para os grupos onde foi proposta a interposição do filme sinterizado em diferentes temperaturas. Este resultado é um indicativo de que a resistência de união gerada pela presença do filme vítreo é semelhante ou superior à resistência coesiva do cimento ou da resina composta, ou seja, suficiente para garantir uma união confiável. Dessa forma, a resistência de união adesiva entre o filme vítreo e o cimento resinoso pode não ter sido realmente testada, em razão de parecer superior à resistência coesiva do cimento resinoso e/ou resina composta usada, o que justifica a semelhança estatisticamente significativa da média de resistência de união obtida pelo filme, independente da temperatura de sinterização utilizada, mesmo após a ciclagem térmica.

Analisando-se a figura 5.14, observa-se que as regiões mais superficiais representadas pelos pontos 1 e 4 apresentam elevada quantidade de silício e oxigênio. Nas regiões de vales representados pelos pontos 3 e 6 percebemos que a quantidade de silício diminui substancialmente (tabelas 5.5, 5.6 e 5.7). A presença de silício possibilita a união química com os cimentos resinosos através dos agentes de acoplamento (silano).

O silano usado em odontologia é uma molécula bifuncional com duas cadeias reativas. A parte funcional orgânica do silano liga-se a matriz orgânica do cimento resinoso, enquanto que o grupo alcoxi liga-se a substratos inorgânicos [41, 56]. A presença de silício é fundamental quando se tem por objetivo a ligação química com os cimentos resinosos. A sílica é um componente básico dos filmes vítreos e também faz parte do sistema Rocatec para silicatização. Dessa forma, a utilização de um sistema que apresenta em sua composição monômeros fosfatados como o RelyX U200 não tem tanta relevância em tratamentos de superfície que se baseiam

na deposição de sílica. A escolha do Alloy primer como agente de ligação para um dos grupos experimentais do presente estudo está fundamentada na ligação dos grupos fosfatados (MDP) com hidroxilas na superfície da Y-TZP.

Outra característica importante para obtenção de elevada resistência de união é a morfologia do filme, que permitiu o microimbricamento do cimento resinoso através da interpenetração em sua malha vítrea irregular com espaços submicrométricos (figura 5.7). Muitos trabalhos [22, 32, 36, 55, 57-60] mostram que apenas a criação de microrretenções, por exemplo, jateamento com óxido de alumínio ou irradiação por laser, não é suficiente para garantir uma boa união. No entanto, nas microrretenções criadas pela silicatização, onde existe a impregnação por sílica, observa-se um aumento considerável da resistência de união como apresentado em outros estudos [61].

Aboushelib et al. [39] conseguiram uma alta resistência de união somente através da criação de microrretenções pulverizando a superfície de Y-TZP com micropartículas de Y-TZP. Dessa forma, mais estudos devem ser realizados no sentido de entender o efeito dos tipos de microrretenções.

Outro aspecto a ser considerado é a forma como o filme vítreo interage com o substrato de Y-TZP. Aparicio et al., [62] sintetizaram uma membrana trocadora de prótons para célula combustível a partir de uma reação Sol-Gel constituída por SiO_2-P_2O_5-ZrO_2.

