UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE RIBEIRÃO PRETO

DANILO FLAMINI OLIVEIRA

**Efeitos de diferentes tratamentos de superfície nas características superficiais,
resistência adesiva, estabilidade da adesão e sobrevida de coroas/pilares de Y-TZP
obtidos por CAD/CAM após ciclagem termomecânica e fadiga termomecânica acelerada**

Ribeirão Preto

2017

DANILO FLAMINI OLIVEIRA

**Efeitos de diferentes tratamentos de superfície nas características superficiais,
resistência adesiva, estabilidade da adesão e sobrevida de coroas/pilares de Y-TZP
obtidos por CAD/CAM após ciclagem termomecânica e fadiga termomecânica acelerada**

Versão corrigida

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia
de Ribeirão Preto da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Área de concentração: Reabilitação Oral

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Faria Ribeiro

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Renata Cristina
Silveira Rodrigues Ferracioli

Ribeirão Preto

2017

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.

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca Central do Campus USP – Ribeirão Preto

Oliveira, Danilo Flamini

Efeitos de diferentes tratamentos de superfície nas características superficiais, resistência adesiva, estabilidade da adesão e sobrevida de coroas/pilares de Y-TZP obtidos por CAD/CAM após ciclagem termomecânica e fadiga termomecânica acelerada.

186p.: il.; 30 cm

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Reabilitação Oral.

Versão corrigida da Tese. A versão original se encontra disponível na Unidade que aloja o Programa.

Orientador: Ribeiro, Ricardo Faria

1.Zircônia. 2.Adesão. 3.Tratamento de superfície. 4.Caracterização superficial. 5.Resistência à tração. 6.Fadiga termomecânica. 7.Análise de sobrevida

FOLHA DE APROVAÇÃO

Danilo Flamini Oliveira

Efeitos de diferentes tratamentos de superfície nas características superficiais, resistência adesiva, estabilidade da adesão e sobrevida de coroas/pilares de Y-TZP obtidos por CAD/CAM após ciclagem termomecânica e fadiga termomecânica acelerada

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Reabilitação Oral

Aprovado em: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof.(a). Dr.(a).: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

Prof.(a). Dr.(a).: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

Prof.(a). Dr.(a).: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

Prof.(a). Dr.(a).: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

Prof.(a). Dr.(a).: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

Dedicatória

“Ninguém baterá tão forte quanto a vida. Porém, não se trata de quão forte se pode bater, se trata de quão forte pode ser atingido e continuar seguindo em frente, o quanto você é capaz de aguentar e continuar tentando. É assim que a vitória é conquistada”.

Rocky Balboa

*Agora, não apenas 2 anos se passaram, mas Saint-Exupéry continua preciso em sua colocação:
“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”*

Antoine de Saint-Exupéry, em “O pequeno Príncipe”

Assim, dedico este trabalho:

*À minha querida vó, **Bárbara da Ponte Flamini**. Foram 27 anos vivendo ao seu lado, recebendo os ensinamentos mais sábios e sensatos que um neto pode almejar. Uma vida será insuficiente para suprir a saudade que sinto... Sei que me acompanha; toda semana me visita em sonhos... Esteve por perto sempre, quer seja nas manhãs em que me acordava para ir ao colégio, nas madrugadas em que me obrigava a dormir, nas orações que me faziam acreditar que eu era capaz. Um parágrafo de palavras é ínfimo frente a tudo o que devo agradecer...*

Agradecimentos

Agradecimentos Especiais

*A **DEUS**, por me ofertar o dom da vida, e me possibilitar momentos de felicidade ao lado de pessoas que amo e que me acrescentam a cada palavra e gesto simples.*

*Aos meus pais, **Aguinaldo e Maria Regina**, por acreditarem em mim em todas as etapas até aqui percorridas, me incentivando, me orientando e investindo em toda esta batalha, sempre com muito amor e sabedoria. As conquistas mostram que vocês foram, e estão sendo, corretos em seus preceitos. Com vocês, compartilho as vitórias e as derrotas, pois sei que estarão sempre de braços abertos para me amparar. Obrigado por muitas vezes renunciarem aos seus próprios sonhos para que os meus se tornem realidade. A vocês minha eterna gratidão.*

*Ao meu orientador, **Prof. Dr. Ricardo Faria Ribeiro**, e além de tudo amigo, que vem acreditando em mim desde a iniciação científica na graduação. Sempre correto, justo e dedicado, se empenhou e proporcionou as melhores condições para que eu desenvolvesse, em todo esse período que passamos juntos, trabalhos de qualidade. Compartilhamos dificuldades e perdas irreparáveis, mas mesmo assim, suas palavras de conforto sempre me afagaram. De caráter admirável, seus ensinamentos levarei para toda a vida, que vão muito além do âmbito acadêmico. Obrigado pela paciência e por não desistir. É uma honra ter sido seu orientado. Dizem que orientadores são para a vida toda. Orientadores amigos, são mais ainda. Conte sempre comigo.*

*À minha namorada **Karina Sastre Flauzino**, um anjo que entrou em minha vida, que me trouxe calma. Sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis, não mede esforços para me ver feliz. Sou eternamente grato por tudo que fez e faz pelo meu sucesso. Abdicamos de momentos juntos, mas o futuro nos aguarda para vivermos felizes, e sei o quanto você batalha para que este momento chegue brevemente. Amo você.*

*A todos os meus **familiares**, que ao longo desses 9 anos, desde o início do percurso na graduação, me amaram como um filho, colaborando afetiva e financeiramente. Seus atos e palavras me incentivam e me acalmam. Todos estão guardados em meu coração. **Tio Renato Flamini**, Cirurgião-Dentista, mentor e ídolo. Nossa profissão requer bons exemplos e você sabe que é o meu grande exemplo. Meu espelho para a busca do sucesso. Obrigado por todos os ensinamentos.*

*A todos os meus **amigos mineiros**, que na maioria das vezes distantes, sempre acreditaram em mim, me incentivaram e deram forças para continuar lutando.*

Agradecimentos

À Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo – FORP/USP, a qual admiro e que me acolheu durante estes 9 anos de percurso desde a graduação. Sinto-me honrado por ter passado estes anos de minha vida dentro desta Faculdade. Levarei com orgulho seu nome em meu currículo e em minha história.

*À Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Departamento de Química – DQ-FFCLRP/USP, em nome da Prof^{ra}. Dr^a. Ana Paula Ramos, peça fundamental na elaboração e desenvolvimento do projeto de pesquisa, se dispondo com ideias, colaborando com testes e relatórios. Estendo meus agradecimentos à pós-graduanda **Camila Bussola**, que sempre se prontificou a nos auxiliar com a execução de testes e síntese de soluções indispensáveis para o desenvolvimento do trabalho. Ainda, agradeço os técnicos **Rodrigo Ferreira Silva**, responsável pela obtenção das imagens em microscopia eletrônica de varredura e **Lourivaldo dos Santos Pereira**, técnico responsável pela execução das análises de difração de raios X.*

*À Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo – FOB/USP, em nome da Prof^{ra}. Dr^a. Ana Flávia Sanches Borges, que abriu as portas de seu laboratório e nos permitiu com muita solicitude a utilização de aparelho CAD/CAM para execução de parte do projeto. Estendo meus agradecimentos ao cirurgião-dentista e técnico responsável por operar o sistema CAD/CAM, **Alcides Urias da Costa**, pela ajuda com o aparelho e pela confiança em mim depositada.*

*Aos laboratórios de prótese dentária **Digital Center Cad-Cam Lab e Vetrocad**, em nome de seu diretor **Fernando Lopes**, que prontamente disponibilizou suas tecnologias CAD/CAM para que parte desta pesquisa pudesse ser desenvolvida, estabelecendo ainda parcerias que certamente trarão excelentes frutos para o avanço da ciência dos materiais odontológicos. Nossa gratidão é eterna e se estende à **equipe de funcionários** dos laboratórios que sempre estiveram dispostos a colaborar da melhor forma possível.*

*Ao departamento de Odontologia Restauradora da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, em nome da Prof^{ra}. Dr^a. Regina Guenka Palma-Dibb, por disponibilizar o Microscópio Confocal de Varredura a Laser e à técnica **Juliana Jendiroba Faraoni**, que auxiliou e orientou pertinentemente as análises de microscopia.*

Ao curso de **Pós-graduação em Odontologia (Reabilitação Oral)**, em nome do **Prof. Dr. Ricardo Faria Ribeiro**, coordenador do curso, que apesar de todas as dificuldades encontradas, tem mantido a organização do programa de forma invejável lutando para o seu crescimento.

À **Profa. Dra. Renata Cristina Silveira Rodrigues Ferracioli**, minha co-orientadora. Pessoa serena, extremamente atenciosa, competente e sempre solícita. Obrigado por me atender sempre que necessário e por opinar de forma coerente para o aprimoramento do nosso trabalho. Obrigado pelo carinho, atenção, prestatividade e pelos tantos ensinamentos concedidos.

À **Adriana Cláudia Lapria Faria Queirós**, responsável pelo Laboratório de Estudos Biomecânicos em Prótese e Implantes, pela solicitude em colaborar com o trabalho desenvolvido, auxiliando na utilização dos equipamentos, dando ideias e opiniões que somaram grandemente ao conjunto da obra. Sua ajuda foi indispensável.

À **Profa. Maria da Gloria Chiarello de Mattos**, relatora dos meus relatórios semestrais da pós-graduação. Sempre atenta aos detalhes, de um ânimo admirável e irreverência contagiante. Obrigado pelas correções e sugestões, pelos bons momentos de descontração, pelos ensinamentos transmitidos, pela prestatividade e boa vontade em ajudar aqueles que estão próximos.

Aos demais **professores** que contribuíram para minha formação durante os anos de mestrado através de disciplinas ministradas ou conversas de corredor.

A todos os **colegas** de Pós-graduação com os quais convivi durante estes anos de Doutorado e que, de alguma forma, contribuíram para minha formação. Em especial, àqueles que estiveram próximos, compartilhando o mesmo laboratório de pesquisas: **Bruna Tonin, Cristian Sbardeloto, Denise Pupim, Franciele Mendes, Izabela Moris, Livia Fiorin, Maria Paula, Rafael Cândido, Raniel Fernandes, Renata Moraes, Suleima do Vale, Talita Dantas**, entre outros mais que por ali estiveram. Meu grande amigo **Raniel Fernandes Peixoto**, de inteligência invejável, obrigado pela disponibilidade em me ajudar sempre. Conte comigo no que precisar. Agradeço ainda, meu contemporâneo e parceiro de curso **Fábio Afrânio Aguiar Júnior**, por ter me concedido a oportunidade de ensinar em seu curso de atualização na Universidade de Franca (UNIFRAN) e por me transmitir seus conhecimentos. Nossas conversas são engrandecedoras.

*A todos os **funcionários** da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, em especial àqueles ligados a comissão de pós-graduação e ao programa de pós-graduação em Reabilitação Oral.*

*Aos **técnicos em prótese dentária e técnicos de laboratório** da FORP-USP. Em especial ao amigo **Luiz Sérgio Soares**, que em todos os momentos foi prestativo e solícito. Obrigado pelas colaborações e por sempre esclarecer minhas dúvidas.*

*Aos **amigos** que Deus colocou em meu caminho durante toda minha vida. Amigos estes a quem devo muito por me acompanharem sempre e me mostrarem que somos capazes de conquistar o que desejamos desde que tenhamos força de vontade*

*À **Suleimy Mazin**, estaticista responsável por desenvolver as análises deste trabalho.*

*À **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)**, pela concessão do auxílio à pesquisa (Projeto FAPESP: 2014/16977-6).*

*À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, pela bolsa de estudos concedida durante o Doutorado.*

Meus mais sinceros agradecimentos a todos!

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Estudos Biomecânicos em Prótese e Implantes do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, em colaboração com o Laboratório de Dentística do Departamento de Odontologia Restauradora da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, o Departamento de Dentística, Endodontia e Materiais Odontológicos da Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo e o Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Colóides do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

Resumo

OLIVEIRA, D. F. Efeitos de diferentes tratamentos de superfície nas características superficiais, resistência adesiva, estabilidade da adesão e sobrevida de coroas/pilares de Y-TZP obtidos por CAD/CAM após ciclagem termomecânica e fadiga termomecânica acelerada. 2017,186p. Tese (Doutorado em Reabilitação Oral) – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

RESUMO

O estudo avaliou a efetividade de tratamentos de superfície na modificação superficial e adesão da zircônia ao cimento resinoso; a estabilidade de união após ciclagem termomecânica entre coroas *metal free* com *copings* em zircônia ou coroas monolíticas em zircônia e pilares personalizados do mesmo material, submetidos a tratamento superficial, e a influência destes na sobrevida dos sistemas protéticos após fadiga termomecânica acelerada. A pesquisa foi desenvolvida em 2 etapas. Na primeira, discos de zircônia foram distribuídos em sete grupos (n=6): G1 (Rocatec); G2 (ácido hidrofúorídrico 40%, 210 segundos); G3 (ácido hidrofúorídrico 40%, 210 segundos + Rocatec); G4 (nanopartícula ZrO₂); G5 (nanopartícula SiO₂); G6 (nanopartícula SiO₂ZrO₂); G7 (nanopartícula SiO₂ZrO₂ + silano). Uma amostra por grupo (n=1) foi analisada por espectroscopia infravermelho (FTIR), difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As demais, submetidas a microscopia confocal a laser (n=5) para determinação da rugosidade superficial (Ra) e teste de cisalhamento. Molhabilidade e energia de superfície foram desenvolvidas em triplicata (n=3). G1, G3, G5 e G7 apresentaram valores de resistência ao cisalhamento superiores aos demais. Os melhores resultados definiram os tratamentos da etapa seguinte. Na segunda etapa, 162 análogos de implante conexão tipo Morse foram utilizados. Sobre eles, instaladas bases de titânio conectando pilar de zircônia ao análogo. Os 162 pilares foram distribuídos em 2 grupos de acordo com o ensaio: ciclagem termomecânica ou fadiga termomecânica acelerada. Para cada ensaio, duas modalidades restauradoras foram planejadas (Mono - coroa monolítica em zircônia, Pren - *coping* em zircônia + cobertura de vitrocerâmica fluorapatita). Pilares foram distribuídos a depender do tratamento recebido: MonoRo (Rocatec), MonoSi (nanopartícula SiO₂), MonoSiZr (nanopartícula SiO₂ZrO₂ + silano). Grupo Pren recebeu os mesmos tratamentos. Sobre pilares, foram cimentadas coroas. Coroas monolíticas, *copings* e pilares foram obtidos via CAD/CAM. A adesão foi quantificada por teste de resistência à tração após ciclagem termomecânica (n=9) (2x10⁶ ciclos, 2Hz, 120N e ciclos térmicos de 5°-55°C). Valores de resistência à tração e padrões de falha obtidos foram registrados. Não foram encontradas diferenças significantes entre grupos para resistência à tração, mas o comportamento médio da força foi diferente nos grupos dependendo da falha. Sobrevida dos conjuntos foi analisada após fadiga termomecânica acelerada (n=18) (cargas progressivas a cada 2x10⁴ ciclos de 80, 120, 160, 200, 240, 280 e 320N em 5Hz até 14x10⁴ ou a falha, com ciclos térmicos de 5°- 55°C). Resistência à fadiga foi comparada pela probabilidade de sobrevivência em cada intervalo. Padrões de falha foram classificados em ambos testes e amostras representativas de cada falha analisadas em MEV. MonoRo e MonoSiZr são semelhantes e têm maior probabilidade de sobrevivência que os demais. Pertencer a PrenSiZr, MonoSi, PrenRo ou PrenSi diminui a probabilidade de sobrevivência.

Palavras-chave: 1. Zircônia. 2. Adesão. 3. Tratamento de superfície. 4. Caracterização superficial. 5. Resistência à tração. 6. Fadiga termomecânica. 7. Análise de sobrevida

Abstract

OLIVEIRA, D. F. Effects of different surface treatments on the surface characteristics, adhesive strength, adhesive stability and survival of Y-TZP crowns/abutments obtained by CAD/CAM after thermomechanical cycling and accelerated thermomechanical fatigue. 2017, 186p. Tese (Doutorado em Reabilitação Oral) – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

ABSTRACT

The study evaluated the effectiveness of surface treatments in surface modification and zirconia adhesion to resin cement; the bonding stability after thermomechanical cycling between free metal crowns with zirconia copings or monolithic zirconia crowns and customized abutments of the same material, subjected to surface treatments, and their influence in the survival of prosthetic systems after accelerated thermomechanical fatigue. The research was developed in 2 stages. In the first, zirconia discs were distributed in seven groups (n = 6): G1 (Rocatec); G2 (hydrofluoric acid 40%, 210 seconds); G3 (hydrofluoric acid 40%, 210 seconds + Rocatec); G4 (nanoparticle ZrO_2); G5 (SiO_2 nanoparticle); G6 (SiO_2ZrO_2 nanoparticle); G7 (SiO_2ZrO_2 nanoparticle + silane). One sample per group (n = 1) was analyzed by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The others were submitted to laser confocal microscopy (n = 5) for determination of surface roughness (Ra) and shear test. Wettability and surface energy were developed in triplicate (n = 3). G1, G3, G5 and G7 presented higher values of shear strength than the others. The best results defined the treatments of the next stage. In the second stage, 162 Morse type implant analogues were used. On them, installed a titanium base, connecting zirconia abutment to analog. The 162 abutments were distributed in 2 groups according to the test: thermomechanical cycling or accelerated thermomechanical fatigue. For each test, two restorative modalities were planned (Mono - monolithic zirconia, Pren - zirconia coping + vitrocereamic fluorapatite revestment). Abutments were distributed depending on the treatment received: MonoRo (Rocatec), MonoSi (nanoparticle SiO_2), MonoSiZr (nanoparticle SiO_2ZrO_2 + silane). The Pren Group received the same treatments. Crowns were cemented on abutments. Monolithic crowns, copings and abutments were obtained by CAD/CAM. The adhesion was quantified by tensile strength test after thermomechanical cycling (n = 9) (2×10^6 cycles, 2Hz, 120N and thermal cycles of 5°-55°C). Values of tensile strength and obtained failure patterns were recorded. No significant differences were found between groups for tensile strength, but mean force behavior was different in groups depending on failure. The survival of the sets was analyzed after accelerated thermomechanical fatigue (n = 18) (progressive loads every 2×10^4 cycles of 80, 120, 160, 200, 240, 280 and 320N in 5Hz up to 14×10^4 or failure, with thermal cycles of 5°- 55°C). Fatigue resistance was compared by the probability of survival at each interval. Failure patterns were classified in both tests and representative samples of each failure analyzed in SEM. MonoRo and MonoSiZr are similar and more likely to survive than the others. Belonging to PrenSiZr, MonoSi, PrenRo or PrenSi reduces the probability of survival.