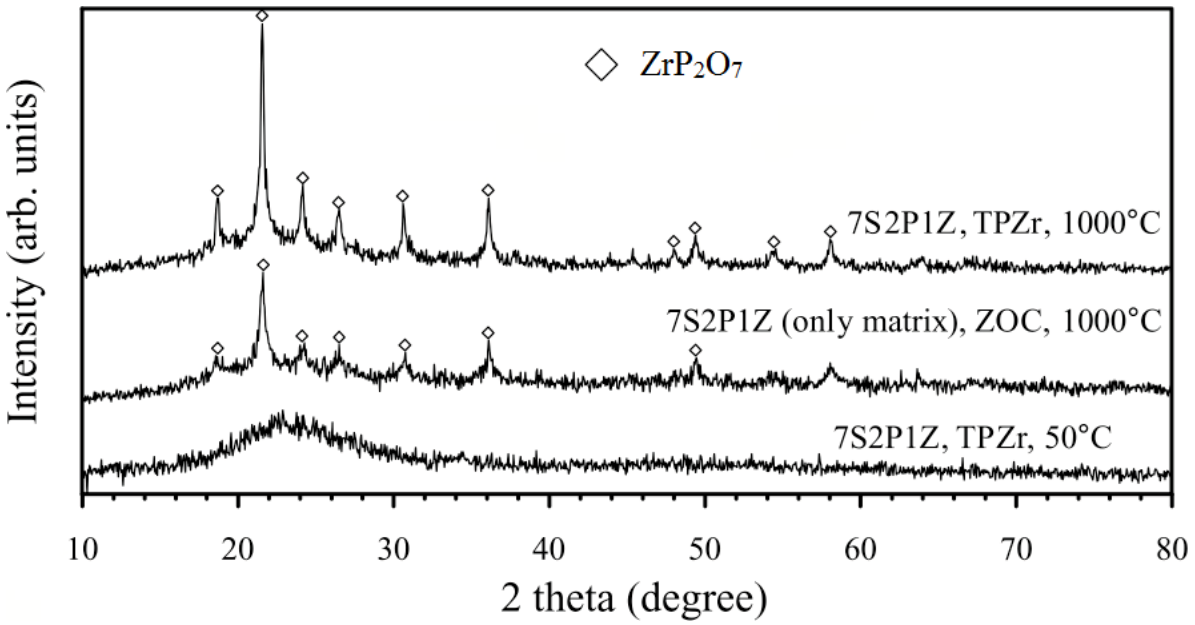


Figura 6.1 - Análise por difração de raio-x - Trabalho de M. Aparecio e L.C Klein: Sol-Gel Synthesis and Characterization of SiO_2-P_2O_5-ZrO_2.

No referido trabalho, por meio da análise por difração de raio-x (figura 6.1), quando o vidro é elevado a temperatura de 1000°C, a análise difratométrica indica uma matriz amorfa com presença de uma fase cristalina, ZrP_2O_7. O pirofosfato de zircônio é a fase cristalina estável que aparece no diagrama de fases de equilíbrio para o sistema SiO_2-P_2O_5-ZrO_2 e a matriz amorfa é composta principalmente por sílica. Os resultados sugerem que a reação entre o fosfato e o zircônio é mais forte do que entre o fosfato e a sílica, levando a maior formação da fase cristalina pela retenção do P_2O_5 na forma de ZrP_2O_7 [62]. No presente trabalho, quando observados os pontos 1, 2, 3 e 4 da figura 5.9 percebe-se a presença de P, O e Zr (tabelas 5.2, 5.3 e 5.4). A presença desses elementos na região limítrofe entre filme e Y-TZP pode sugerir a formação da fase cristalina ZrP_2O_7 e uma possível explicação para união entre o filme vítreo e a Y-TZP.

A região formada pela interpenetração do cimento resinoso nos espaços submicrométricos do filme vítreo, apresentou uma espessura média de 50 µm (figura 5.8). Molin et al., [63] realizaram um estudo onde foram analisados os seguintes desajustes marginais para cimentação adesiva: 20 µm, 50 µm, 100 µm e 200 µm. Os autores concluíram que a espessura ideal para garantir uma boa resistência de união deve estar entre 50 µm e 100 µm.

A adesão requer um íntimo contato dos materiais a serem unidos. Sendo a superfície do material diferente de seu interior, o entendimento da sua superfície é essencial no entendimento do procedimento adesivo. Em seu interior os átomos estão em equilíbrio e as forças interatômicas, nas estruturas cristalinas, estão balanceadas. O mesmo não é válido para superfície, pois não ocorre nenhuma interação interatômica na camada eletrônica mais externa. A energia livre de superfície (γ) representa a diferença entre a estabilidade do átomo da superfície e do átomo do interior.

Para que ocorra a adesão, o adesivo deve ser capaz de molhar o substrato. Por meio da combinação de elevada energia de superfície do substrato, baixa viscosidade do adesivo e reduzida tensão superficial é possível obter um bom molhamento de superfície. O método mais comum de observar o molhamento é através do ângulo de contato. Este representa o equilíbrio de energia entre as fases

envolvidas (sólido, liquido [geralmente água], e gasosa [geralmente ar da atmosfera ambiente]) [64].