Keywords: 1. Zirconia. 2. Adhesion. 3. Surface treatment. 4. Surface characterization. 5. Tensile strenght. 6. Thermomechanical fatigue. 7. Survival analysis

Sumário

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	35
2 PROPOSIÇÃO.....	47
2.1 Objetivo geral	49
2.2 Objetivos específicos	49
2.2.1 1ª Fase	49
2.2.2 2ª Fase	49
2.2.3 3ª Fase	49
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 Obtenção dos corpos de prova via CAD/CAM – Discos e cilindros	55
3.2 Obtenção dos corpos de prova via secção em cortadeira de precisão – Barras	59
3.3 1ª Fase – Caracterização da zircônia tratada	61
3.3.1. Caracterização da zircônia em corpos de prova em formato de discos	62
3.3.1.1 Preparo das soluções de Zircônia e Sílica	65
3.3.1.2 Análise de Molhabilidade e Energia Superficial	67
3.3.1.3 Análise estatística – Estudo piloto	69
3.3.1.4 Análise estatística – Molhabilidade e Energia de superfície	69
3.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
3.3.1.6 Microscopia confocal de varredura a laser (MCVL).....	70
3.3.1.7 Difração de Raios-X (DRX).....	71
3.3.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	71
3.3.2 Caracterização da zircônia em corpos de prova em formato de barra	72
3.3.2.1 Módulo de elasticidade dinâmico.....	75
3.3.2.2 Análise estatística – Módulo de elasticidade dinâmico	76
3.4 2ª Fase – Avaliação da resistência adesiva	76
3.4.1 Cimentação e análise da resistência adesiva.....	76
3.4.2 Análise do padrão de falha.....	79
3.5 3ª Fase – Ensaios de simulação.....	81
3.5.1 Obtenção dos pilares em zircônia.....	83
3.5.2 Tratamentos de superfície dos pilares	88
3.5.3 Obtenção das coroas, <i>copings</i> e enceramentos	90

3.5.4 Cimentação das coroas.....	94
3.5.5 Fadiga termomecânica acelerada.....	96
3.5.5.1 Análise estatística – Fadiga termomecânica acelerada	97
3.5.5.2 Análise do padrão de falha	97
3.5.6 Ciclagem termomecânica – Ensaio de simulação de uso	98
3.5.6.1 Análise estatística – Resistência à tração.....	100
4 RESULTADOS.....	101
4.1 Estudo piloto – Mapeamento da quantidade de camadas para G4, G5 e G6.....	103
4.1.1 Molhabilidade – Piloto	103
4.1.2 Energia de superfície – Piloto.....	104
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura – Piloto	106
4.2 Resistência adesiva – Cisalhamento	108
4.2.1 Análise do padrão de falha	108
4.3 Rugosidade superficial (μm)	111
4.4 Morfologia superficial em microscopia confocal a laser	114
4.5 Análises de molhabilidade e energia superficial	117
4.6 Análise morfológica das superfícies (MEV)	118
4.7 Variação do módulo de elasticidade dinâmico (GPa) – Barras.....	120
4.8 Análise da composição química superficial.....	123
4.8.1 Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FTIR)	123
4.8.2 Difração de Raios X.....	124
4.9 Fadiga termomecânica acelerada.....	126
4.9.1 Análise de sobrevivência – Probabilidade de sobrevida	129
4.9.2 Análise do padrão de falha	133
4.9.3 Microscopia eletrônica de varredura dos padrões de falha	134
4.10 Ciclagem termomecânica – Ensaio de simulação de uso.....	135
4.10.1 Resistência à tração.....	136
4.10.2 Análise do padrão de falha	137
4.10.3 Microscopia eletrônica de varredura dos padrões de falha	138
5 DISCUSSÃO.....	143
6 CONCLUSÃO	167
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171

Introdução

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas odontológicas têm indicações bem sedimentadas na odontologia. Associadas a infraestruturas metálicas, suprem com primazia as necessidades biológicas, mecânicas e funcionais exigidas (Cristhensen, 2007; Salinas; Eckert, 2012; Reitemeier et al., 2013; Svanborg et al., 2013; Walton et al., 2013; Behr et al., 2014; Sailer et al., 2015; Rinke et al., 2016; Brondani et al., 2017; Ortega et al., 2017). Porém, a presença do metal em infraestruturas de próteses fixas convencionais ou sobre implantes traz consigo um inconveniente estético: a energia luminosa é impedida de ser transmitida pela estrutura protética, dificultando a mimetização da estrutura dental em seus aspectos ópticos (opalescência, translucidez e transparência) (Janardanan et al., 2012; Magne; Belser, 2012; Anitha et al., 2013; Baldini et al., 2016), com potencial de acinzentamento das cerâmicas de cobertura.

Mimetizar a estrutura dental com naturalidade tem se tornado objetivo almejado pelos cirurgiões dentistas e exigência por parte dos pacientes. Somado à dificuldade de transmissão luminosa, os metais das infraestruturas são passíveis de se oxidarem, o que pode, potencialmente, levar à pigmentação acinzentada da margem gengival pelo acúmulo de pigmentos oriundos de íons de sua oxidação (Venklicová et al., 2007; Joska et al., 2009; Tian et al., 2016). No intuito de solucionar tais inconvenientes estéticos a nível dental e gengival (estética branca e rosa), mecanismos vêm sendo desenvolvidos para que cerâmicas odontológicas possam ser utilizadas em próteses livres de infraestrutura metálica (*metal-free*), mantendo-se as propriedades mecânicas otimizadas (Lops et al., 2012; Zhang et al., 2013; Lawson; Burgess, 2014; Li et al., 2014; Sailer et al., 2015; Fardin et al., 2016; Malkondu et al., 2016; Özkurt-Kayahan., 2016).

Tratando-se de próteses sobre implante em regiões que comprometam a estética, a execução de reabilitações suportadas por pilares e próteses totalmente cerâmicos se justifica em situações onde os tecidos gengivais periimplantares se apresentam delgados (Zembic et al., 2009; Ioannidis et al., 2016; Lops et al., 2016; Sala et al., 2016; Ferrari et al., 2017). Pilares metálicos geram maior alteração de cor dos tecidos periimplantares quando comparados aos pilares cerâmicos, o que não favorece a manutenção da almejada estética vermelha. (Sailer et al., 2007; Watkin; Kerstein, 2008; Bressan et al., 2011; Bidra et al., 2013; de Medeiros et al., 2013; Ioannidis et al., 2016; Sala et al., 2016; Ferrari et al., 2017). Neste sentido, sistemas de implantes vêm acompanhando o desenvolvimento estético, disponibilizando componentes cerâmicos para próteses sobre implante, brancos, que favorecem a obtenção da almejada estética rosa, em detrimento de componentes metálicos.

Pilares protéticos, infraestruturas, *copings* e coroas cerâmicos têm sido obtidos por meio de tecnologia CAD/CAM (*Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing*). Um projeto virtual é elaborado por meio de escaneamento do componente a ser trabalhado, manipulado em *softwares* específicos e enviado a uma unidade de fresagem para obtenção da estrutura em cerâmica nos moldes pré-determinados no projeto (Davidowitz; Kotick, 2011; Abduo; Lyons, 2013; Mintrone; Sighinolfi, 2013; Bertolini et al., 2014; Kapos; Evans, 2014; Li et al., 2014; Ortega et al., 2017). Esta tecnologia tem permitido a obtenção de peças totalmente cerâmicas com adaptação precisa, de forma rápida, que irão favorecer a mimetização dento-gengival, em detrimento dos processos convencionais de fundição e usinagem das ligas metálicas (Beuer et al., 2010; Borba et al., 2013; Prasad; Al-Kheraif, 2013; Song et al., 2013; Bertolini et al., 2014; Boitelle et al., 2014; de França et al., 2015; Ortega et al., 2017).

A utilização de cerâmicas com alto conteúdo cristalino, alta densidade, à base de óxido de zircônio (ZrO_2) parcialmente estabilizadas por ítria, têm sido propostas para obtenção de estruturas por CAD/CAM, tendo em vista sua elevada biocompatibilidade, altas dureza e resistência ao desgaste, resistência à flexão e tenacidade à fratura, associadas à cor, favorecendo a estética (Bonfante et al., 2010; Ambré et al., 2013; Sun et al., 2014; Gautam et al., 2016; Özkurt-Kayahan, 2016; Malkondu et al., 2016; Kumar et al., 2017). Soma-se a estas características a capacidade de a zircônia ser facilmente fresada em equipamentos de usinagem na condição pré-sinterizada, denominada fase verde, com baixa resistência à usinagem, otimizando o processo de obtenção de peças protéticas via CAD/CAM (Özkurt-Kayahan, 2016). Estas cerâmicas têm sido foco tanto para abordagens restauradoras convencionais como para próteses sobre implantes (Parker, 2007; Gomes; Montero, 2011; Abduo; Lyons, 2013; Li et al., 2014; Bertolini et al., 2014; Gautam et al., 2016). A substituição de infraestruturas metálicas por infraestruturas à base de óxido de zircônio parece ser um mecanismo promissor para o favorecimento da harmonia dental e gengival associada ao desempenho biomecânico. Levando em conta as biopropriedades da zircônia, com ausência de potencial citotóxico, esta demonstra ser favorável à saúde dos tecidos periodontais e periimplantares (Gautam et al., 2016; Kumar et al., 2017).

Cristais de óxido de zircônio têm capacidade de assumir fases cristalográficas distintas, a depender da temperatura a que são submetidos. Em temperatura ambiente o aglomerado de óxidos puro se apresenta em formato monoclinico, estável até $1.170^{\circ}C$. Entre $1.170^{\circ}C$ e $2.370^{\circ}C$, a fase cristalina presente tem formato tetragonal. Acima de $2.370^{\circ}C$, as partículas assumem formato cúbico, mantendo-se estáveis neste formato até atingirem seu ponto de liquefação (Piconi; Maccauro, 1999; Kelly; Denry, 2008; Lughi; Sergo, 2010; Vaquero-Aguilar et al.,

2012). A transformação de fases cristalográficas do material é denominada “transformação martensítica”.

Para que a zircônia possa ser utilizada em sua fase tetragonal, com propriedades mecânicas interessantes para aplicabilidade clínica, óxidos estabilizantes são adicionados em sua composição, sendo o óxido de ítrio o principal composto utilizado para zircônias de uso odontológico. Este óxido mantém a zircônia parcialmente estabilizada em sua fase tetragonal, denominando-a zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP). A oscilação entre fases cristalográficas induz tensões à estrutura do material, que podem desencadear o surgimento de falhas, com potencial de se propagarem até a falha catastrófica. A estabilização do material em sua fase tetragonal previne a indução de estresses ocasionados pela transformação martensítica (Kelly; Denry, 2008; Lughi; Sergo, 2010; Cattani-Lorente et al., 2011; Chintapalli et al., 2014).

A longevidade clínica de restaurações cerâmicas tem íntima relação com suas propriedades estéticas, mecânicas e adesivas. A zircônia, embora seja altamente satisfatória no quesito estético e contemple propriedades mecânicas interessantes, ainda apresenta problemas relativos à estabilidade da adesão e biomecânica em longo prazo, quando utilizada em sistemas protéticos (Foong et al., 2013; Rinke et al., 2013; Shin et al., 2014; Zandparsa et al., 2014; Amaral et al., 2016; Koenig et al., 2016; Chen et al., 2017; Elshiyab et al., 2017; Lee et al., 2017).

A elevada rigidez intrínseca do material e a ausência de deformação elástica podem ser cruciais para a propagação de trincas e deformação de estruturas menos rígidas, tal como verifica-se na conexão zircônia/plataforma de implantes (titânio), quando esta cerâmica é utilizada para a confecção de componentes protéticos *metal free* (Brodbeck, 2003; Butz et al., 2005; Gomes; Montero, 2011; Klotz et al., 2011; Stimmelmayer et al., 2012; Vaquero-Aguilar et al., 2012; Bidra et al., 2013). Já em situações onde a zircônia é submetida a ambientes úmidos com oscilações de temperatura que variam de 150 a 400° C, o material tem potencial para sofrer transformação de sua fase tetragonal, parcialmente estável, obtida pela adição de ítria, para fases monoclinicas ($t \rightarrow m$). Esta transformação é acompanhada do aumento volumétrico dos grãos de óxido em grandezas que podem variar de 3 a 5% e tem potencial para desencadear o surgimento de falhas superficiais, na medida em que os grãos do óxido, ao se expandirem, podem se desprender da superfície do material, tornando-a irregular, com elevação da rugosidade de superfície, redução da rigidez e surgimento de áreas de concentração e propagação de tensões, o que pode reduzir sua previsibilidade. Este fenômeno é denominado “envelhecimento em baixas temperaturas” (Flinn et al., 2014; Pereira et al., 2015; Malkondu et

al., 2016; Özkurt-Kayahan, 2016; Pereira et al., 2016) e pode ter potencial para ocorrer na cavidade bucal quando estruturas em zircônia são submetidas aos desafios do meio, com incidência de cargas mastigatórias, oscilações de temperatura e contato com fluídos orais (Swain et al., 2014).

Adesão é conceituada pela atração atômica ou molecular entre duas superfícies em contato, promovida pela força de atração entre moléculas ou átomos de duas espécies diferentes, podendo ser obtida quimicamente, mecanicamente ou pela combinação de ambas (Van Noort, 2007; Sakagushi; Powers, 2012; Anusavice et al., 2013). Quando se objetiva unir adesivamente duas superfícies distintas, é imprescindível a existência de um agente de união que irá se interpor a estes dois substratos, mantendo-os em contato íntimo e estável através de uma interface de união (Van Noort, 2007; Sakagushi; Powers, 2012).

Existem fatores que podem influenciar diretamente a qualidade da união adesiva. Capacidade de molhamento, energia de superfície, rugosidade superficial e capacidade de adesão química são exemplos (Oh et al., 2002; Van Noort, 2007; Sakagushi; Powers, 2012; Anusavice et al., 2013; Noro et al., 2013; Abi-Rached et al., 2014; Ramakrishnaiah et al., 2016; El Gamal et al., 2017).

Características de molhabilidade refletem maior ou menor capacidade de líquidos se espalharem sobre superfícies sólidas. Aspectos da morfologia superficial do sólido e a tensão superficial do líquido têm influência direta no resultado de molhamento. A medida do ângulo interno formado pela intersecção entre o líquido e a superfície do sólido permite a avaliação da capacidade de molhamento da superfície e quantifica, pelo valor do ângulo de contato, a molhabilidade da superfície (Phoenix; Shen, 1995; Van Noort, 2007; Sakagushi; Powers, 2012; Anusavice et al., 2013; Noro et al., 2013; Husain et al., 2016).

Energia de superfície do material é caracterizada pela capacidade de átomos ou moléculas presentes na superfície (peça a ser cimentada) atraírem átomos ou moléculas que se aproximam da superfície (sistema adesivo/cimento resinoso). Materiais com elevada energia de superfície refletem maior capacidade de atração e interação interatômica ou intermolecular, com consequente maior propensão à reatividade superficial e favorecem a capacidade de molhamento (Ramakrishnaiah et al., 2016). Quando líquidos com baixa tensão superficial são depositados sobre superfícies com elevada energia de superfície, possivelmente os ângulos de contato medidos entre eles se apresentarão baixos, caracterizando a elevada molhabilidade da superfície (Van Noort, 2007; Anusavice et al., 2013). Modificar a energia de superfície de um substrato influirá diretamente sobre sua capacidade de molhamento

A rugosidade superficial imprime características morfológicas de irregularidade à superfície. Este fator aumenta a capacidade de molhamento da superfície e fornece ao agente adesivo/cimentante capacidade de interpenetração. Desta forma, a rugosidade da superfície está diretamente relacionada com retenção micromecânica, que também auxilia na qualidade da adesão. O agente de fixação penetra nas irregularidades da superfície rugosa e, após seu endurecimento (polimerização), essas projeções que penetraram e se solidificaram (microembricamentos mecânicos) garantem fixação e retenção mecânica à microestrutura do substrato (Ayad et al., 2012; Demir et al., 2012; Sakagushi; Powers, 2012; Abi-Rached et al., 2014; Ramakrishnaiah et al., 2016).

A capacidade de adesão química do agente adesivo ao substrato pode interferir na qualidade adesiva. Quando as moléculas do agente de união têm capacidade de interagir e reagir quimicamente com a superfície do substrato, há potencial para que se obtenha qualidade de união superior àquela exclusivamente micromecânica (Anusavice et al., 2013; Matinlinna et al., 2013; Druck et al., 2014; Ramakrishnaiah et al., 2016; Nagaoka et al., 2017).

Diante disso, para a união adesiva ideal é indispensável que haja elevada capacidade de molhabilidade e energia de superfície, com consequente maior espalhamento e interação do líquido depositado sobre a superfície sólida, preenchendo irregularidades e reagindo quimicamente com a superfície, culminando em adesão química associada à retenção micromecânica. Estas características vêm sendo abordadas frequentemente em diversos estudos como parâmetros de avaliação das modificações de superfície obtidas frente a diferentes métodos de tratamento, no intuito de estabelecer relação entre elas e a qualidade adesiva da zircônia aos materiais resinosos (Demir et al., 2012; Noro et al., 2013; Abi-Rached et al., 2014; Husain et al., 2016; Mohammadi-Bassir et al., 2017; Nagaoka et al., 2017).