O grupo filme 900 obteve ângulo de contato consideravelmente menor que os outros grupos e o ângulo de contato permaneceu baixo mesmo após limpeza com álcool absoluto, o que indica uma união química entre filme e substrato. As ligações que formam a estrutura cristalina densa da Y-TZP são, na sua maioria, iônicas. Esta estrutura apresenta uma superfície apolar e virtualmente inerte [48]. Todavia, quando da interposição do filme vítreo sobre a Y-TZP, percebeu-se um aumento considerável na energia livre de superfície.

O filme vítreo apresenta uma fase amorfa representada principalmente pelo dióxido de silício que se caracteriza por apresentar ligações químicas predominantemente covalentes. No corpo cerâmico sabe-se que a fase amorfa é bastante reativa [65]. A irregularidade morfológica aliada à presença de uma fase vítrea são fatores que explicam o menor ângulo de contato nos grupos do filme.

A silicatização, a princípio, gerou um ângulo de contato baixo, todavia, não manteve estabilidade após limpeza com álcool. Nishigawa et al., [66] realizaram um estudo com superfícies de Y-TZP jateadas com Rocatec onde após 1 minuto e 5 minutos de banho ultrassônico em água destilada, o substrato de Y-TZP obteve redução significativa da resistência adesiva em comparação com o grupo que não foi limpo após a silicatização. Em análise por MEV, verificou-se que a superfície da Y-TZP ficou semelhante a uma superfície jateada com alumina, porém, a análise por EDS mostrou algum resquício de silício. No presente estudo, o MDP obteve um ângulo inicial de ~28,7º , no entanto, após limpeza com álcool o ângulo mensurado foi de ~54,2 (valor próximo ao controle) indicando que o álcool foi capaz de remover o MDP da superfície de Y-TZP, explicando a alta porcentagem de fraturas do tipo 1 (adesiva) após ciclagem térmica.

Os gráficos de ações representadas (figuras 6.2 e 6.3) mostram a relação da medida do ângulo de contato e da resistência de união. Dentro das limitações deste estudo, há evidencias de uma correlação entre hidrofilia e união química do cimento ao substrato de Y-TZP, porém, mais estudos devem ser realizados para avaliar essa correlação com a durabilidade clinica dos elementos protéticos.

Em função dos dados auferidos podemos aceitar parcialmente a hipótese 1 e aceitar totalmente a hipótese 2.

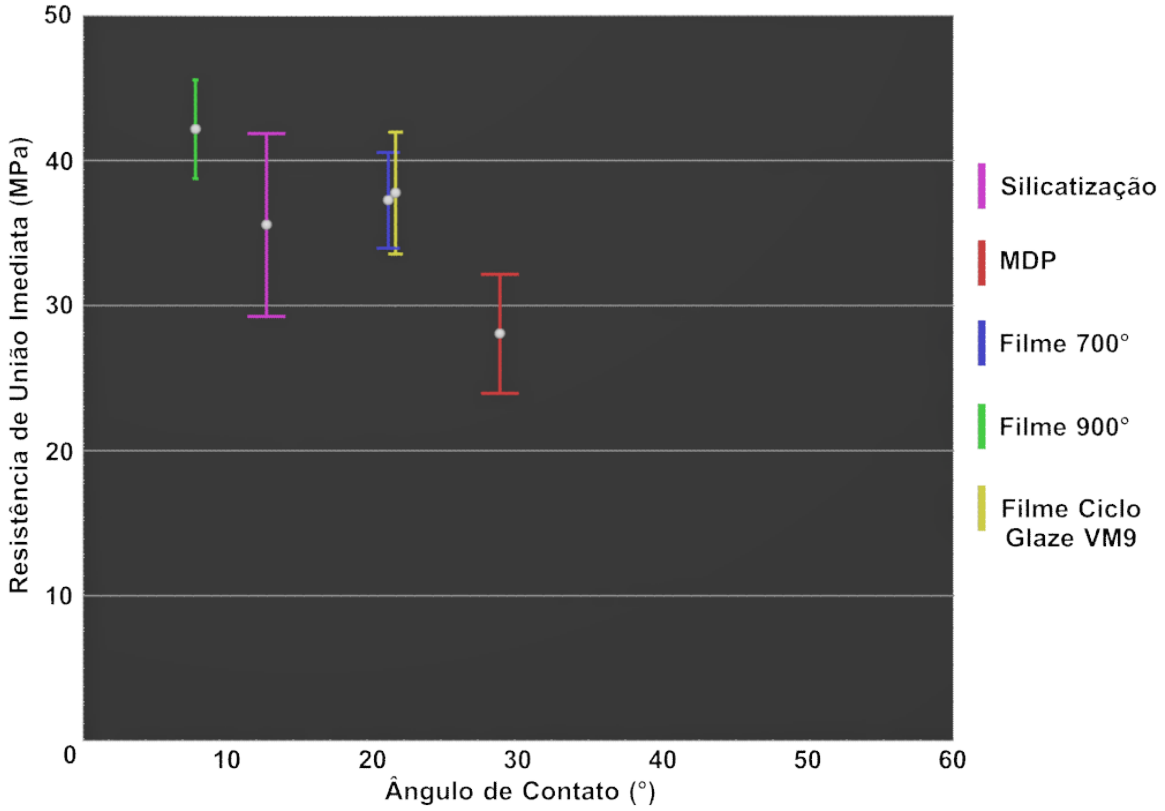


Figura 6.2 – Gráfica de ações: resistência de união imediata (MPa) x ângulo de contato (º)

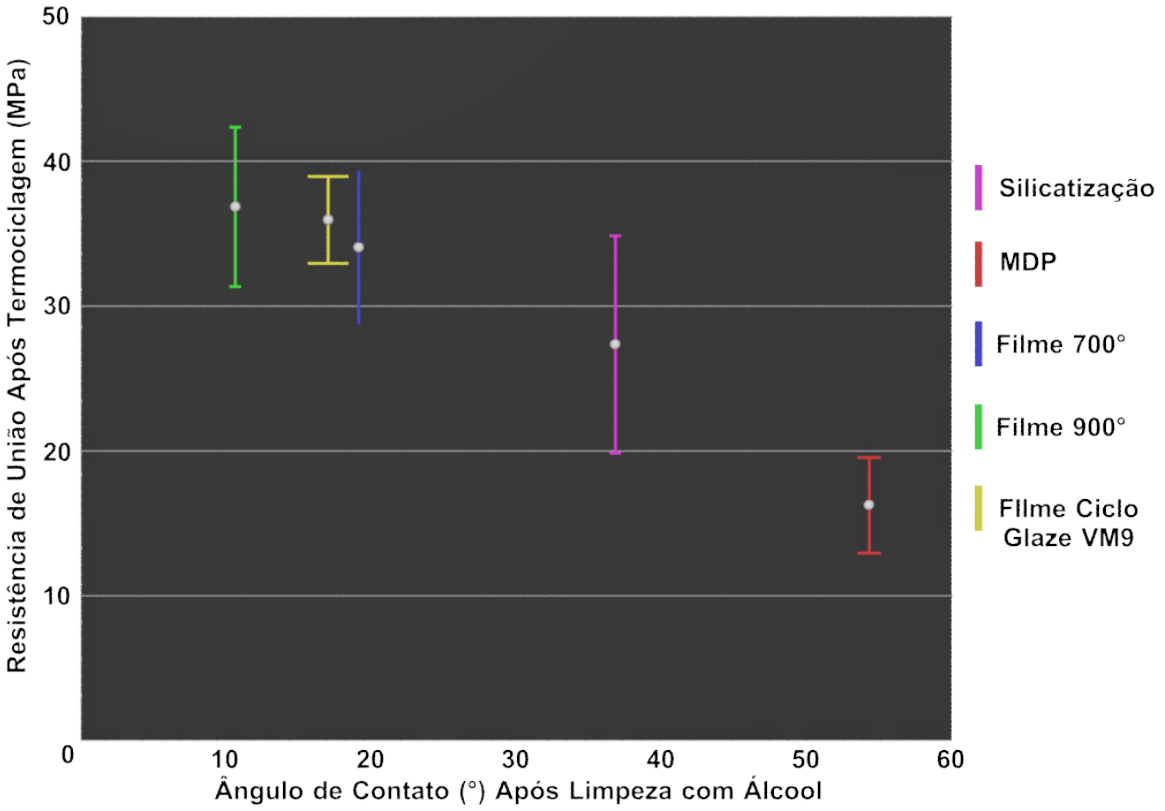


Figura 6.3 – Gráfico de ações: resistência de união após termociclagem (MPa) x ângulo de contato (º) após limpeza com álcool absoluto