Cerâmicas com alto conteúdo de sílica são denominadas ácido-sensíveis, condicionáveis pelo ácido hidrofúorídrico. Este ácido é capaz de promover a dissolução da matriz vítrea das cerâmicas, solubilizar sua superfície, formar microporosidades e expor sílica (Manso et al., 2011; Ayad et al., 2012; Venturini et al., 2015; Ramakrishnaiah et al., 2016). É comumente utilizado clinicamente em concentrações que variam de 5 a 10% por períodos de tempo entre 20 a 60 segundos (Manso et al., 2011). As microporosidades formadas funcionam como local de ancoragem, sendo preenchidas por cimento resinoso, proporcionando retenção micromecânica ao sistema de união (Ramakrishnaiah et al., 2016). A sílica exposta, antes dispersa na matriz vítrea da cerâmica, tem papel fundamental na união química, permitindo que interações químicas ocorram entre a superfície cerâmica e materiais resinosos. Para que esta união possa ser concretizada, faz-se necessário a aplicação de um agente silano sobre a sílica

exposta. Este, é um composto químico de moléculas bifuncionais que se unem por uma extremidade à sílica e pela outra à matriz orgânica das resinas através de ligações siloxanas cruzadas (Piascik et al., 2009; Thompson et al., 2011; Lung; Matinlinna, 2012; Matinlinna et al., 2013; Ramakrishnaiah et al., 2016). O silano compatibiliza a superfície da cerâmica à superfície do cimento resinoso, promovendo união química entre os substratos, permitindo que materiais hidrofóbicos (cimento resinoso) possam se unir a superfícies hidrofílicas (cerâmicas) (Piascik et al., 2009; Lung; Matinlinna, 2012; Lung et al., 2013; Matinlinna et al., 2013; Ramakrishnaiah et al., 2016). Porém, nestas concentrações e tempo, a literatura mostra que estes ácidos são ineficientes para condicionar cerâmicas com alto conteúdo cristalino, como a zircônia. A ausência de matriz vítrea e escassez de sílica na zircônia comprometem o processo de condicionamento ácido e silanização. O agente silano, componente com afinidade química por sílica, não encontra meios de estabelecer ligação molecular com estas cerâmicas. A aplicação de ácidos nestas concentrações (5-10%), aliada à silanização, não garante adesão satisfatória à zircônia, em função da ausência ou limitada presença de vidro (Zarone et al., 2006; Casucci et al., 2009; Gargari et al., 2010; Thompson et al., 2011; Komine et al., 2012; Reddy et al., 2014; Cho et al., 2017).

Tendo em vista a escassez de sílica na composição da zircônia e a elevada dureza do material após sua sinterização, pouco efetivos se tornam os tratamentos convencionais desenvolvidos para condicionamento de cerâmicas ácido-sensíveis, sendo necessário o desenvolvimento de métodos alternativos que favoreçam a união adesiva do material, uma vez que as qualidades da cimentação estão intimamente relacionadas com os métodos de condicionamento da superfície (Özcan; Bernasconi, 2015).

Diante disso, a adesão às restaurações de zircônia tem sido tópico de grande interesse nos últimos anos, uma vez que metodologias ideais para promover união adesiva estável e durável entre zircônia e materiais resinosos ainda não são bem definidas. É de suma importância que mecanismos de união aos sistemas à base de zircônia sejam melhorados, tendo em vista que a união adesiva satisfatória promoverá retenção, prevenirá microinfiltração e, em longo prazo, poderá aumentar a resistência à fratura e à fadiga em ambiente oral (Manso et al., 2011; Thompson et al., 2011; Stamatacos; Simon, 2013; Vanderlei et al., 2013; Bottino et al., 2014).

Diversos métodos de tratamento de superfície para o favorecimento da união adesiva à zircônia têm sido discutidos na literatura (Gargari et al., 2010; Inokoshi et al., 2014; Papia et al., 2014; Özcan; Bernasconi, 2015), dentre os quais, pela maior empregabilidade clínica, destacam-se métodos mecânicos (jateamento com partículas de óxido de alumínio), métodos químicos (aplicação de ácidos fortes, uso de *primers* para zircônia ou utilização de cimentos

resinosos contendo monômeros funcionais específicos) ou métodos mecânicos e químicos associados (jateamento com óxidos específicos modificados por sílica e silanização das partículas depositadas na superfície pelo jateamento).

A abrasão da superfície da zircônia com partículas de óxido de alumínio de granulações variando entre 50 a 125 μm é um tratamento proposto. Promove irregularidades na superfície aumentando sua rugosidade, com consequente aumento da área de contato, além de promover a limpeza superficial (Shahin; Kern, 2010; Garcia Fonseca et al., 2013; Özcan et al., 2013; Turp et al., 2013; Papia et al., 2014; Zandparsa et al., 2014). Estas modificações favorecem o molhamento da superfície pelos agentes de união, otimizando o imbricamento do material cimentante, promovendo retenção micromecânica.

Pesquisas têm sido desenvolvidas na perspectiva de utilização de ácidos em concentrações e tempos distintos para promover micromodificações na superfície da zircônia e favorecer o processo de adesão (Zarone et al., 2006; Xie et al., 2013; Menani et al., 2014; Sriamporn et al., 2014; Zandparsa et al., 2014; Lee et al., 2015; Cho et al., 2017). Menani et al., 2014, mostraram que o ácido fluorídrico 40% (HF 40%) aplicado por 210 segundos na superfície da Y-TZP foi capaz de aumentar significativamente a resistência adesiva à dentina bovina quando utilizado em associação ao cimento resinoso Panavia F. Ácidos com concentrações elevadas parecem ser capazes de condicionar a superfície de zircônia, promover microretenções e favorecer o processo de adesão.

A utilização de *primers* para zircônia tem resultado em valores de união satisfatórios (Lehmann; Kern, 2009; Özcan; Bernasconi, 2015; Nagaoka et al., 2017; Negreiros et al., 2017). Estes podem ser aplicados sobre a superfície ou estarem presentes em cimentos resinosos (Özcan; Bernasconi, 2015). *Primers* ou cimentos resinosos contendo monômero 10-MDP (10-metacrilóiloxidecil di-hidrogenofosfato), molécula orgânica bifuncional, em que uma de suas extremidades se une-se aos óxidos metálicos que compõem a zircônia, e a outra apresenta grupamentos que se copolimerizam com a matriz resinosa dos cimentos, têm apresentado boa capacidade de ligação a estruturas de zircônia (Cavalcanti et al., 2009; Lehmann; Kern, 2009; de Souza et al., 2010; Yun et al., 2010; Dias de Souza et al., 2011; Miragaya et al., 2011; Keul et al., 2013; Menani et al., 2014; Shin et al., 2014; Özcan; Bernasconi, 2015; Nagaoka et al., 2017; Negreiros et al., 2017). A aplicação do *primer* é um procedimento prático e simples para a melhoria da resistência de união da zircônia ao cimento resinoso.

O revestimento superficial triboquímico, também descrito na literatura como método de silicatização, é uma modalidade de tratamento que conjuga a abrasão mecânica da superfície (a partir do seu jateamento com partículas de óxido de alumínio modificadas por sílica) à

funcionalização química (a partir da silanização de partículas de sílica impregnadas na superfície pelo jateamento). O impacto das partículas do pó sobre a superfície da zircônia, imprimido pela pressão de jateamento, gera energia, promovendo irregularidades superficiais e elevando a temperatura a nível local. A excitação dos átomos e moléculas da superfície da zircônia permite que a sílica impregnada nas irregularidades formadas pelo jateamento se funda à superfície. Assim, a zircônia passa a apresentar sílica em sua camada superficial, permitindo que ligações químicas ocorram entre a superfície e o cimento resinoso por intermédio de agentes silanizadores (silano), que promovem a compatibilização da superfície inorgânica (sílica impregnada) à orgânica (cimento resinoso) (Özcan et al., 2013; Baldissara et al., 2013; Bottino et al., 2014; Chintapalli et al., 2014; Druck et al., 2014; Erdem et al., 2014; Inokoshi et al., 2014; Papia et al., 2014; Iwasaki et al., 2016).

Esforços têm sido dispendidos no intuito de modificar as propriedades da superfície da zircônia, mecânica ou quimicamente, para, então, favorecer o processo de adesão. Porém, apesar de resultados promissores de resistência de união serem relatados com diferentes metodologias, pesquisas têm sugerido a possibilidade de tratamentos desenvolvidos a partir de jateamentos, sejam eles com óxido de alumínio ou óxido de alumínio modificado por sílica, ocasionarem microfraturas na superfície da zircônia. Estas, podem funcionar como áreas de concentração de tensões, com potencial de propagação de falha, reduzindo o desempenho das restaurações e sua resistência funcional, aumentando a degradação desta ao longo do tempo, podendo culminar em falhas catastróficas prematuras (Zhang et al., 2004; Attia et al., 2011; Turp et al., 2013). Outros afirmam que o jateamento é inofensivo à estrutura da zircônia e que pode, ainda, aumentar sua resistência à flexão pela indução de transformações na zircônia de sua fase tetragonal para monoclínica, criando camadas compressivas sobre a superfície do material decorrentes da expansão volumétrica que acompanha a transformação de fases $t \rightarrow m$, com potencial de inibir a propagação de trincas e favorecer sua resistência (Kosmac et al., 1999; Curtis et al., 2006; Song et al., 2013; Chintapalli et al., 2014; Amaral et al., 2016). Da mesma forma, a utilização de tratamentos ácidos tem potencial de modificar a superfície da zircônia em busca do favorecimento à adesão, mas há indícios de que o ataque ácido também é capaz de gerar estresse na superfície do material e induzir a transformação de fases $t \rightarrow m$, com todas as implicações deste evento, podendo ter suas propriedades mecânicas prejudicadas (Zarone et al., 2006; Sriamporn et al., 2014).

Resultados promissores de qualidade adesiva têm sido relatados com a utilização de *primers* específicos, principalmente aqueles contendo monômero 10-MDP em sua composição. Há indícios de que esta molécula é capaz de se ligar fortemente à zircônia (Nagaoka et al.,

2017). Em contrapartida, pesquisas apresentaram resultados de união adesiva da zircônia tratada com *primers* semelhantes aos encontrados para zircônias sem tratamento, sugerindo que a aplicação destes compostos não é eficiente (Sanohkan et al., 2013). Esta união química entre moléculas de MDP e a superfície da zircônia parece estar suscetível à ação hidrolítica quando em meios com umidade elevada, tais como são encontrados em testes de ciclagem termomecânica ou mesmo na cavidade bucal, mostrando-se instável nestas condições. Esta interface de união é passível de sofrer hidrólise, responsável pela degradação da integridade da ligação entre zircônia e materiais resinosos (Chen et al., 2017).

Apesar das inúmeras investigações referentes a tratamentos de superfície em zircônia, pouco se sabe, no entanto, a respeito das implicações das modificações superficiais sobre pilares de implantes e coroas protéticas confeccionadas a partir deste material frente à fadiga mecânica, tendo em vista a vasta quantidade de pesquisas desenvolvidas utilizando metodologias que aplicam testes de cisalhamento e microcisalhamento para avaliação da qualidade adesiva, sobre corpos de prova que nada se assemelham às estruturas utilizadas na cavidade bucal (Kim et al., 2014). Métodos de tratamento não-destrutivos, que não gerem prejuízos à biomecânica do sistema protético, com objetivo de produzir união adesiva estável e duradoura são desejáveis em tais casos, para que se possa almejar previsibilidade e longevidade clínica.

Cimentos resinosos têm apresentado união adesiva eficiente às cerâmicas por apresentarem fluidez satisfatória, capacidade de molhamento e interação química entre superfície cerâmica silanizada, cimento resinoso e sistemas adesivos (Manso et al., 2011; Lee et al., 2017). A alteração da topografia de superfície pelos mais distintos métodos de tratamento resulta em modificações na área total de superfície e nas suas características físico-químicas, que vão ter relação direta com a capacidade de molhamento dos sistemas adesivos e cimentos resinosos (Oh et al., 2002; Aksoy et al., 2006; Gargari et al., 2010; Papia et al., 2014; Noro et al., 2013; Husain et al., 2016). Considerando as vantagens e desvantagens dos métodos de tratamento superficiais, é essencial oferecer ao clínico procedimentos simples, de baixo custo e rápidos para cimentação das restaurações com alto conteúdo cristalino. Neste contexto, a utilização de cimentos resinosos de cura dual, que têm em sua composição monômeros funcionais tais como MDP, têm grande potencial. Estes cimentos têm apresentado boa capacidade de ligação a estruturas de zircônia (Özcan et al., 2008; de Souza et al., 2010; Miragaya et al., 2011; Sasse; Kern, 2013; Menani et al., 2014; Shin et al., 2014).

Em pesquisa odontológica, é de grande valia submeter corpos de prova a esforços, tendo em vista que quando em boca, os materiais estarão em constante função sempre que forem exigidos. Testes que conjugam esforços mecânicos e térmicos associados ao meio aquoso têm

demonstrado potencial satisfatório para representar as condições de fadiga presentes na cavidade bucal (Bonfante; Coelho, 2016; Koenig et al., 2016; Elshiyab et al., 2017). Estes métodos são de suma importância nas análises da resistência adesiva, estabilidade de união e longevidade de sistemas protéticos, podendo, a partir deles, serem extraídos dados de sobrevivência que serão preditivos do que poderá ocorrer quando estes sistemas forem exigidos constantemente frente aos desafios do meio bucal (Amaral et al., 2014; Bonfante; Coelho, 2016; Koenig et al., 2016; Elshiyab et al., 2017). Desta forma, submeter estruturas em zircônia unidas através de cimento resinoso à ciclagem termomecânica nos trará resultados sugestivos daquilo que realmente pode acontecer em boca (Özcan et al., 2008; Lehmann; Kern, 2009; Shahin; Kern, 2010; Demir et al., 2012; Amaral et al., 2014; Bottino et al., 2014; da Silva et al., 2014; Karimipour-Saryazdi et al., 2014; Oba et al., 2014; Koenig et al., 2016; Elshiyab et al., 2017).

Proposição

2 PROPOSIÇÃO

2.1 Objetivo geral

- Analisar e comparar a efetividade de diferentes métodos de tratamento na modificação superficial e adesão de blocos de zircônia obtidos por meio de CAD/CAM, unidos com cimento resinoso, caracterizando as interfaces e superfícies dos materiais frente aos diferentes tratamentos propostos. E ainda, avaliar a estabilidade de união após ciclagem termomecânica entre coroas *metal free* com *copings* em zircônia ou coroas monolíticas em zircônia e pilares personalizados do mesmo material, obtidos também pelo processo CAD/CAM, submetidos a tratamentos de superfície, e a influência dos tratamentos na sobrevida dos sistemas protéticos após fadiga termomecânica acelerada.

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 1ª Fase

- Caracterizar a superfície da zircônia em corpos de prova em formato de discos submetidos a diferentes tratamentos através de medidas de molhabilidade e energia superficial, microscopia eletrônica de varredura, rugosidade superficial, difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier;
- Caracterizar a rigidez da zircônia em corpos de prova em formato de barra submetidos a diferentes tratamentos pelo módulo de elasticidade dinâmico.

2.2.2 2ª Fase

- Avaliar a resistência adesiva de cilindros de zircônia cimentados sobre discos do mesmo material após tratamentos de superfície por meio de teste de cisalhamento;
- Analisar os padrões de falha verificados após teste de cisalhamento.

2.2.3 3ª Fase

- Avaliar o comportamento mecânico, por meio de fadiga termomecânica acelerada e probabilidade de sobrevida, de conjuntos análogo-pilar-coroa, sendo os pilares e coroas/*copings* obtidos por sistema CAD/CAM e os pilares submetidos aos mesmos tratamentos dos discos;

- Avaliar a estabilidade da união adesiva, a partir de teste de resistência à tração, após ciclagem termomecânica, de conjuntos análogo-pilar-coroa, sendo os pilares e coroas/*copings* obtidos por sistema CAD/CAM e os pilares submetidos a tratamentos de superfície à semelhança dos discos;
- Analisar os padrões de falhas encontrados após os ensaios de fadiga para os conjuntos análogo-pilar-coroa;

A 1ª hipótese testada é a de que os diferentes tratamentos superficiais propostos alteram de maneira significativa a superfície da zircônia quando comparados à silicatização (controle), afetando suas diferentes propriedades e a adesão ao cimento resinoso. A 2ª hipótese testada é de que estes tratamentos superficiais interferem na estabilidade de união coroa-pilar e na resistência de pilares e coroas de zircônia submetidos a testes de ciclagem termomecânica e fadiga termomecânica acelerada, respectivamente.

Materiais e Métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram planejadas duas etapas de execução para o projeto. A primeira, foi executada em corpos de prova com formatos de disco, cilindro e barra (Figura 1).

Figura 1. Formatos e dimensões esquemáticas dos corpos de prova obtidos para execução da primeira etapa do projeto.

Todos os corpos de prova foram obtidos a partir de blocos de zircônia (InCoris ZI, Sirona Dental, Bensheim, Alemanha), óxido de zircônio estabilizado por ítria, pré-sinterizado, altamente estável, com temperatura de sinterização de 1450°C (Figura 2).

Figura 2. A: Embalagem comercial dos blocos de zircônia InCoris ZI. B: Bloco de óxido de zircônio estabilizado por ítria InCoris ZI (tamanho maxi L, cor F2).

Discos e cilindros foram obtidos via processamento CAD/CAM, utilizando o Sistema Cerec inLab (Sirona Dental). O escaneamento das matrizes para obtenção dos corpos de prova foi realizado no escâner de bancada inEos X5 (Sirona Dental). O projeto virtual CAD foi desenvolvido no *software* inLab 4.0 e a usinagem das peças realizada na fresadora Cerec inLab MC XL (Sirona Dental) (Figura 3).

Figura 3. Fresadora CAD/CAM Cerec InLab MCXL

Barras em óxido de zircônio foram obtidas a partir da secção, em cortadeira de precisão (Isomet 1.000 Precision Saw, Buehler, Lake Bluff, IL, EUA), de blocos de zircônia InCoris ZI (Sirona Dental) obtidos comercialmente, calculando previamente as porcentagens de contração do material após sinterização (Figura 4).

Figura 4. Cortadeira de pre-cisão Isomet 1000 Precision Saw

Todos os corpos de prova em zircônia foram sinterizados no forno inFire HTC Speed (Sirona Dental), seguindo as recomendações preconizadas pelo fabricante (Figura 5). Foi selecionado o programa de sinterização convencional (Sirona InCoris TZI/ZI Classic), já programado pelo fabricante.