7 CONCLUSÕES

Considerando as limitações deste estudo, o filme vítreo apresentou-se como o meio mais efetivo para a funcionalização do substrato de Y-TZP, tornando a superfície mais reativa e formando uma rede tridimensional interconectada com poros submicrométricos, possibilitando a interpenetração do cimento resinoso. As imagens geradas por MEV revelam o íntimo contato entre o filme e a Y-TZP e a formação de uma região multifásica composta por filme e cimento resinoso com espessura em torno de 50µm. A análise por EDS revelou grande concentração de silício e oxigênio (SiO_2) no filme, garantindo assim, sítios de ligação para o agente de acoplamento silano. Os resultados sugerem que a interposição do filme sinterizado nas diferentes temperaturas conduziu a elevada resistência de união aos cimentos se comparada à obtida com silicatização e o MDP (imediatamente ou após ciclagem térmica). O filme mostrou-se fortemente aderido à superfície da Y-TZP, independentemente da temperatura de sinterização, evidenciado pelo baixo ângulo de contato mensurado após o banho ultrassônico em álcool absoluto.

REFERÊNCIAS[1]

1. McLean JW. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. J Prosthet Dent. 2001;85(1):61-6. Epub 2001/02/15.

2. 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;98(5):379-88. Epub 2007/11/21.

3. Yilmaz H, Aydin C, Gul BE. Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics. J Prosthet Dent. 2007;98(2):120-8. Epub 2007/08/19.

4. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. Dent Mater. 2004;20(5):449-56. Epub 2004/04/15.

5. Derand P, Derand T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. Int J Prosthodont. 2000;13(2):131-5. Epub 2001/02/24.

6. Ozcan M, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. Dent Mater. 2003;19(8):725-31. Epub 2003/09/27.

7. Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. J Prosthet Dent. 2003;89(3):268-74.

8. Piascik JR, Swift EJ, Thompson JY, Grego S, Stoner BR. Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. Dent Mater. 2009;25(9):1116-21. Epub 2009/04/21.

9. Borges GA, Sophr AM, de Goes MF, Sobrinho LC, Chan DC. Effect of etching and airborne particle abrasion on the microstructure of different dental ceramics. J Prosthet Dent. 2003;89(5):479-88. Epub 2003/06/14.

10. Qeblawi DM, Munoz 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;103(4):210-20. Epub 2010/04/07.

---

[1] De acordo com Estilo Vancouver.

11. Janda R, Roulet JF, Wulf M, Tiller HJ. A new adhesive technology for all-ceramics. Dent Mater. 2003;19(6):567-73.

12. Kern M, Thompson VP. Sandblasting and silica coating of a glass-infiltrated alumina ceramic: volume loss, morphology, and changes in the surface composition. J Prosthet Dent. 1994;71(5):453-61. Epub 1994/05/01.

13. Amaral R, Ozcan M, Bottino MA, Valandro LF. Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: the effect of surface conditioning. Dent Mater. 2006;22(3):283-90. Epub 2005/07/26.

14. Soares CJ, Soares PV, Pereira JC, Fonseca RB. Surface treatment protocols in the cementation process of ceramic and laboratory-processed composite restorations: a literature review. J Esthet Restor Dent. 2005;17(4):224-35. Epub 2005/10/20.

15. Aboushelib MN, Wang H. Effect of surface treatment on flexural strength of zirconia bars. J Prosthet Dent. 2010;104(2):98-104. Epub 2010/07/27.

16. Matinlinna JP, Heikkinen T, Ozcan M, Lassila LV, Vallittu PK. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. Dent Mater. 2006;22(9):824-31. Epub 2006/01/04.

17. Hummel M, Kern M. Durability of the resin bond strength to the alumina ceramic Procera. Dent Mater. 2004;20(5):498-508. Epub 2004/04/15.

18. Wegner SM, Kern M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. J Adhes Dent. 2000;2(2):139-47.

19. Oyague RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R. Effect of water aging on microtensile bond strength of dual-cured resin cements to pre-treated sintered zirconium-oxide ceramics. Dent Mater. 2009;25(3):392-9. Epub 2008/10/28.

20. Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. Dent Mater. 1998;14(1):64-71. Epub 1999/02/11.

21. de Souza GM, Silva NR, Paulillo LA, De Goes MF, Rekow ED, Thompson VP. Bond strength to high-crystalline content zirconia after different surface treatments. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2010;93(2):318-23. Epub 2010/03/26.