Figura 5. Forno para sinterização de zircônia InFire HTC Speed

A segunda etapa desenvolvida sobre pilares e coroas em zircônia contempla ensaios mecânicos. As etapas, segmentadas em 3 fases distintas:

- 1ª fase: Caracterização da zircônia diante dos diferentes tratamentos propostos

A superfície dos discos foi analisada visando a caracterização da zircônia diante dos diferentes tratamentos de superfície aos quais foram submetidas. Corpos de prova em formato de barra foram avaliados quanto a possíveis variações de módulo de elasticidade dinâmico;

- 2ª fase: Avaliação da resistência adesiva

Cilindros de zircônia foram utilizados para execução de testes de cisalhamento e avaliação da resistência adesiva da zircônia ao cimento resinoso, classificando os padrões de falha de cimentação encontrados;

- 3ª fase: Ensaios de simulação

Desenvolvidos sobre pilares e coroas, os corpos de prova foram submetidos a ciclagem termomecânica e fadiga termomecânica acelerada para avaliação da qualidade e estabilidade da união adesiva entre coroas e pilares e a sobrevida do sistema protético, respectivamente.

3.1 Obtenção dos corpos de prova via CAD/CAM – Discos e cilindros

Para caracterização da zircônia diante dos diferentes tratamentos propostos, 35 discos ($n=5$) de ZrO_2 com 12mm de diâmetro e 2mm de espessura foram confeccionados por meio de sistema CAD/CAM, os quais passaram por análise em microscopia confocal por varredura a laser (MCVL) em 3 momentos distintos: pré-sinterização, pós sinterização e após receberem os tratamentos de superfície sugeridos. Na sequência, sobre cada disco tratado foram cimentados dois cilindros do mesmo material, sem qualquer tratamento, para avaliação da qualidade adesiva proporcionada pelos diferentes tratamentos desenvolvidos, em detrimento da superfície não-tratada do cilindro.

Foram obtidos ainda outros 45 discos, sobre os quais foram desenvolvidas análises de molhabilidade e energia livre de superfície (líquidos utilizados para avaliações de energia de superfície inviabilizam as amostras para outras avaliações); 16 discos para análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) [incluindo experimentos piloto para definição dos tratamentos ideais a serem desenvolvidos e 1 disco sem tratamento (branco – controle), que serviu de parâmetro comparativo entre as modificações de superfície detectadas em MEV]. Após a definição dos tratamentos ideais por estudo piloto, 6 discos (1 disco por grupo) foram submetidos a análises por espectroscopia infravermelha transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X (DRX). As análises de molhabilidade e energia livre de superfície foram realizadas em triplicata ($n=3$). A distribuição dos corpos de prova e os momentos de análise são ilustrados em fluxograma a seguir (Figura 16).

Cilindros com 3,3 mm de diâmetro e 7 mm de comprimento foram obtidos no total de 70, a serem cimentados dois a dois sobre a superfície de cada um dos 35 discos tratados, para ensaio de resistência adesiva.

Para a obtenção de um projeto virtual a partir do qual fosse possível a fresagem dos corpos de prova, foi necessária a utilização de um modelo em gesso, representativo de uma arcada dentária com todos os dentes íntegros. Neste modelo foram removidos um incisivo central superior e um molar superior, de modo que obtivéssemos preparos dentais planos com término definido (Figura 6). A região do incisivo central foi selecionada para o desenvolvimento do projeto virtual do cilindro e a região do molar para obtenção do disco.

Figura 6. Preparo dental plano com termos definidos realizado em região de molar superior - elemento 26.

Desta forma, os termos de preparo confeccionados necessitaram apresentar as mesmas dimensões de diâmetro desejadas para os corpos de prova em questão (3,3 mm para cilindros e 12 mm para discos). Os preparos finalizados bem como os dentes adjacentes foram, então, digitalizados em escâner inEos X5 (Sirona Dental) (Figura 7).

Figura 7: Digitalização de modelo em gesso com preparo definido na região do elemento 26 nas dimensões pré-determinadas e delimitação dos limites do preparo.

Sobre as regiões preparadas no modelo em gesso foram posicionados corpos de prova mestres (incisivo central – cilindro; molar – disco), obtidos previamente nas mesmas dimensões que se desejava obter para os discos e cilindros (12 x 2 mm, 7 x 3,3 mm, respectivamente) (Figura 8).

Figura 8. **A:** Corpos de prova mestres em formatos de disco e cilindros obtidos em gesso nas dimensões desejadas; **B:** disco mestre posicionado sobre preparo em modelo de gesso em região de molar superior.

Procedeu-se novamente ao escaneamento, agora dos corpos de prova mestres em posição, com consequente sobreposição automática das digitalizações obtidas (Figura 9). O *software* utiliza referências de posicionamento a partir dos dentes adjacentes aos preparos para que a sobreposição de imagens seja exata, originando um projeto virtual CAD nas formas e tamanhos estabelecidos previamente. Desta forma, foi possível mostrar ao *software* qual era a situação inicial (preparo em modelo) e quais as características finais que se desejava obter pela usinagem dos corpos de prova (corpos de prova mestres) (Figura 9).

Figura 9. **A:** Digitalização de corpo de prova mestre em formato de disco; **B:** Sobreposição da imagem virtual do disco à imagem do preparo; **C:** Obtenção da imagem virtual do disco em seu formato e dimensões pré-determinados.

A sequência de desenvolvimento do projeto virtual foi seguida de acordo com as etapas do *software* (CAD) com posterior envio para fresagem dos discos e cilindros (CAM) em fresadora Cerec InLab MC XL (Sirona Dental) (Figura 10). Foram utilizados blocos de zircônia InCoris ZI (Sirona Dental), tamanho Maxi L (85 x 40 x 22 mm).

Figura 10. A: Discos e cilindros modelados virtualmente e dispostos no interior do bloco de zircônia InCoris ZI Maxi L – obtenção de 10 discos e 5 cilindros por bloco; B: Cilindros modelados virtualmente e dispostos no interior do bloco de zircônia InCoris ZI Maxi L – obtenção de 52 cilindros por bloco.

Após o término das usinagens, os corpos de prova receberam acabamento com borrachas abrasivas em baixa rotação, específicas para finalização de peças em zircônia pré-sinterizada (EVE Ernst Vetter GmbH, Pforzheim, Alemanha) (Figura 11). As superfícies dos discos e cilindros que foram utilizadas para cimentação não receberam acabamento, uma vez que foi definida a padronização das características superficiais destas áreas exatamente como são após usinagem em sistema CAD/CAM.

Figura 11. A: Cilindros obtidos após fresagem; B: Discos e cilindros obtidos após fresagem; C: discos obtidos após acabamento; D: Cilindros obtidos após acabamento.

Os corpos de prova finalizados foram posicionados sobre o suporte de sinterização e levados ao forno, submetidos ao processo de sinterização clássica do forno InFire HTC Speed (Sirona Dental) (Figura 12).

Figura 12. A: Discos posicionados em base refratária submetidos a processo de sinterização; B: Discos sinterizados posicionados em base refratária; C: Cilindros sinterizados posicionados em base refratária.

3.2 Obtenção dos corpos de prova via secção em cortadeira de precisão – Barras

Para caracterizar a zircônia frente à variação de seu módulo de elasticidade dinâmico diante dos diferentes tratamentos propostos, 21 barras ($n=3$) de ZrO_2 com 25mm de comprimento, 5mm de largura e 2mm de espessura foram confeccionados por meio da secção em cortadeira de precisão de blocos de zircônia InCoris Zi Maxi L (Sirona Dental). Após finalizados, os corpos de prova em formato de barra foram distribuídos, assim como os discos, em 7 grupos distintos, sendo submetidos a análise de módulo de elasticidade dinâmico em 3 momentos distintos: pré-sinterização, pós sinterização e após receberem os tratamentos de superfície sugeridos. A distribuição dos corpos de prova e os momentos de análise são ilustrados em fluxograma a seguir (Figura 24).

Definida a porcentagem de contração de sinterização da zircônia em 20%, foram calculadas as dimensões nas quais as barras deveriam ser cortadas para que obtivessem, após sinterização, comprimento de 25mm, largura de 5mm e espessura de 2mm. Sendo assim, as barras foram seccionadas 20% maiores do que o tamanho final desejado (31,25 x 6,25 x 2,5mm).

Blocos de zircônia InCoris ZI Maxi L (Sirona Dental) foram posicionados em cortadeira de precisão, de modo que fatias de 2,5mm de espessura foram obtidas (Figura 13).

Figura 13. A: Bloco de zircônia InCoris ZI posicionado em cortadeira de precisão; B: Fatia com 2,5mm de espessura obtida após secção.

Estas fatias foram novamente posicionadas em cortadeira de precisão para que agora fossem seccionadas a cada 6,25mm, sendo obtidas barras com 40mm de comprimento, 6,25mm de largura e 2,5mm de espessura. O comprimento das barras foi ajustado até a obtenção dos 31,25mm requeridos com discos diamantados em baixa rotação.

Obtidas as 21 barras pré-sinterizadas nas dimensões desejadas, estas receberam acabamento de suas superfícies com lixas d'água de grana 400, 600 e 1200, tendo suas dimensões conferidas com paquímetro digital com precisão de 0,01mm (Figura 14).

Figura 14. Barras em zircônia pré-sinterizadas obtidas com dimensões acrescidas de 20% do tamanho final desejado

Os corpos de prova finalizados foram distribuídos aleatoriamente aos grupos experimentais, tendo sido medidos seus módulos de elasticidade dinâmico. Na sequência, as barras foram posicionadas sobre o suporte de sinterização e levadas ao forno, sendo submetidas ao processo de sinterização clássico do forno InFire HTC Speed (Sirona Dental), findando prontas para receberem os respectivos tratamentos de superfície (Figura 15).

Figura 15. **A:** Barras em zircônia posicionadas em base para sinterização; **B:** Barras em zircônia levadas à sinterização em forno InFire HTC Speed; **C:** Barras sinterizadas prontas para receberem tratamentos de superfície.

3.3 1ª Fase – Caracterização da zircônia tratada

As amostras (discos e barras) foram divididas em sete grupos tendo suas superfícies modificadas de acordo com os seguintes tratamentos:

G1- após a sinterização, a superfície das amostras foi submetida ao tratamento conhecido como silicatização, em que a superfície é jateada com partículas de Al_2O_3 110 μm e posteriormente com o óxido de alumínio modificado por sílica 110 μm (Rocatec Plus, 3M ESPE, Seefeld, Alemanha), perpendicularmente à superfície da amostra, à distância de 20mm, durante 15s, sob a pressão de 3bar (Controle). Agente silano foi aplicado sobre a superfície tratada previamente à cimentação (discos);

G2- as amostras foram sinterizadas, tendo suas superfícies tratadas com ácido hidrófluorídrico 40% durante 210s, posteriormente lavadas com água por 30s e secas com jatos de ar;

G3- as amostras foram sinterizadas, tendo suas superfícies tratadas com ácido hidrófluorídrico 40% durante 210s, posteriormente lavadas com água por 30s e secas com jatos de ar. Em seguida, as amostras foram submetidas ao processo de silicatização (Rocatec Plus, 3M ESPE), conforme descrito para G1. Agente silano foi aplicado sobre a superfície tratada previamente à cimentação (discos);

G4- as amostras foram sinterizadas e posteriormente tiveram suas superfícies modificadas com filme obtido via processo sol-gel contendo nanopartículas de ZrO_2 ;

G5- as amostras foram sinterizadas e posteriormente tiveram suas superfícies modificadas com filme obtido via processo sol-gel contendo nanopartículas de SiO_2 . Agente silano foi aplicado sobre a superfície tratada previamente à cimentação (discos);

G6- as amostras foram sinterizadas e posteriormente tiveram sua superfície modificada com filme obtido via processo sol-gel contendo nanopartículas de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, na proporção de 50% para cada uma delas;

G7- as amostras foram sinterizadas e posteriormente tiveram sua superfície modificada com filme obtido via processo sol-gel contendo nanopartículas de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, na proporção de 50% para cada uma delas. Agente silano foi aplicado sobre a superfície tratada previamente à cimentação (discos).

Para que fosse possível identificar os efeitos das modificações superficiais sobre os discos, foi obtido um corpo de prova sem tratamento (branco - controle). Este corpo de prova serviu como parâmetro inicial de comparação para as análises em MEV. Avaliações de molhabilidade e energia de superfície foram realizadas nos grupos 1, 2, 3, 4, 5 e 6, previamente à aplicação de agente silano, tendo em vista as características e benefícios imprimidos às superfícies cerâmicas pela silanização. Para a avaliação da adesão, os testes de cisalhamento foram realizados nos grupos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, após os respectivos tratamentos de superfície propostos.

3.3.1. Caracterização da zircônia em corpos de prova em formato de discos

Os tratamentos de superfície propostos bem como as análises desenvolvidas para caracterização da zircônia em corpos de prova em formato de disco são esquematizados no fluxograma a seguir (Figura 16):

* Microscopia confocal a laser
 * Molhabilidade, energia de superfície, FTIR, XRD, MEV
 * Cisalhamento

Figura 16. Tratamentos de superfície propostos e identificação das etapas em que as amostras em formato de disco foram analisadas.

Grupos G1 e G3 receberam jateamento em aparelho específico (Basic Classic, Reinfert, Hilzingen, Alemanha). Para que a distância de jateamento fosse padronizada para todos os corpos de prova, foi utilizado aparato para posicionamento das amostras e suporte do bico de jateamento. Neste aparato foi posicionado dispositivo de suporte para os corpos de prova, confeccionado com auxílio de delineador, de modo que as amostras se mantivessem fixas durante todo o período de jateamento (Figura 17).

Figura 17. A: Disco posicionado ao centro do delineador; B: Anel de PVC preenchido com massa densa de silicone de condensação; C: Aparato para jateamento com dispositivo de fixação dos corpos de prova posicionado.

O anteparo de suporte do jato prende o bico de jateamento de modo que este possa ser movimentado apenas no sentido vertical. O tempo de jateamento foi de 15 segundos, a distância padronizada em 20mm e pressão de 3bar. Todo o conjunto foi inserido na caixa de jateamento do aparelho (Figura 18).

Figura 18. Aparato para suporte dos corpos de prova e bico de jateamento para padronização dos tratamentos de superfície.

G1, que recebeu tratamento superficial com Rocatec Plus (3M ESPE) foi inicialmente jateado com partículas de óxido de alumínio 110 μ m, seguido de jateamento com óxido de alumínio modificado por sílica 110 μ m. G3 foi tratado com Rocatec Plus após ser imergido em ácido fluorídrico 40%.

Grupos G2 e G3 receberam ataque com ácido fluorídrico 40% por 210 segundos. Os corpos de prova foram imersos no ácido e após o período de tratamento lavados com jato de água durante 30 segundos seguido de secagem com jatos de ar. Os tratamentos ácidos foram desenvolvidos em capela com exaustão para aspiração de vapores de gases. Equipamentos de

proteção individual específicos para manipulação do produto foram utilizados, objetivando a manutenção da integridade física do operador (Figura 19).

Figura 19. A: Corpo de prova posicionado no interior de capela com exaustão durante ataque com ácido fluorídrico 40%; **B:** disco imerso ao ácido fluorídrico 40% em recipiente de polietileno denso inerte ao ataque ácido

Grupos G4, G5, G6 e G7 receberam tratamento superficial pela deposição de nanofilmes de óxido de zircônio, óxido de silício, óxido de zircônio e óxido de silício na proporção de 50% para cada e óxido de zircônio e óxido de silício na mesma proporção seguido de silanização, respectivamente.

3.3.1.1 Preparo das soluções de Zircônia e Sílica

As dispersões coloidais contendo nanopartículas de zircônia foram preparadas a partir da hidrólise do precursor óxi-cloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ - Sigma/Aldrich 99%). Para isto, o sal foi inicialmente dissolvido em etanol e mantido sob aquecimento a 60°C por 1 hora. O tamanho médio das partículas obtidas foi 50nm, determinado a partir do máximo pico de distribuição por número, obtido por medidas de espalhamento dinâmico de luz (NanoSize Malvern, $\lambda = 580\text{nm}$).

As dispersões coloidais de sílica foram preparadas a partir do precursor TEOS, solução etanólica de tetraetilortosilicato ($\text{TEOS} - \text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3\text{O})_4$ /Sigma-Aldrich 99%), contendo água e ácido clorídrico como catalisador da hidrólise.

Para preparo das dispersões coloidais mistas de $\text{ZrO}_2\text{:SiO}_2$ com razão molar Zr:Si 1:1, foi realizado gotejamento da dispersão alcóolica contendo as nanopartículas de zircônia à solução etanólica de tetraetilortosilicato. A proporção $\text{TEOS:HCl:Etanol:H}_2\text{O}$ foi de 1:0,01:37,9:2. A mistura foi mantida por 1 h a 65°C , estando prontas para serem utilizadas no

preparo dos recobrimentos após período de 16 horas em temperatura ambiente. O tamanho das partículas mistas, determinado também por espalhamento dinâmico de luz foi de 100nm.

Para a definição da quantidade de camadas ideal a ser depositada sobre as superfícies, foram preparados filmes contendo 1, 5, 10 e 20 camadas de cada solução precursora ($n=3$). Análises de ângulo de contato (molhabilidade) e energia de superfície foram realizadas, bem como a análise qualitativa em MEV da superfície dos copos de prova ($n=1$) para cada quantidade de camadas. Sendo assim, dos 61 discos obtidos, 36 foram utilizados para avaliações de molhabilidade e energia de superfície (3 para cada quantidade de camadas pré-estabelecida), 12 para MEV (1 para cada quantidade de camadas pré-estabelecida) e 1 branco – controle, sem tratamento (MEV), em um estudo piloto preliminar. Os 12 corpos de prova restantes foram distribuídos entre os grupos 1, 2 e 3 para serem desenvolvidas as mesmas análises após os respectivos tratamentos.

Os discos de zircônia foram recobertos com nanopartículas, oriundas das soluções preparadas, com auxílio de sistema *dip-coater*. Para isto, foram mantidos em imersão por 5 minutos e calcinados a 900°C por 1 minuto, antes da deposição das camadas subsequentes (Figura 20).

Figura 20. A: Sistema *dip-coater* utilizado para deposição das nanopartículas na superfície dos discos; B: Disco sendo imergido em solução de nanopartículas; C: Forno utilizado para calcinação das camadas de nanofilme depositados.

Para a deposição das camadas, cada disco foi imergido nas respectivas soluções por períodos de 5 minutos, seguido de calcinação por 1 minuto. O tempo de resfriamento dos corpos de prova após cada calcinação foi de 5 minutos.

Desta forma, foram determinadas a quantidade de camadas ideal a ser depositada sobre as superfícies de acordo com variação do ângulo de contato (aumento da molhabilidade), variação da energia livre de superfície (aumento da energia livre) e verificação qualitativa da

superfície em MEV. Análises estatísticas foram desenvolvidas sobre os dados extraídos, definindo como ideal a quantidade de 5 camadas de nanofilme para os grupos 5, 6 e 7, e 10 camadas para o grupo 4.

A silanização, realizada após os tratamentos de superfície em G1, G3, G5 e G7, previamente à cimentação, foi desenvolvida aplicando-se RelyX Ceramic Primer (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) sobre a superfície dos corpos de prova com um pincel macio, aguardando período de 60 segundos para secagem com jatos de ar.

Em G1 os corpos de prova foram analisados quanto à molhabilidade, energia de superfície, DRX, FTIR e MEV após silicatização. Em G2, as análises foram desenvolvidas após aplicação de ácido fluorídrico 40%; G3 passou por análise após silicatização; G4 foi analisado após deposição das diferentes quantidades de camada de nanofilme de óxido de zircônio; G5, após deposição das diferentes camadas de nanofilme de óxido de silício e G6, após deposição das diferentes camadas de filme misto. G7 se difere de G6 apenas pela silanização após tratamento de superfície (nanofilme de óxido de zircônio e óxido de silício 50% para cada, seguido de silanização). Após a definição da quantidade ideal de camadas, os corpos de prova designados para avaliação em MCVL e teste de cisalhamento tiveram suas modificações de superfície desenvolvidas nestas quantidades pré-estabelecidas.

3.3.1.2 Análise de Molhabilidade e Energia Superficial

Neste projeto, hidrofiliidade e energia superficial das amostras de zircônia modificadas foram avaliadas por meio de medidas de ângulo de contato estático e dinâmico, utilizando equipamento OCA-20 Dataphysics (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Alemanha) (Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Colóides - FFCLRP-USP) (Figura 21).

Figura 21. Equipamento OCA-20 Dataphysics para avaliação da molhabilidade e energia de superfície dos discos em zircônia nas diferentes condições experimentais.

As amostras submetidas aos tratamentos de superfície correspondentes foram analisadas em relação às suas propriedades superficiais por meio de estudos de molhabilidade (ângulo de contato - θ) e variações de energia superficial (γ_s). Para isto, os ângulos de contato formados por uma gota de água depositada sobre a superfície das amostras foram determinados com o auxílio de um goniômetro (OCA-20 Dataphysics). Este equipamento consiste de uma câmera CCD que coleta imagens de uma gota de diferentes líquidos depositada sobre a superfície de interesse (Figura 22).

Figura 22. **A:** Câmera CCD lateral e dispositivo dispensador da gota; **B:** Gota depositada sobre a superfície do disco.

Essas imagens são tratadas por um *software* que automaticamente extrai a tangente e o ângulo formado entre a gota e a superfície (Figura 23), em intervalos de tempo pré-determinados. As tensões superficiais dos líquidos, tal como suas componentes dispersivas e polares, utilizadas para os cálculos são encontradas no banco de dados deste *software*.

Figura 23: Ângulo de contato (θ_c) formado entre a superfície sólida e as correspondentes componentes resultantes das interações na interface sólido-líquido (γ_{SL}), líquido-ar (γ_{LG}) e sólido-ar (γ_{SG}), esta última correspondente à energia superficial do sólido (γ_s).

A γ_s foi determinada a partir dos θ obtidos com três líquidos testes (água Milli-Q, diiodometano - Sigma-Aldrich 99% e formamida - J.T. Baker 99%), utilizando a equação de Owens-Wendt-Kaelble (Owens et al., 1969), que divide a γ_s em componentes que representam diferentes interações entre o sólido e o líquido, no caso, componentes dispersivas (γ_s^d) e polares (γ_s^p) da energia superficial total: $\gamma_L(1 + \cos\theta) = (\gamma_L^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_L^p \gamma_s^p)^{1/2}$.

Para cada líquido com γ_L e suas componentes dispersivas e polares conhecidas, mede-se o ângulo de contato entre o mesmo e a amostra. A γ_s é dada pela soma de suas componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d). Portanto, a partir de líquidos com diferentes polaridades, é possível resolver algebricamente um sistema de equações e encontrar o valor de γ_s .

As análises de molhabilidade e energia superficial foram realizadas em triplicata ($n=3$) em discos pós-tratamento. Estes dados nos permitiram identificar se houve variação da molhabilidade e da energia de superfície a depender dos tratamentos de superfície aplicados. Para os grupos G1, G2 e G3, respectivamente, após silicatização, após ataque ácido e após ataque ácido seguido de silicatização. Em G4, G5 e G6, após recobrimento com nanofilme de ZrO_2 , após recobrimento com nanofilme de SiO_2 , após recobrimento com nanofilme de $ZrO_2 + SiO_2$ 50%, respectivamente. As análises de molhabilidade e energia de superfície para os grupos G4, G5 e G6 foram realizadas ao passo em que eram submetidos à sondagem da quantidade de camadas de nanofilme ideal a ser depositada sobre cada superfície.

3.3.1.3 Análise estatística – Estudo piloto

Inicialmente foi realizada análise exploratória de dados através de medidas de posição central e de dispersão. Análise de variância foi utilizada para verificar o efeito dos grupos em relação a molhabilidade. As comparações múltiplas foram realizadas através de contrastes ortogonais. Essa análise foi implementada na PROC GLM do programa SAS versão 9.3. Estas mesmas análises foram desenvolvidas para verificar o efeito dos grupos em relação à energia de superfície, sendo as comparações múltiplas também analisadas através de contrastes ortogonais.

3.3.1.4 Análise estatística – Molhabilidade e Energia de superfície

Da mesma forma que para as comparações no estudo piloto, tendo as camadas de recobrimento ideais sido definidas no piloto, foi realizada análise exploratória de dados através de medidas de posição central e de dispersão. As comparações entre todos os grupos avaliados e sua significância foram desenvolvidas por meio de análise de variância, utilizada para verificar o efeito dos grupos em relação a molhabilidade. As comparações para energia de superfície seguiram a mesma metodologia, sendo o pós-teste de Tukey utilizado como teste de comparação múltipla. Estas análises foram implementadas na PROC GLM do programa SAS versão 9.3.

3.3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de morfologia superficial foram realizadas por MEV. Para isso as amostras foram previamente recobertas com ouro (SCD 005 Cool Sputter Coater, Baltec, Balzers, Liechtenstein) e analisadas com aceleração de voltagem de 20 kV em microscópio Shimadzu SS550 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japão). Foram desenvolvidas análises da superfície em ampliações de 3000, 10000 e 20000 vezes em um corpo de prova por grupo, sendo que os grupos 4, 5 e 6 tiveram suas superfícies analisadas frente às diferentes quantidades de camadas depositadas em estudo piloto. Foram feitas ainda imagens da superfície de um corpo de prova não tratado (branco), que nos serviu como controle das modificações superficiais.

Desenvolvidas estas análises explicitadas, foi possível determinar a quantidade ideal de camadas a ser depositada sobre a superfície dos discos para os grupos 4, 5, 6 e 7. Sendo assim, todos os grupos receberam 5 camadas de deposição de nanopartículas, com exceção do grupo 4, que apresentou melhores características superficiais quando 10 camadas foram aplicadas. As análises subsequentes foram desenvolvidas nestes grupos na quantidade ideal de camadas, bem como para os grupos 1, 2 e 3.

3.3.1.6 Microscopia confocal de varredura a laser (MCVL)

Análises em Microscópio Confocal de Varredura a Laser (LEXT OLS4000, Olympus, Massachusetts, EUA) foram realizadas sobre os mesmos discos a serem submetidos à cimentação (n=5), totalizando 35 corpos de prova, focando suas modificações de superfície e rugosidade superficial média pré-sinterização, pós-sinterização e depois de cada tratamento de superfície, conforme esquematizado na figura 16.

Imagens em ampliações de 108 e 432 vezes foram obtidas para análise da rugosidade e morfologia superficial das amostras, respectivamente, nas diferentes condições experimentais.

Para análise da rugosidade média da superfície da zircônia nas diferentes situações, expressa como valor numérico (μm), campos de visão de $2574 \times 2577\mu\text{m}$ (tamanho de digitalização em ampliação de 107 vezes – lente de aumento 5X) foram considerados. O *software* (LEXT 3D Measuring Laser Microscope OLS4000, OLYMPUS, Tokyo, Japão) analisa toda a superfície digitalizada e calcula sua rugosidade média (R_a). Estes valores são transferidos automaticamente para planilhas no formato .xls. Os mesmos corpos de prova submetidos à análise em microscopia confocal a laser foram submetidos à cimentação e levados à análise de resistência adesiva por meio de teste de cisalhamento desenvolvido em máquina universal de ensaios.

3.3.1.7 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) é utilizada na determinação das fases cristalinas presentes nos materiais, uma vez que nos cristais os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X, que ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente. A interação dos raios-X com os planos de átomos presentes na amostra origina o fenômeno de difração. Como vantagem, a técnica de difração de raios X para a caracterização de fases cristalinas apresenta grande confiabilidade dos resultados obtidos, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase.

Para estas análises foi utilizado o difratômetro Bruker-AXS D5005 (Bruker Corporation, Billerica, Massachusetts, Estados Unidos), com ângulo de incidência rasante para avaliação da fase mineral formada sobre as superfícies da zircônia modificada, tendo como fonte tubo selado de Cu (2,2 kW) com um filtro monocromador de níquel, cuja radiação gerada possui $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. As análises foram obtidas à uma velocidade de varredura de $0,005^\circ/\text{segundo}$.

Para a determinação das fases (monoclínica / tetragonal / cúbica) presentes na superfície da zircônia submetida aos diferentes tratamentos, uma amostra ($n=1$) foi utilizada. As amostras foram levadas ao difratômetro de raios X, devidamente posicionadas para as leituras. Os escaneamentos das superfícies tratadas dos espécimes possuem as seguintes características: feixe monocromático de Cu-K α , tensão de 40 kV, corrente de 40mA, varredura de 20° a 60° , passo angular de $0,02^\circ$ e velocidade de medição de 1 s/ponto de contagem.

3.3.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos grupos químicos presentes nos recobrimentos foi realizada por FTIR no espectrofotômetro Shimadzu IR-Prestige 21 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japão - Laboratório de Terras Raras – Departamento de Química/FFCLRP) equipado com acessório de reflexão total atenuada (ATR). As mesmas amostras utilizadas para análise por difração de raios X foram analisadas em FTIR (Figura 24).

A espectroscopia na região do infravermelho ($10000 \text{ a } 100\text{cm}^{-1}$) é baseada nas diferentes frequências de vibração que as ligações químicas apresentam, sendo estas específicas e correspondentes a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de “níveis vibracionais”).

O processo é quantizado e seu espectro apresenta-se na forma de bandas, uma vez que cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis rotacionais. Se a molécula receber radiação com exatamente a mesma energia de uma dessas

vibrações, então a luz será absorvida. Para que uma vibração seja ativa no infravermelho, a molécula precisa sofrer variação no seu momento dipolar durante essa vibração. As ligações químicas podem vibrar de seis modos, sendo os mais comuns, os estiramentos (simétricos e assimétricos) e as deformações angulares.

No caso de amostras em que não é possível aplicar o modo de transmitância, ou naquelas em que se deseja análises de superfícies, utiliza-se um acessório de reflexão total atenuada na superfície (ATR). Esse modo é útil em análises de superfícies de biomateriais, uma vez que geralmente não são transparentes à radiação na região do infravermelho. Este acessório foi utilizado nas análises descritas na presente pesquisa.

Figura 24. Espectrofotômetro de infravermelho transformado de Fourier – FTIR (IRPrestige 21 – Shimadzu).

3.3.2 Caracterização da zircônia em corpos de prova em formato de barra

Os tratamentos de superfície propostos bem como as análises desenvolvidas para caracterização da zircônia quanto à variação de seu módulo de elasticidade dinâmico em corpos de prova em formato de barra são esquematizados no fluxograma a seguir (Figura 25). Foram confeccionadas 21 barras, distribuídas aos 7 grupos (n=3).

Figura 25. Tratamentos de superfície propostos e identificação das etapas em que as amostras em formato de barra foram analisadas.

Barras de G1, G2 e G3 foram submetidas a jateamento de toda sua superfície. Da mesma forma que para os discos, um dispositivo para fixação dos corpos de prova foi confeccionado para que pudessem ser levados ao aparelho de jateamento mantendo-se as distâncias de jateamento padronizadas (Figura 26).

Figura 26. **A:** Corpo de prova posicionado no interior de dispositivo para fixação de barras (vista frontal); **B:** Corpo de prova e bico de jateamento posicionados em aparato de padronização (vista frontal); **C:** Corpo de prova posicionado no interior de dispositivo para fixação de barras (vista lateral); **D:** Corpo de prova e bico de jateamento posicionados em aparato (vista lateral).

O ataque ácido dos corpos de prova dos grupos G2 e G3 foi executado seguindo os mesmos parâmetros realizados para os discos (Figura 27).

Figura 27. A: Barras em zircônia posicionadas no interior da capela para receberem tratamento com ácido fluorídrico 40%; **B:** Barra imersa em ácido fluorídrico 40% por 210 segundos.

Barras distribuídas aos grupos G4, G5, G6 e G7 receberam tratamento superficial pela deposição de nanofilmes de óxido de zircônio, óxido de silício, óxido de zircônio e óxido de silício na proporção de 50% para cada e óxido de zircônio e óxido de silício na mesma proporção seguido de silanização, respectivamente, na quantidade previamente definida pelas análises sobre corpos de prova em formato de discos. Desta forma, barras em G4 receberam 10 camadas de nanofilme de ZrO_2 , as demais, 5 camadas.

Os recobrimentos foram desenvolvidos à semelhança dos discos, utilizando as soluções preparadas e auxílio do sistema *dip-coater*. Para isto, foram mantidos em solução por 5 minutos e calcinados a 900°C por 1 minuto, antes da deposição das camadas seguintes. O tempo de resfriamento dos corpos de prova após cada calcinação foi de 5 minutos (Figura 28).

Figura 28. A: Barras posicionadas em sistema *dip-coater* para deposição de nanofilmes; **B:** forno programado em 900°C para calcinação de nanofilmes.

Os momentos de análise são explicitados no respectivo fluxograma (Figura 25). Análises em G7 foram realizadas após silanização aplicando-se RelyX Ceramic Primer (3M ESPE) sobre toda superfície dos corpos de prova com um pincel macio, aguardando período de 60 segundos para secagem com jatos de ar na sequência.

3.3.2.1 Módulo de elasticidade dinâmico

Foram utilizados o equipamento Sonelastic e o *software* Sonelastic v. 2.2 (ATCP Engenharia Física, São Carlos, Brasil) para caracterização de forma não-destrutiva dos módulos de elasticidade e do amortecimento das barras de zircônia pela Técnica de Excitação por Impulso de acordo com a norma ASTM E-1876 e correlatas (Figura 29).

Figura 29. Conjunto de teste Sonelastic

Tecnicamente, o *software* Sonelastic® consiste em um analisador de vibrações transitórias, das quais são extraídas as frequências e a respectiva taxa de atenuação para a realização do cálculo do amortecimento. Na aplicação a que se destina, o *software* identifica quais são as frequências de vibração e os respectivos amortecimentos mediante o processamento da resposta acústica do corpo de prova. Resposta, esta, induzida por uma excitação mecânica por impulso (leve batida na superfície do corpo de prova aplicada com um pulsador manual) (Figura 30A).

Para a realização da caracterização, os corpos de prova foram posicionados e apoiados por um suporte adequado à sua geometria e às condições de contorno e precisão desejadas. Estando devidamente posicionadas, as barras foram excitadas mecanicamente através do pulsador manual (Figura 30B).

Figura 30. A: Corpo de prova posicionado em anteparo sob captador acústico; **B:** Barra em zircônia posicionada sob captador acústico e pulsador manual para excitação

A resposta acústica é captada por um captador acústico e processada pelo *software* (tecnologia *PC Based*), que calcula os módulos elásticos e o amortecimento a partir das frequências naturais de vibração (frequências de ressonância). Para que o *software* execute tais cálculos é necessário inserir em locais específicos dados de massa dos corpos de prova, comprimento, largura e espessura, sendo estes últimos três parâmetros informados em triplicata, após medição com paquímetro digital de suas dimensões em cada uma das extremidades.

As amostras tiveram seus módulos elásticos determinados quando pré-sinterizadas, pós-sinterização e após receberem os tratamentos de superfície propostos.

3.3.2.2 Análise estatística – Módulo de elasticidade dinâmico

Inicialmente foi realizado uma análise exploratória de dados através de medidas de posição central e de dispersão. Um modelo linear de efeitos mistos e aleatórios foi desenvolvido para verificar o efeito dos grupos em relação a elasticidade. As comparações múltiplas foram realizadas através de contrastes ortogonais. Essa análise foi implementada na PROC GLM do programa SAS versão 9.3.

3.4 2ª Fase – Avaliação da resistência adesiva

Discos e cilindros foram unidos uns aos outros adesivamente pela interposição de cimento resinoso.

3.4.1 Cimentação e análise da resistência adesiva

Para avaliação da resistência adesiva, cada um dos 35 discos (12mm de diâmetro e 2mm de espessura), após serem tratados, recebeu a cimentação de dois cilindros (3,3mm de diâmetro

e 7mm de espessura) de zircônia. Cada cilindro foi posicionado no mandril da haste móvel do delineador, que se movimenta verticalmente (Figura 31). Na base do delineador, um índice obtido em silicone de condensação denso foi posicionado, permitindo a padronização de posição de cada disco (Figura 31).