22. Yun JY, Ha SR, Lee JB, Kim SH. Effect of sandblasting and various metal primers on the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic. Dent Mater. 2010;26(7):650-8. Epub 2010/04/30.

23. 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;98(5):379-88.

24. Aboushelib MN, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. Bonding to zirconia using a new surface treatment. J Prosthodont. 2010;19(5):340-6. Epub 2010/03/06.

25. Queiroz JR. Filmes de SiO_2 crescidos em substrato de Y-TZP: influência na durabilidade da união a cimentos resinosos [tese]. São José dos Campos: Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia; 2011.

26. Polak PL. Processamento por plasma de polímeros para aplicações eletroquímicas [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Escola Politécnica; 2010.

27. Queiroz JRCd, Duarte DA, Souza ROdAe, Fissmer SF, Massi M, Bottino MA. Deposition of SiOx thin films on Y-TZP by reactive magnetron sputtering: influence of plasma parameters on the adhesion properties between Y-TZP and resin cement for application in dental prosthesis. Mater Res. 2011;14(2):212-6.

28. Piascik JR, Swift EJ, Braswell K, Stoner BR. Surface fluorination of zirconia: adhesive bond strength comparison to commercial primers. Dent Mater. 2012;28(6):604-8. Epub 2012/03/01.

29. Mattiello RDL. Avaliação da resistência de união de um cimento resinoso a um filme vítreo de vidro bioativo depositado em substrato de zircônia. Campo Grande: Universidade Federal do Mato Grosso do Sul; 2010.

30. Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? Dent Mater. 2011;27(1):71-82. Epub 2010/11/26.

31. Mehta D, Shetty R. Bonding to Zirconia: elucidating the confusion. Int Dent SA. 2010;12(2):46-52.

32. Blatz MB, Chiche G, Holst S, Sadan A. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. Quintessence Int. 2007;38(9):745-53.

33. Chen C, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of an experimental zirconia-silica coating technique on micro tensile bond strength of zirconia in different priming conditions. Dent Mater. 2012;28(8):e127-34. Epub 2012/05/15.

34. Valentino TA, Borges GA, Borges LH, Platt JA, Correr-Sobrinho L. Influence of glazed zirconia on dual-cure luting agent bond strength. Oper Dent. 2012;37(2):181-7. Epub 2011/12/15.

35. Kitayama S, Nikaido T, Matruoka RZ, L., Ikeda M, Watanabe A, Foxton RM, et al. Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin

cements to zirconia ceramics. Dent Mater. 2009;28(4):446-53.

36. Paranhos MP, Burnett Jr LH, Magne P. Effect of Nd:YAG laser and CO_2 laser treatment

on the resin bond strength to zirconia ceramic. Quintessence Int. 2011;42(1):79-89.

37. Piascik JR, Wolter SD, Stoner BR. Enhanced bonding between YSZ surfaces using a gas-phase fluorination pretreatment. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2011;98(1):114-9. Epub 2011/04/20.

38. Aboushelib MN, Matinlinna JP, Salameh Z, Ounsi H. Innovations in bonding to zirconia-based materials: Part I. Dent Mater. 2008;24(9):1268-72. Epub 2008/04/18.

39. Aboushelib MN. Fusion sputtering for bonding to zirconia-based materials. J Adhes Dent. 2012;14(4):323-8. Epub 2012/06/23.

40. Casucci A, Monticelli F, Goracci C, Mazzitelli C, Cantoro A, Papacchini F, et al. Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic-resin cement microtensile bond strength. Dent Mater. 2011;27(10):1024-30. Epub 2011/07/30.

41. Lung CY, Matinlinna JP. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: an overview. Dent Mater. 2012;28(5):467-77. Epub 2012/03/20.

42. Lung CY, Botelho MG, Heinonen M, Matinlinna JP. Resin zirconia bonding promotion with some novel coupling agents. Dent Mater. 2012;28(8):863-72. Epub 2012/06/05.

43. Aboushelib MN, Mirmohamadi H, Matinlinna JP, Kukk E, Ounsi HF, Salameh Z. Innovations in bonding to zirconia-based materials. Part II: Focusing on chemical interactions. Dent Mater. 2009;25(8):989-93. Epub 2009/03/28.

44. Kumbuloglu O, Lassila LV, User A, Vallittu PK. Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air-particle abrasion methods. Oper Dent. 2006;31(2):248-55. Epub 2006/07/11.

45. Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S, Kern M. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. Dent Mater. 2007;23(1):45-50. Epub 2006/01/24.

46. Yoshida K, Tsuo Y, Atsuta M. Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2006;77(1):28-33. Epub 2005/09/30.

47. Mirmohammadi H, Aboushelib MN, Salameh Z, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. Innovations in bonding to zirconia based ceramics: Part III. Phosphate monomer resin cements. Dent Mater. 2010;26(8):786-92. Epub 2010/05/25.

48. Lohbauer U, Zipperle M, Rischka K, Petschelt A, Muller FA. Hydroxylation of dental zirconia surfaces: characterization and bonding potential. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2008;87(2):461-7. Epub 2008/05/29.

49. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? Biomaterials. 2006;27(4):535-43. Epub 2005/09/07.

50. Miyazaki CL. Caracterização térmica, grau de conversão, resistência à flexão e dureza de compósitos comerciais tratados termicamente [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.

51. Graig RG, Powers JM. Materiais dentários restauradores. 11a ed. São Paulo: Editora Santos; 2006. 632 p.

52. Bray JH, Maxwell SE. Multivariate Analysis of Variance 1a ed. Newbury Park: Sage; 1985 1985. 80 p.

53. Triwatana P, Nagaviroj N, Tulapornchai C. Clinical performance and failures of zirconia-based fixed partial dentures: a review literature. J Adv Prosthodont. 2012;4(2):76-83. Epub 2012/06/28.

54. Valandro LF, Özcan M, Amaral R, Vanderlei A, Bottino MA. Effect of testing methods on the bond strength of resin to zirconia-alumina ceramic: microtensile versus shear test. Dent Mater 2008;27(6):849-55.

55. Valandro LF, Özcan M, Bottino MC, Bottino MA, Scotti R, Bona AD. Bond strenght of a resin cement to high-alumina and zirconia-reinforced ceramics: The effect of surface conditioning. J Adhes Dent. 2006;8(3):175-81.

56. Matinlinna JP, Lassila LJ, Özcan M, Yli-Urpo A, Vallittu PK. An Introduction to Silanes and Their Clinical Applications in Dentistry. Int J Prosthodont. 2004;17(2):155-64.

57. Conrad HJ, Seong W-J, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review. J Prosthet Dent. 2007;98(5):389-404.

58. Attia A. Bond strength of three luting agents to zirconia ceramic-influence of surface treatment and thermocycling. J Appl Oral Sci

2011;19(4):388-95.

59. Cavalcanti AN, Pilecki PB, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Gianinni M, et al. Evaluation of the Surface Roughness and Morphologic Features of Y-TZP Ceramics after Different Surface Treatments. Photomed Laser Surg. 2009;27(3):473-9.

60. Foxton RM, Cavalcanti AN, Nakajima M, Pilecki P, Sherriff M, Melo L, et al. Durability of resin cement bond to aluminium oxide and zirconia ceramics after air abrasion and laser treatment. J Prosthodont. 2011;20(2):84-92. Epub 2011/02/03.

61. Özcan M, Nijhuis H, Valandro LF. Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP funcional monomer to zirconia after thermal aging. Dent Mater. 2008;27(1):99-104.

62. Aparicio M, Klein LC. Sol-Gel Synthesis and Characterization of SiO2 P2O5 ZrO2. J Sol-Gel Sci Technol. 2003;28:199-204.

63. Molin MK, Karlsson SL, Kristiansen MS. Influence of film thickness on joint bend strength of a ceramic/resin composite joint. Dent Mater. 1996;12(4):245-9. Epub 1996/07/01.

64. Marshall SJ, Bayne SC, Baier R, Tomsia AP, Marshall GW. A review of adhesion science. Dent Mater. 2010;26(2):e11-6. Epub 2009/12/19.

65. Menezes RR, Segadães AM, Ferreira HS, Ferreira HC. Analysis of moisture expansion and water absorption of commercial ceramic

tiles in relation with chemical composition and estimated glass phase content. Cerâmica. 2003;49:72-81.

66. Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, Oka M, Yoshihara K, Minagi S, et al. Ultrasonic cleaning of silica-coated zirconia influences bond strength

between zirconia and resin luting material. Dent Mat J. 2008;27(6):842-8.