Figura 31. A: Delineador com index de silicone denso posicionado em sua base; **B:** cilindro em zircônia posicionado em mandril da haste do delineador e disco inserido no interior do index.

Cada cilindro foi cimentado verticalmente, perpendicular e lateralmente à superfície do disco, tendo uma de suas faces tocando a face exposta do disco, interposta por cimento resinoso, à medida em que a haste do delineador movimentou-se no sentido superior-inferior (Figura 32).

Figura 32. A: Cilindro posicionado ao centro do disco em zircônia, com auxílio de delineador e index de posicionamento.

O cimento resinoso de cura dual Panavia F 2.0 (Kuraray Medical Inc., Okayama, Japão) foi utilizado para as cimentações, manipulado segundo as recomendações do fabricante, pela mistura de comprimentos iguais de suas pastas base e catalizadora (Figura 33A), depositado sobre a superfície dos cilindros, que foi levado de encontro ao disco. O peso da haste do delineador foi mantido e todos os excessos de cimento removidos com explorador e pinceis específicos, procedendo a fotopolimerização. Foi utilizado aparelho fotopolimerizador Emitter

C (Shuster, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil), com intensidade de luz de 1250mw/cm^2 , decorridos 5 minutos do início da manipulação do cimento (Manso et al. 2011). Foram aplicados 20 segundos de luz fotopolimerizadora em cada face da união, totalizando 80 segundos de fotopolimerização totais. Sobre a linha de cimentação foi aplicado bloqueador de oxigênio (Oxyguard II, Kuraray Medical Inc., Okayama, Japão) (Figura 33B) e novos 20 segundos de fotopolimerização foram realizados por face, para que a camada externa inibida pela presença de oxigênio também fosse polimerizada (Figura 33C). Os conjuntos cilindro/cimento resinoso/disco (n=10) (Figura 33D), foram acondicionados em ambiente com 100% de umidade, mantidos à temperatura de 37°C por 24 horas em estufa.

Figura 33. A: Cimento resinoso Panavia F 2.0 utilizado nas cimentações; B: Oxyguard II – bloqueador de oxigênio; C: Cilindro cimentado sobre disco, com bloqueador de oxigênio aplicado sobre a linha de cimentação exposta; D: conjunto cilindro/cimento resinoso/disco unidos após completa fotopolimerização.

Decorrido este período, os conjuntos foram submetidos a ensaio de cisalhamento para avaliação da resistência de união do conjunto. Para o teste de cisalhamento, as amostras foram posicionadas em dispositivo específico para teste de cisalhamento (Norma ISO/TR 11405) em máquina Universal de Ensaio (BioPdi, São Carlos, São Paulo, Brasil), configurada com velocidade de ensaio de $0,5\text{mm/min}$ até a falha. Este sistema apresenta um cinzel, que se movimenta verticalmente e é posicionado paralelo ao conjunto cimentado. A tensão cisalhante é aplicada sobre a linha de união cilindro/disco com auxílio de célula de carga de 100N. A resistência adesiva foi calculada pela razão entre a força máxima registrada durante o ensaio (N) e área de união (mm^2), expressa em mega pascal (MPa), automaticamente pelo *software* do equipamento para cada cilindro (Figura 34).

Figura 34. A: Máquina de ensaios universal com sistema para teste de cisalhamento acoplado;
B: dispositivo para teste de cisalhamento com conjunto cilindro/disco em posição e cinzel posicionado tangenciando a face do disco.

Após o primeiro cilindro ser submetido ao teste, novo procedimento de cimentação foi realizado para o segundo, como descrito anteriormente. Assim, cada disco recebeu a cimentação de 2 cilindros distintos (Figura 35).

Figura 35. Disco de zircônia após ser submetido ao teste de cisalhamento, evidenciando a posição da cimentação dos cilindros à superfície.

3.4.2 Análise do padrão de falha

Cada disco submetido ao cisalhamento foi levado para observação dos padrões de falha em lupa estereoscópica (S8APO Leica, Leica Microsystems, Hurrugg, Suíça) com câmera digital (DFC295, Leica Microsystems, Hurrugg, Suíça), sob ampliação de 40 vezes (Figura 36).

Figura 36. Lupa estereoscópica utilizada para avaliação dos padrões de falha após teste de cisalhamento (ampliação de 40X).

Falhas foram classificadas em: falha adesiva (na interface cimento/superfície tratada do disco), falha mista [associação de falha adesiva e falha coesiva (falha do cimento resinoso)] ou falha não classificável [verificação de cimento em toda superfície analisada, não sendo possível identificar inequivocamente se a falha foi puramente coesiva (rompimento das forças coesivas que unem as moléculas do cimento) ou se ocorreu na interface cimento/superfície não-tratada do cilindro] (Figura 37). Foram calculadas as porcentagens de cada falha.

Figura 37. Amostras representativas das falhas ocorridas após ensaio de microcisalhamento. **A:** falha não classificável; **B:** falha mista; **C:** falha adesiva

Após o cálculo da resistência adesiva, os dados foram tabulados e submetidos à análise estatística para verificação de significância entre os grupos quanto à qualidade adesiva obtida diante dos diferentes tratamentos. Inicialmente foi realizada análise exploratória de dados através de medidas de posição central e de dispersão. Foi desenvolvida Análise de Variância para verificar o efeito dos grupos em relação ao cisalhamento. O pós-teste de Tukey foi utilizado como teste de comparação múltipla, com intervalo de confiança de 95% e nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

Essa análise foi implementada na PROC GLM do programa SAS versão 9.3. (SAS ® 9.0, SAS Institute Inc., Carolina do Norte, EUA).

3.5 3ª Fase – Ensaios de simulação

Para os ensaios de simulação foram obtidas 162 amostras distribuídas em 2 grupos de acordo com o ensaio a serem submetidas: ciclagem termomecânica - simulação de uso ou fadiga termomecânica acelerada.

Foram utilizados 162 análogos de implantes conexão interna do tipo Morse (Neodent, Curitiba, Brasil). Sobre cada análogo instalado um TiBase (Base de titânio, Neodent), responsável por fazer a conexão entre pilar de zircônia e conexão interna do análogo do implante (Figura 38). Esta base de titânio assegura conexão precisa e estável entre pilar e implante e ainda facilita o processo de cimentação do pilar, uma vez que sua área cimentável apresenta guias de orientação que funcionam como índice para o correto assentamento do componente em zircônia obtido via CAD/CAM.

Sobre os TiBases foram projetados pilares em zircônia personalizados a partir de uma possível situação clínica. Sobre os pilares, foram planejadas duas modalidades restauradoras distintas: coroas monolíticas em zircônia (Ceramill Zolid White, Amanngirrbach, Koblach, Áustria) ou coroas de vitrocerâmica fluorapatita (IPS e.max ZirPress, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) com infraestrutura (*coping*) em zircônia (Ceramill Zi, Amanngirrbach).

Figura 38. **A:** Análogo de implante conexão interna do tipo Morse; **B:** Base de titânio responsável por estabelecer conexão entre o análogo e o pilar em zircônia; **C:** pilar personalizado em zircônia; **D:** coroa monolítica em zircônia; **E:** *Coping* em zircônia – infraestrutura para coroas em vitrocerâmica fluorapatita; **F:** coroa vitrocerâmica fluorapatita com infraestrutura em zircônia.

Pilares, *copings* e coroas foram obtidos via processamento CAD/CAM a partir do *software* Dental Wings Open System – DWOS (Dental Wings, Montreal, Canadá) (Figura 39). O *software* possui módulos que possibilitam o desenho de modo intuitivo e prático das situações protéticas em questão.

Figura 39. Logomarca do *software* utilizado para criação das imagens virtuais em CAD – arquivos obtidos em formato .stl para posterior usinagem em aparelho CAM.

Para a criação do desenho virtual dos pilares, *copings* e coroas, um modelo em gesso obtido a partir de um manequim odontológico com ausência do elemento 13, reabilitado com implante de conexão interna do tipo Morse, foi utilizado para escaneamento. Levando em consideração a profundidade de instalação do implante a aproximadamente 2mm abaixo da crista óssea, e um possível perfil gengival delgado do paciente, foi feita a seleção do TiBase com dimensões de 2,5mm de transmucoso, 4mm de área cimentável e 3,5mm de perfil (Figura 40). Desta forma, o contorno gengival foi amplamente transferido ao pilar de zircônia personalizado, possibilitando a maior sustentação dos tecidos moles pela zircônia.

Figura 40. A: Modelo em gesso com ausência do elemento 13, reabilitado com implante do tipo cone Morse; B: região do elemento 13 evidenciando perfil gengival obtido pela provisionalização; C: Base de titânio posicionada em posição, sobre o qual será cimentado pilar personalizado em zircônia, possibilitando sustentação do arcabouço gengival obtido.

3.5.1 Obtenção dos pilares em zircônia

O escaneamento do modelo foi desenvolvido segundo as recomendações técnicas do fabricante através do escâner 3Series (Dental Wings), com captura de imagens de alta resolução através de laser azul, com precisão de 15 microns (Figura 41). O escâner é integrado por um laser classe 1 responsável pela varredura da superfície, 1 câmera de medição de alta velocidade e 1 câmera de vídeo colorida, que permite a visualização digital do modelo em suas cores e características de superfície reais.

Figura 41. Escâner Dental Wings 3Series

Para que a imagem real pudesse ser transportada para o *software* em uma imagem CAD, foi instalado ao análogo um *transfer* de escaneamento (Scanbody, Neodent) (Figura 42). Este componente tem a função de transportar o posicionamento tridimensional do análogo no interior do modelo para a plataforma virtual do *software*, possibilitando o correto alinhamento com sua biblioteca original, indicando a correta posição do análogo.

Figura 42. **A:** *transfer* de escaneamento; **B:** *transfer* de escaneamento instalado ao análogo em modelo de gesso.

O modelo em gesso foi levado ao interior do escâner para que a digitalização da situação em questão fosse realizada (Figura 43).

Figura 43. Modelo em gesso com *transfer* de escaneamento posicionado no interior do escâner

Desta forma, foi criada uma imagem virtual para que as estruturas protéticas pudessem ser planejadas. A biblioteca virtual do *software* permite a seleção do TiBase pré-determinado, sobre o qual o pilar em zircônia é criado, de acordo com as conformações gengivais da área (Figura 44). O próprio *software* calcula as dimensões ideais do pilar para que as restaurações (coroa monolítica em zircônia e coroas de vitrocerâmica fluorapatita com *coping* em zircônia) sejam geradas também nas dimensões ideais, proporcionando a todo o sistema resistência.

Figura 44. **A:** imagem virtual do modelo em gesso para desenho do pilar em zircônia; **B:** pilar em zircônia finalizado sobre TiBase.

O arquivo .stl gerado com a imagem do pilar foi enviado à central de usinagem. A fresagem das peças foi executada na fresadora Ceramill Motion II (Amanngirrbach) a partir de blocos de zircônia pré-sinterizada Ceramill Zi (Amanngirrbach) (Figura 45).

Os pilares foram separados do bloco pela secção dos *sprues*, receberam acabamento com borrachas específicas para trabalho em zircônia pré-sinterizada (Ceramil Polish Lab Kit, Amanngirrbach) (Figura 45 D) e foram então sinterizados no forno inFire HTC Speed (Sirona Dental), segundo as recomendações do fabricante da zircônia.

Figura 45. A: Fresadora Ceramill Motion II utilizada para usinagem das peças; B: bloco de zircônia Ceramill Zi posicionado para obtenção das peças; C: bloco de zircônia Ceramill Zi com pilar e *coping* fresados; D: pilar em zircônia pré-sinterizado após secção de *sprues* e acabamento com borrachas abrasivas específicas.

Cada pilar de zircônia após sinterização recebeu polimento com borrachas específicas, sendo que apenas a área de trasmucoso foi polida, mantendo-se intacta a região cimentável (Ceramil Polish Lab Kit, Amanngirrbach), e foi analisado quanto a adaptação ao respectivo TiBase e eventuais falhas. Pilares com defeitos visíveis foram descartados e repetidos. Assim, foram obtidos 162 pilares de zircônia padronizados, semelhantes entre si (Figura 46).

Figura 46. A: Pilar de zircônia finalizado posicionado sobre TiBase no modelo de gesso; B: pilar de zircônia finalizado após sinterização sendo testado sobre TiBase.

Para a execução dos ensaios mecânicos os análogos foram embutidos com resina de poliuretano no centro de anéis de PVC com dimensões 12mm de diâmetro x 2mm de altura (Figura 47A), em angulação de 30° (norma ISO 14801). Foi utilizada matriz metálica pré-angulada que permitiu a padronização de posicionamento de todos os análogos (Figura 47B). Medidor de profundidade para implantes do tipo cone Morse foi utilizado para fixar o análogo à profundidade de 2 mm abaixo da borda do anel de PVC, simulando a instalação infraóssea do implante (Figura 47C). Resina de poliuretano foi manipulada segundo as recomendações do fabricante e vertida no interior do anel, ficando o análogo 2mm submerso na resina (Figura 47D). Após a completa presa do material, as bases de titânio foram parafusadas aos análogos com torque recomendado de 15N.cm, controlado por catraca-torquímetro (Figura 47E).

Figura 47. A: anel de PVC com dimensões 12 x 2mm para inclusão do análogo; B: medidor de profundidade acoplado ao análogo para controle da profundidade de embutimento; C: matriz metálica pré-angulada em 30°; D: resina de poliuretano vertida no interior do anel com análogo 2mm submerso; E: TiBase parafusado ao análogo.

Instaladas as bases de titânio aos análogos e estando todos os pilares com seus respectivos tratamentos de superfície realizados, seguiu-se com a cimentação dos pilares aos TiBases. Para tal, foi utilizada uma base acoplada ao delineador que permitiu a correção da angulação a qual o análogo havia sido embutido. Desta forma, a haste do delineador manteve-se durante a cimentação sobre o pilar, exercendo carga vertical durante todo o processo, permitindo a correta posição e assentamento preciso do pilar ao TiBase (Figura 48).

Figura 48. A: base angulável acoplada ao delineador; B: pilar posicionado sobre TiBase – conjunto acoplado à base; C: carga de cimentação imprimida pela haste do delineador.

Foi utilizado cimento resinoso Panavia F 2.0 (Kuraray America Inc.) de polimerização dual, manipulado pelo mesmo comprimento das pastas base e catalisadora, segundo as recomendações do fabricante. O cimento manipulado foi depositado sobre a região cimentável do Tibase e, sobre esta, acoplado o pilar em zircônia. Sobre o conjunto foi aplicado a carga vertical pela haste do delineador e os excessos de cimento imediatamente removidos com pinceis e instrumentos específicos. Após 5 minutos foi realizada a fotopolimerização do cimento pelo tempo de 20 segundos por cada face do pilar (mesial, distal, vestibular, palatina e incisal) (Figura 49).

Figura 49. A: cimento depositado sobre região cimentável do TiBase; B: carga vertical aplicada ao pilar pela haste do delineador com extravasamento de cimento; C: remoção dos excessos de cimento com posterior fotopolimerização.

Sobre a linha de cimentação foi aplicado agente bloqueador de oxigênio (Oxyguard II, Kuraray America Inc.) com intuito de reduzir a inibição da conversão polimérica pela presença de oxigênio e a fotopolimerização foi complementada por mais 20 segundos em cada uma das faces anteriores. Finalizada a polimerização, o bloqueador de oxigênio foi removido cuidadosamente com bolinhas de algodão hidrofílico, estando assim o pilar pronto para receber a cimentação da respectiva coroa. O orifício de acesso ao parafuso do TiBase foi vedado com fita de politetrafluoretileno (Figura 50).

Figura 50. **A:** agente bloqueador de oxigênio aplicado sobre linha de cimentação; **B:** posicionamento de fita de politetrafluoretileno para vedamento do orifício de acesso ao parafuso; **C:** fita comprimida no interior do orifício - conjunto pronto para cimentação da coroa

3.5.2 Tratamentos de superfície dos pilares

Todos os pilares, previamente à cimentação, receberam seus respectivos tratamentos de superfície. Os conjuntos análogo-pilar-coroa monolítica ou análogo-pilar-coroa injetada foram divididos em três grupos, definidos pelo protocolo de tratamento: Grupo MonoRo – pilares tratados com Rocatec, sobre os quais foram cimentadas coroas monolíticas de zircônia; Grupo MonoSi – pilares tratados com nanopartículas de óxido de silício, sobre os quais coroas monolíticas de zircônia foram cimentadas; MonoSiZr – pilares tratados com nanopartículas de óxido de silício e óxido de zircônio na proporção de 50% para cada, sobre os quais foram cimentadas coroas monolíticas de zircônia; Grupo PrenRo – pilares tratados com Rocatec, sobre os quais foram cimentadas coroas prensadas de vitrocerâmica fluorapatita com *copring* de zircônia; Grupo PrenSi – pilares tratados com nanopartículas de óxido de silício, sobre os quais foram cimentadas coroas de vitrocerâmica fluorapatita com *copring* de zircônia; Grupo PrenSiZr – pilares tratados com nanopartículas de óxido de silício e óxido de zircônio na proporção de 50% para cada, sobre os quais foram cimentadas coroas de vitrocerâmica fluorapatita com *copring* de zircônia. Os tratamentos de superfície foram definidos de acordo com os resultados encontrados na primeira etapa do projeto, executada sobre discos e cilindros.

Para o tratamento dos pilares por meio da silicatização (Rocatec Plus, 3M ESPE) (grupos MonoRo e PrenRo), foi desenvolvido aparato para posicionamento dos pilares a partir da moldagem da região de transmucoso do pilar com a massa densa silicone de condensação, de modo que o pilar mantivesse inserido no interior do silicone (Zetaplus, Zhermack, Rovigo, Itália), mantendo exposta apenas a superfície cimentável do pilar, região alvo a receber o tratamento de superfície (Figuras 51A e 51B). Para maior estabilidade do pilar no interior do molde foi feito refinamento da moldagem com pasta leve do silicone de condensação (Oranwash, Zhermack) (Figura 51C).

Figura 51. A: região de transmucoso posicionada no interior da massa densa do silicone de condensação; B: impressão negativa da região moldada; C: refinamento da moldagem com pasta leve do silicone de condensação.

A superfície exposta dos pilares foi, então, jateada com partículas de Al_2O_3 110 μm e posteriormente com o óxido de alumínio modificado por sílica 110 μm , durante 15s, sob pressão de 3bar, no aparelho de jateamento (Basic Classic, Reinfert) à semelhança do executado aos discos.

Os pilares dos grupos MonoSi, PrenSi, MonoSiZr e PrenSiZr receberam tratamento de superfície pela deposição de nanopartículas, à semelhança do que foi aplicado sobre discos e barras. Para isto, foi desenvolvido aparato para apreensão e imersão dos pilares nas soluções contendo nanopartículas, com auxílio do *dip coater* (Figura 52). Os corpos de prova foram imersos por 5 minutos em suas respectivas soluções, calcinados em forno a 900°C por 1 minuto e resfriados durante 5 minutos em temperatura ambiente para que as camadas seguintes de nanopartículas fossem depositadas. Foram aplicadas 5 camadas de nanopartículas em cada pilar para ambas as soluções.

Figura 51. A: aparato para apreensão e imersão dos pilares; B: pilar posicionado no *dip coater* para deposição das nanopartículas; C: vista aproximada do aparato para apreensão do pilar e seu posicionamento no *dip coater*.

Todos os pilares receberam aplicação de agente silano (RelyX Ceramic Primer, 3M ESPE) previamente à cimentação, levando em consideração a presença de sílica superficial e os resultados de qualidade adesiva encontrado frente aos testes de cisalhamento desenvolvidos

na segunda fase do projeto (Figura 52). Estando os orifícios dos pilares vedados, o agente silano foi aplicado com auxílio de um pincel macio. Foi aguardado o período de 1 minuto, seguido da aplicação de jatos de ar para evaporação de solventes.

Figura 52. Agente silano utilizado para compatibilização da superfície da zircônia (sílica superficial) com o cimento resinoso.

Coroas monolíticas ou prensadas não receberam qualquer tipo de tratamento de superfície, no intuito de verificar se os tratamentos desenvolvidos sobre os pilares foram efetivos para adesão, levando em consideração os padrões de falha obtidos após ensaios mecânicos. Falhas onde o cimento mantém-se aderido ao pilar indicam que realizar o tratamento de superfície é mais efetivo do que trabalhar com a zircônia sem tratamento.

3.5.3 Obtenção das coroas, *copings* e enceramentos

Após a criação virtual do pilar, foi projetado em CAD a coroa do elemento em questão (canino superior direito). O próprio *software* levando em consideração os espaços interproximais e oclusais existentes configura o formato da coroa a ser obtida sobre o pilar (Figura 52). Pequenos ajustes de formato, contato próximas e oclusal são necessários.

Figura 52. **A:** Coroa monolítica projetada sobre pilar em zircônia; **B:** coroa monolítica em zircônia posicionada sobre pilar; **C:** pilar e coroa monolítica em zircônia isolados; **D:** coroa monolítica posicionada sobre pilar vistos isoladamente.

Estabelecido o formato final das coroas monolíticas, foi feito a redução deste para obtenção do *coping*. Levando em consideração o material de cobertura (vitrocerâmica fluorapatita) e o material do *coping* (zircônia), o *software* determina a redução ideal para que as estruturas apresentem resistência no formato pré-estabelecido.

Sobre o *coping*, o *software* projetou o enceramento nos mesmos moldes da coroa monolítica, para que as coroas de vitrocerâmica fluorapatita com *coping* em zircônia apresentassem o mesmo formato final, padronizando ao máximo todas as peças (Figura 53).

Figura 53. **A:** *Coping* posicionado sobre pilar; **B:** enceramento posicionado sobre *coping*; **C:** *coping* obtido a partir da redução da coroa monolítica visto isoladamente; **D:** *coping* posicionado sobre pilar; **E:** enceramento obtido à semelhança da coroa monolítica a ser fixado sobre *coping*.

Com os modelos digitais definidos, os arquivos .stl foram enviados à central de usinagem. As coroas em zircônia monolítica foram obtidas a partir de blocos de zircônia de alta translucidez – HT (Ceramill Zolid White, Amanngirrbach). Os *copings* foram fresados em blocos de zircônia de baixa translucência – LT (Ceramill Zi, Amanngirrbach) e os enceramentos em cera para CAD/CAM (Ceramill Wax White, Amanngirrbach).

As peças usinadas foram removidas dos seus blocos pela secção dos *sprues* com pontas diamantadas apropriadas em baixa rotação (Figura 54). O acabamento das peças em zircônia foi feito com borrachas abrasivas (Ceramil Polish Lab Kit, Amanngirrbach). Os enceramentos foram trabalhados com esculpidor Hollembach e Lecron para regularização da superfície e remoção completa da saída do *sprue*.

Figura 54. **A:** Coroa monolítica em zircônia pré-sinterização; **B:** *Coping* em zircônia pré-sinterização; **C:** enceramento do formato final da coroa monolítica, pronto para ser fixado ao *coping* após este passar pelo ciclo de sinterização.

Finalizado o acabamento das peças em zircônia, estas seguiram para o forno de sinterização InFire HTC Speed, onde foram submetidas ao programa de sinterização recomendado pelo fabricante da zircônia. As coroas de zircônia monolítica pós-sinterização receberam polimento e *glaze* mecânico com borrachas específicas recomendadas pelo fabricante da zircônia (Ceramil Polish Lab Kit, AmannGirrbach).

Sobre os *copings* sinterizados foi aplicada cerâmica de cobertura (vitrocerâmica fluorapatita) por meio do sistema IPS e.max ZirPress (Ivoclar Vivadent). O enceramento obtido digitalmente por meio do projeto CAD possibilitou a replicação de todos os corpos de prova nos mesmos formatos e dimensões. A fixação da cera à zircônia foi feita delicadamente em sua área cervical, estando o *coping* posicionado sobre seu respectivo pilar.

Antes da fixação dos enceramentos, os *copings* de zircônia foram higienizados com vapor de água aquecido e pressurizado, secos com jato de ar isento de óleo e preparados com aplicação de uma fina camada de IPS e.max Zirliner (Ivoclar Vivadent). A queima do Zirliner foi feita em forno de cerâmica (Alumini Sinter Press, EDG Equipamentos, São Carlos, Brasil), seguindo as orientações do fabricante.

Os enceramentos prontos foram levados à prensagem da cerâmica. *Sprues* de 3mm de diâmetro e 5mm de comprimento, confeccionados com cera orgânica (Rainbow, Porto Ferreira, Brasil) foram posicionados sobre a vestibular dos caninos, com inclinação entre 45 a 60° e fixados na base dos anéis de silicone de 100g (IPS e.max Investment Ring System, Ivoclar Vivadent) (Figura 55A). Revestimento IPS PressVEST Speed (Ivoclar Vivadent) foi utilizado para inclusão, manipulado a vácuo por 240 segundos e vertido no interior do anel, seguindo as proporções pó-líquido recomendadas (Figura 55B). Após período de 45 minutos da manipulação do revestimento, o conjunto foi removido do anel de silicone e levado ao forno convencional (EDG 3000, EDG Equipamentos) para a eliminação da cera (Figuras 55C e D).

Após atingir a temperatura recomendada para a completa eliminação da cera e expansão do revestimento, o anel foi removido do forno. Uma pastilha tamanho “small” da cerâmica IPS e.max ZirPress cor A2 (IPS e.max ZirPress, Ivoclar Vivadent) foi posicionada no orifício do

anel juntamente com o êmbolo de prensagem. Todo este conjunto foi levado imediatamente ao forno de prensagem (Alumini Sinter Press, EDG Equipamentos), iniciando-se o ciclo de prensagem da cerâmica.

Figura 55. A: Sprues posicionados sobre a vestibular dos caninos e fixados na base dos anéis para inclusão; B: inclusão, com revestimento sendo vertido no interior do anel de silicone; C: inclusão finalizada aguardando-se período de presa do revestimento; D: conjunto removido do anel de silicone para ser levado ao forno de eliminação da cera.

Finalizado o procedimento de prensagem da cerâmica, o conjunto foi resfriado lentamente à temperatura ambiente, compatibilizando o coeficiente de expansão térmico dos materiais porcelana/zircônia, minimizando desta forma o risco de trincas na cerâmica. Após período de 6 horas, as desinclusões foram feitas pelo jateamento do revestimento com esferas de vidro de 150µm (Rolloblast, Renfert) pressurizadas a 4 bar em aparelho de jateamento (Basic Classic, Renfert) (Figura 56).

Figura 56. Coroas obtidas após desinclusão

Os condutos de alimentação foram seccionados com disco diamantado. Acabamento e polimento das coroas com pedras e borrachas abrasivas específicas (EVE Ernst Vetter GmbH). Na sequência, as coroas foram novamente colocadas no refratário do forno de cerâmica para que fossem submetidas ao processo de glazeamento. O *glaze* (IPS e.max Ceram Glaze Powder, Ivoclar Vivadent) específico do sistema cerâmico em questão foi aplicado em fina camada com

pincel e as próteses submetidas à queima, seguindo as recomendações do fabricante, garantindo assim a finalização do processo de confecção desta modalidade de prótese.

Desta forma, foram finalizadas todas as coroas propostas. Coroas monolíticas em zircônia e coroas de vitrocerâmica fluorapatita com infraestrutura em zircônia, totalizando 162, distribuídas a estas duas modalidades distintas de confecção (Figura 56).

Figura 56. **A:** coroa monolítica em zircônia finalizada provada sobre pilar em zircônia; **B:** coroa monolítica em zircônia finalizada vista individualmente; **C:** coroa de vitrocerâmica fluorapatita com infraestrutura em zircônia provada sobre pilar em zircônia; **D:** coroa de vitrocerâmica fluorapatita com infraestrutura em zircônia vista individualmente.

Cada modalidade restauradora foi distribuída aos 3 grupos de pesquisa, a depender do tratamento de superfície desenvolvido no pilar, sendo que para a execução do ensaio de fadiga mecânica acelerada cada grupo contou com 18 conjuntos coroa/pilar ($n=18$) e para ciclagem termomecânica foram utilizados 9 conjuntos por grupo ($n=9$).

3.5.4 Cimentação das coroas

As coroas finalizadas foram testadas sobre seus respectivos pilares de zircônia, seguindo com a cimentação. A cimentação sobre os pilares foi feita com cimento resinoso Panavia F 2.0 (Kuraray Medical Inc) (Figura 57A). A superfície interna das coroas não recebeu tratamento de superfície, apenas higienização com vapor de água aquecido e pressurizado. Todos os pilares foram previamente condicionados com agente silano (RelyX Ceramic Primer, 3M ESPE) para compatibilizar a superfície da zircônia recoberta com sílica com a matriz orgânica do cimento resinoso, estabelecendo união química entre eles.

Estando os parafusos de fixação torqueados (15N.cm) e os orifícios de acesso aos parafusos vedados, o cimento resinoso foi manipulado pela mistura da pasta base e catalizadora, seguindo as recomendações do fabricante, e inserido no interior das coroas (Figura 57B). O cimento foi delicadamente espalhado por todas as paredes da coroa e cada uma delas posicionada manualmente sobre o respectivo pilar (Figura 57C).

Figura 57. A: Cimento resinoso Panavia F 2.0 utilizado nas cimentações; B: cimento resinoso foi manipulado e inserido no interior da coroa; C: Cimento resinoso espalhado por todas as paredes da coroa.

O conjunto foi levado ao dispositivo angulável (também utilizado para cimentação dos pilares aos TiBases), onde a carga de cimentação dada pela haste do delineador foi aplicada sobre o conjunto (Figura 58A). O cimento extravasado (Figura 58B) foi removido com auxílio de pincel (Figura 58C). As peças foram fotoativadas por 20 segundos em cada face (vestibular, palatina, mesial, distal e incisal). Sobre a linha de cimentação foi aplicado gel bloqueador de oxigênio e novos 20 segundos de fotoativação foram feitos em cada face (Figura 58D).

Figura 58. A: Conjunto levado ao dispositivo angulável para correção da angulação e aplicação da carga de cimentação; B: Excessos de cimento extravasados após correto assentamento da coroa ao pilar; C: excessos de cimento resinoso removidos com auxílio de pincel e sonda exploradora; D: gel bloqueador de oxigênio aplicado sobre linha de cimentação.

Finalizada a cimentação, os conjuntos foram armazenadas em água destilada a 37°C por 24 horas para então serem submetidos aos ensaios mecânicos de simulação.

3.5.5 Fadiga termomecânica acelerada

Os conjuntos análogo-pilar-coroa ($n = 18$) foram submetidos a ensaio cíclico de fadiga termomecânica acelerada (Biopdi, São Carlos, Brasil) usando protocolo de carregamento isométrico com frequência de 5Hz, iniciando com carga de 80N, seguido por estágios de 120, 160, 200, 240, 280 e 320 N, com máximo de 20.000 ciclos em cada estágio (Magne et al., 2011) (Figura 59A).

As pontas antagonistas para aplicação de carga foram confeccionadas por meio de parafusos revestidos por resina composta (Z100, 3M ESPE) formando uma superfície plana (Figura 59B). As amostras foram posicionadas na máquina buscando a centralização da ponta antagonista na borda incisal (Figura 59C). Simultaneamente à ciclagem mecânica, as amostras foram submetidas à ciclagem térmica, com temperatura variando entre 5° e 55°C e tempo de imersão de 40 segundos. As amostras foram carregadas até a falha ou até o máximo de 140.000 ciclos.

Figura 59. A: máquina de ensaios termomecânicos; B: ponta aplicadora de carga com recobrimento em resina composta; C: corpo de prova posicionado na máquina com aplicador de carga incidindo sobre a incisal do canino.

Após a tabulação dos dados, derivações estatísticas de confiabilidade foram extraídas dos resultados. A resistência à fadiga dos grupos estudados foi comparada por meio da análise de sobrevivência. Em cada estágio (definido por cada ciclo de carga), o número de amostras

iniciando o estágio, intactas, e o número de amostras fraturadas durante o estágio foi tabulado, permitindo o cálculo de probabilidade de sobrevivência em cada intervalo (Magne et al., 2011).

3.5.5.1 Análise estatística – Fadiga termomecânica acelerada

O número de cargas até falha foi analisado considerando o estimador de produto-limite de Kaplan-Meier (Kaplan; Meier, 1958). Este método considera que os intervalos de cargas são determinados pelo aparecimento de um evento. Nessa situação, o número de falhas em cada intervalo deve ser um.

As probabilidades de sobrevida são obtidas pelo método não paramétrico. Para calcular os estimadores, primeiramente, foi realizado uma tábua de sobrevida ordenando os tempos em ordem crescente, buscando encontrar as probabilidades de sobrevida em cada estágio de carga em relação ao número de falhas. Os sobreviventes aos ciclos são ajustados pela falha (censura), ou seja, os corpos de prova censurados entram no cálculo da função de probabilidade de sobrevida acumulada até o momento de serem considerados como perda. Isto propicia o uso mais eficiente das informações disponíveis. A probabilidade de sobrevida foi determinada em porcentagem, sendo que quanto mais próximo de 100% maior é a chance de não haver falha em determinada carga.

O programa *R Project for Statistical Computing* versão 3.1.1 (R Statistical Programming Language 3.1.1, Viena, Áustria) foi utilizado para análise dos dados. As comparações entre as curvas de sobrevida foram realizadas pelo modelo de regressão paramétrica com distribuição Weibull, considerando nível de significância de 5%. Os modelos foram ajustados através da PORC LIFEREG do programa SAS versão 9.3. O ajuste do modelo foi verificado através de gráficos entre a sobrevivência estimada por Kaplan-Meier versus Sobrevivências estimadas pelo modelo Weibull.

3.5.5.2 Análise do padrão de falha

Após o ensaio de fadiga os conjuntos análogo-pilar-coroa tiveram o padrão de falha classificado da seguinte forma: ausência de falha, falha na porcelana, falha no TiBase, falha no pilar, falha de cimentação entre TiBase/pilar, falha de cimentação entre coroa/pilar. As falhas foram catalogadas e duas amostras de cada grupo foram selecionadas para terem as superfícies examinadas em MEV. Para isso, essas amostras tiveram a porção coronária incluída em resina epóxi. Após a presa do material, cada amostra foi levada à cortadeira de precisão (Isomet 1000, Buehler) para serem seccionadas longitudinalmente, expondo a linha de cimentação e prováveis linhas de falha. As superfícies seccionadas foram polidas com lixas de carbetto de silício 600,

1200 e 1500 com irrigação abundante. Debrís foram removidos com banho de ultrassom em álcool isopropílico (Ultrasonic Cleaner 1440D, Odontobrás, São Paulo, Brasil) durante 5 minutos. Em seguida, as amostras foram enviadas para realização de imagens em MEV, onde foi verificado a adaptação das interfaces TiBase/pilar e coroa/pilar e a aparência geral das interfaces, a depender do padrão de falha verificado.

3.5.6 Ciclagem termomecânica – Ensaio de simulação de uso

Para os ensaios de simulação de uso, os conjuntos análogo-pilar-coroa ($n = 9$) foram posicionados no mesmo equipamento utilizado para o ensaio cíclico de fadiga termomecânica acelerada, porém submetidos a 2.000.000 de ciclos contínuos com frequência de 2Hz, sob carga de 120N (Paphangkorakit; Osborn, 1997) e temperatura oscilando entre 5° C-55° C (40 segundos de imersão em cada temperatura).

Finalizados os 2.000.000 de ciclos, os conjuntos foram submetidos a ensaio de tração em máquina universal de ensaios (BioPdi) com velocidade de 1,0mm/s para avaliação da resistência de cimentação (Figura 60A). Para realização do ensaio de tração, foi confeccionado um dispositivo metálico a partir do molde da coroa já finalizada do canino em questão, que permitiu que o ensaio de tração fosse realizado no longo eixo do conjunto (Figura 60B). Este dispositivo promoveu a preensão da coroa abaixo do seu equador anatômico, mantendo o conjunto estável durante todo o tempo de tracionamento pela estabilização das hemi-faces do dispositivo ao efetuar o aperto do parafuso lateral (Figura 60C).

Figura 60. A: conjuntos instalados em máquina de ensaios universal para serem submetidos a ensaio de tração; B: dispositivo metálico bipartido para tracionamento das coroas; C: preensão da coroa abaixo do equador anatômico e fixação das hemi-faces do dispositivo pelo aperto do parafuso lateral

Na extremidade superior do dispositivo de tracionamento, uma argola permitiu a conexão do conjunto a ser tracionado com a célula de carga instalada à máquina de ensaios, com capacidade de 10Kgf (Figura 61A). Um gancho metálico, responsável por esta conexão, diretamente ligado à célula de carga, possibilitou o tracionamento dos corpos de prova (Figura

61B). O conjunto análogo/pilar/coróa foi preso à base da máquina de ensaios através de dispositivo com fixação lateral, por meio de parafusos.

Figura 61. A: argola na extremidade superior do dispositivo de tracionamento, permitindo a conexão do conjunto a ser tracionado com a célula de carga; **B:** gancho metálico responsável pela conexão, conectando conjunto a ser tracionado à célula de carga.

Além do registro dos valores de resistência à tração, o padrão de falha adesiva foi classificado, da mesma forma que nos discos e cilindros, para aquelas amostras onde a falha ocorreu entre a coroa e o pilar, da seguinte forma: falha adesiva (na interface cimento/superfície tratada do pilar), falha mista [associação de falha adesiva e falha coesiva (falha do cimento resinoso)] ou falha não classificável [verificação de cimento em toda superfície do pilar analisada, não sendo possível identificar inequivocamente se a falha foi puramente coesiva (rompimento das forças coesivas que unem as moléculas do cimento) ou se ocorreu na interface cimento/superfície não-tratada (área interna das coroas e *copings*)]. Ou ainda, falhas ocorridas entre TiBase e pilar, pelo rompimento da linha de cimentação entre eles.

As falhas foram catalogadas e da mesma forma que para o ensaio de fadiga mecânica acelerada, amostras representativas de cada grupo foram selecionadas para terem as superfícies examinadas em MEV. O protocolo de preparo das amostras foi desenvolvido da mesma forma que para o teste anterior.

3.5.6.1 Análise estatística – Resistência à tração

Após a obtenção dos resultados de resistência à tração, estes foram tabulados e analisados estatisticamente com auxílio do *software* SAS versão 9.3. A análise foi

implementada na PROC GLM do programa. Para análise dos resultados de resistência à tração, análise de variância foi utilizada para verificar o efeito da falha e dos grupos em relação a força de tração.

Resultados

4 RESULTADOS

Os resultados obtidos diante dos testes e análises desenvolvidos na 1ª e 2ª fase do projeto são apresentados nas tabelas e gráficos a seguir:

4.1 Estudo piloto – Mapeamento da quantidade de camadas para G4, G5 e G6

Análises prévias foram desenvolvidas para a definição da quantidade de camadas a ser depositada sobre a superfície dos discos, para os grupos 4, 5 e 6 que proporcionariam melhores valores de molhabilidade (menores ângulos de contato) e energia livre de superfície (maiores valores de energia).

4.1.1 Molhabilidade – Piloto

Medidas de posição central e de dispersão, bem como os valores médios de ângulo de contato - θ_a (°) e desvio padrão de cada grupo, distribuídos a depender da quantidade de camadas de filme de nanopartículas depositados na superfície dos discos, são apresentados nas tabelas 1 e 2 e gráfico (Figura 62), a seguir:

Tabela 1. Medidas de posição central e de dispersão frente aos grupos analisados quanto à molhabilidade – ângulo de contato - θ_a (°)

Grupo	Camadas	N. Obs.	Média	DesvPad	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
G4	1	3	22,58	2,27	23,1	20,1	24,55	20,1	24,55
	5	3	35,66	0,66	35,33	35,23	36,42	35,23	36,42
	10	3	15,83	3,24	15,56	12,73	19,2	12,73	19,2
	20	3	26,46	0,39	26,24	26,22	26,91	26,22	26,91
G5	1	3	12,9	3,17	11,92	10,34	16,45	10,34	16,45
	5	3	15,84	4,19	15,87	11,64	20,01	11,64	20,01
	10	3	10,16	0,53	10,09	9,67	10,73	9,67	10,73
	20	3	11,24	1,89	11,16	9,4	13,17	9,4	13,17
G6	1	3	34,25	4,35	35,56	29,4	37,8	29,4	37,8
	5	3	25,63	5,34	23,18	21,96	31,76	21,96	31,76
	10	3	25,64	1,31	26,34	24,13	26,45	24,13	26,45
	20	3	30,19	3,76	30,76	26,18	33,64	26,18	33,64

Tabela 2. Resultados de ângulo de contato - θ_a (°) para os diferentes tratamentos de superfície frente às variações do número de camadas de nanopartículas depositadas, apresentados como média (desvio-padrão) ($\alpha=5\%$).

Grupos	Número de camadas			
	1	5	10	20
	Média (DP)	Média (DP)	Média (DP)	Média (DP)
G4	22,58 (2,27)a	35,66 (0,66)b	15,83 (3,24)c	26,46 (0,39)a
G5	12,90 (3,17)a	15,84 (4,18)a	10,16 (0,53)a	11,24 (1,89)a
G6	34,25 (4,35)a	25,63 (5,34)b	25,64 (5,34)b	30,19 (3,76)ab

*Letras diferentes na mesma linha indicam diferença estatística significativa ($p<0,05$).

Figura 62 - Gráfico. Resultados de ângulo de contato - θ_a (°) para os diferentes tratamentos de superfície frente às variações do número de camadas de nanopartículas depositadas, apresentados como média (desvio-padrão).

Os testes estatísticos aplicados aos dados revelaram não haver diferenças significantes em G5 ($p=0,150$) quanto ao número de camadas depositado na superfície dos discos. Em G4, 10 camadas proporcionaram menores valores de ângulo de contato. Em G6, os menores valores foram encontrados com 5 camadas, sendo estes valores semelhantes aos encontrados com a aplicação de 10 camadas ($p=0,9979$) e 20 ($p=0,0787$).

4.1.2 Energia de superfície – Piloto

Os valores médios de energia livre de superfície - γ_s (mJ.m⁻²) de cada grupo, distribuídos a depender da quantidade de camadas de filme de nanopartículas depositado na superfície dos discos, assim como os desvios padrão, medidas de posição central e de dispersão em relação aos grupos analisados são apresentados nas tabelas 3 e 4 e gráfico (Figura 63), a seguir:

Tabela 3. Medidas de posição central e de dispersão frente aos grupos analisados quanto a energia livre de superfície - γ_s (mJ.m⁻²)

Grupo	Camadas	N. Obs.	Média	DesvPad	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
G4	1	3	63,66	2,15	63,37	61,67	65,94	61,67	65,94
	5	3	63	0,39	62,99	62,62	63,39	62,62	63,39
	10	3	68,05	0,70	67,74	67,55	68,85	67,55	68,85
	20	3	66,50	0,17	66,55	66,32	66,64	66,32	66,64
G5	1	3	71,31	0,16	71,29	71,16	71,47	71,16	71,47
	5	3	69,68	0,20	69,76	69,45	69,82	69,45	69,82
	10	3	71,29	0,04	71,29	71,26	71,33	71,26	71,33
	20	3	71,05	0,39	71,26	70,6	71,29	70,6	71,29
G6	1	3	62,72	2,71	61,87	60,54	65,76	60,54	65,76
	5	3	63,73	3,01	61,91	67,2	62,07	67,2	62,07
	10	3	68,05	0,70	67,74	67,55	68,85	67,55	68,85
	20	3	66,50	0,17	66,55	66,32	66,64	66,32	66,64

Tabela 4. Resultados de energia de superfície - γ_s (mJ.m⁻²) para os diferentes tratamentos de superfície frente às variações do número de camadas de nanopartículas depositadas, apresentados como média (desvio-padrão) ($\alpha=5\%$).

Grupos	Número de camadas			
	1	5	10	20
	Média (DP)	Média (DP)	Média (DP)	Média (DP)
G4	63,66 (2,15)ac	63 (0,39)a	68,05 (0,70)b	66,50 (0,17)bc
G5	71,31 (0,16)a	69,68 (0,20)b	71,29 (0,04)a	71,05 (0,39)a
G6	62,72 (2,71)a	63,73 (3,01)a	68,05 (0,70)a	66,50 (0,17)a

*Letras diferentes na mesma linha indicam diferença estatística significativa ($p<0,05$).

Figura 63 - Gráfico. Resultados de energia de superfície - γ_s (mJ.m⁻²) para os diferentes tratamentos de superfície frente às variações do número de camadas de nanopartículas depositadas, apresentados como média (desvio-padrão).

Analisando os valores obtidos para energia de superfície, foi verificada diferença significativa entre as diferentes camadas aplicadas aos corpos de prova em G4 ($p=0,002$) e G5 ($p<0,05$), sendo estas apresentadas na tabela 4. Para G4, não foram verificadas diferenças entre 10 e 20 camadas, apresentando estas maiores energias de superfície. Em G5, a aplicação de 1, 10 e 20 camadas resultou valores de energia de superfície estatisticamente semelhantes, sendo que 5 proporcionaram menor energia de superfície. Em G6, não houve diferença estatística entre as camadas ($p>0,05$).

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura – Piloto

A morfologia das amostras recobertas com os filmes contendo nanopartículas foram analisadas por MEV (Figuras 64, 65 e 66). Observa-se um preenchimento das irregularidades da amostra branco - controle quando o número de camadas depositada varia entre 1 e 20. Nas amostras contendo 5 camadas já é possível observar a deposição de nanopartículas sobre as partículas maiores que compõem o branco. Com 10 camadas depositadas observa-se a deposição de nanopartículas nos interstícios, que culmina em total recobrimento e evidente uniformização da superfície das amostras quando depositadas 20 camadas.

Figura 64: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras modificadas pelo recobrimento com nanopartículas de ZrO_2 (G4). **A:** branco – controle; **B:** 1 camada; **C:** 5 camadas; **D:** 10 camadas; **E:** 20 camadas.

Figura 65: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras modificadas pelo recobrimento com nanopartículas de SiO_2 (G5). **A:** branco – controle; **B:** 1 camada; **C:** 5 camadas; **D:** 10 camadas; **E:** 20 camadas.

Figura 66: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras modificadas pelo recobrimento com nanopartículas de ZrO_2 – SiO_2 50%-50% (G6). **A:** branco – controle; **B:** 1 camada; **C:** 5 camadas; **D:** 10 camadas; **E:** 20 camadas.

Pela análise dos ângulos de contato, que implicam em modificações da capacidade de molhabilidade superficial dos corpos de prova, análise da energia superficial, e ainda avaliações da morfologia superficial em microscopia eletrônica de varredura foi possível definir como ideal para os testes subsequentes modificar as superfícies de G4 com 10 camadas de nanopartículas, uma vez que esta quantidade de camadas promoveu os menores valores de ângulo de contato e maiores valores de energia de superfície. Para G5, foi definido a quantidade de 5 camadas como ideal para os próximos testes. Neste grupo, não foram verificadas diferenças entre as quantidades de camadas quando analisado ângulo de contato. Apesar da menor energia de superfície encontrada para 5 camadas, esta quantidade foi selecionada tendo em vista seu elevado valor absoluto obtido. Considerando a molhabilidade semelhante entre as diferentes camadas, trabalhar com a aplicação de apenas uma camada de nanopartículas de óxido de sílica poderia gerar a deposição escassa de sílica superficial, a qual é peça fundamental para adesão. Não utilizar mais que 5 camadas seria justificável por não haver diferença entre as molhabilidades e aplicar 10 ou 20 camadas dispenderia elevado tempo e aumento de custos. Em G6, 5 camadas foram selecionadas tendo em vista a menor molhabilidade encontrada (semelhante a 10 camadas) e a semelhança estatística para energia de superfície entre as camadas. Da mesma forma, aplicar 10 camadas dispenderia tempo e custos, sem melhorias consideráveis nestas características avaliadas.

Estabelecidas as quantidades de camadas ideais a serem depositadas sobre as superfícies, as modificações e testes propostos foram desenvolvidos. Os resultados obtidos são apresentados a seguir, estabelecendo comparações entre os grupos avaliados.

4.2 Resistência adesiva – Cisalhamento

Os valores médios de resistência adesiva, medidas de posição central e de dispersão e desvio padrão de cada grupo, bem como os padrões de falha obtidos pelo teste de cisalhamento, são apresentados nas tabelas 5, 6, 7 e 8 e gráfico (Figura 67), a seguir:

Tabela 5. Medidas de posição central e de dispersão frente aos grupos analisados - MPa.

Grupo	N. Obs.	Média	DesvPad	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
G1	10	13,49	3,8	14,1	11,28	16,55	6,42	19,28
G2	10	7,62	2,74	8,1	6,35	9,24	3,21	12,17
G3	10	9,15	2,41	8,27	7,47	10,65	6,54	13,29
G4	10	4,25	3,01	3,6	1,67	6,03	1,12	9,26
G5	10	10,37	3,55	9,61	8,67	11,15	6,36	19,44
G6	10	7,21	2,62	6,98	6,59	8,31	3,19	11,72
G7	10	10,44	4,96	9,73	7,18	13,9	3,01	19,97

Tabela 6. Medidas de posição central e de dispersão da força em relação aos grupos e em relação tipos de falha - MPa.

Grupo	Falha	N. Obs.	Média	DesvPad	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
G1	Adesiva	1	19,28	0	19,28	19,28	19,28	19,28	19,28
	Não classificável	5	12,16	3,94	11,46	11,28	15,08	6,42	16,55
	Mista	4	13,56	3,55	14,91	9,87	16,73	9,87	16,73
G2	Não classificável	3	6,87	3,03	7,92	3,46	9,24	3,46	9,24
	Mista	7	7,94	2,79	8,28	6,35	9,67	3,21	12,17
G3	Não classificável	3	9,86	2,97	8,17	8,11	13,29	8,11	13,29
	Mista	7	8,84	2,33	8,37	6,88	10,65	6,54	13,08
G4	Não classificável	2	2,94	2,57	2,94	1,12	4,76	1,12	4,76
	Mista	8	4,58	3,17	3,6	1,97	7,48	1,3	9,26
G5	Não classificável	5	8,61	1,42	8,79	8,67	8,91	6,36	10,31
	Mista	5	12,12	4,32	11,15	10,32	11,66	8,04	19,44
G6	Adesiva	1	7,17	0	7,17	7,17	7,17	7,17	7,17
	Não classificável	2	5,98	3,3	5,98	3,64	8,31	3,64	8,31
	Mista	7	7,57	2,8	6,79	6,59	10,49	3,19	11,72
G7	Não classificável	5	10,3	6,7	8,25	6,36	13,9	3,01	19,97
	Mista	5	10,58	3,22	10,46	8,99	10,47	7,18	15,82

Tabela 7. Análise de variância.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrado	Quadrado Média	Estatística F	P-valor
Modelo (grupo)	6	517,14638	86,191063	7,46	<,0001
Erro	63	727,87308	11,553541		
Total	69	1245,0195			

Tabela 8. Resultados de resistência adesiva (MPa) após teste de cisalhamento para os diferentes tratamentos de superfície desenvolvidos, apresentados como média (desvio-padrão) ($\alpha=5\%$).

Resistência adesiva (MPa)	
Grupos	Média (DP)
G1	13,49 (3,80)A
G2	7,62 (2,74)BC
G3	9,14 (2,41)AB
G4	4,25 (3,0)C
G5	10,36 (3,55)AB
G6	7,21 (2,62)BC
G7	10,44 (4,96)AB

*Letras maiúsculas (na mesma coluna) e minúsculas (na mesma linha) diferentes, indicam diferença estatisticamente significativa ($p<0,05$).

Figura 67 - Gráfico. Resultados de resistência adesiva (MPa) após cisalhamento para os diferentes tratamentos de superfície, apresentados como média (desvio-padrão) ($\alpha=5\%$).

Os resultados obtidos mostram haver diferenças estatísticas entre os grupos testados ($p<0,05$), apresentando G1, G3, G5 e G7 os maiores valores de resistência adesiva (Tabela 8). G4 foi o grupo com pior desempenho no teste ($4,25\text{MPa} \pm 3,0$), apresentando valores de resistência adesiva estatisticamente semelhantes a G2 ($7,62\text{ MPa} \pm 2,74$) e G6 ($7,21\text{ MPa} \pm 2,62$).

4.2.1 Análise do padrão de falha

O percentual de distribuição das falhas encontradas em cada grupo é apresentado na tabela 9:

Tabela 9. Distribuição (%) do padrão de falha para os grupos testados.

Padrão de falha	Grupos						
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7
Adesiva	10%	0%	0%	0%	0%	10%	0%
Mista	40%	70%	70%	80%	50%	70%	50%
Não classificável	50%	30%	30%	20%	50%	20%	50%

Altos valores de resistência de união estão relacionados com elevadas porcentagens de falhas mistas [associação de falhas adesivas (falha na interface cimento/superfície tratada) e falhas coesivas (falha do cimento resinoso)] ou falhas não classificáveis (falha exclusivamente coesiva do cimento ou falha na interface cimento/superfície não-tratada), sendo que a maioria das falhas classificadas se enquadrou nestes dois padrões. G1, G5 e G7 apresentaram as maiores porcentagens de falhas não classificáveis.

4.3 Rugosidade superficial (μm)

As medidas de posição central e de dispersão bem como os valores médios de rugosidade superficial e desvio padrão obtidos para os diferentes grupos nas diferentes condições de análise, são apresentados nas tabelas 10 e 11 e gráfico (Figura 68) a seguir, respectivamente:

Tabela 10. Medidas de posição central e de dispersão quantos aos grupos analisados.

Grupo	Situação	N. Obs.	Média	Desv Pad	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
G1	Pré-sinterização	5	1,72	0,37	1,86	1,54	1,9	1,17	2,13
	Pós-sinterização	5	2,4	0,32	2,4	2,34	2,55	1,92	2,79
	Pós-tratamento	5	2,09	0,12	2,08	2,01	2,19	1,94	2,21
G2	Pré-sinterização	5	1,71	0,39	1,81	1,56	1,85	1,15	2,2
	Pós-sinterização	5	2,7	0,49	2,71	2,48	2,77	2,11	3,44
	Pós-tratamento	5	2,18	0,19	2,27	2,09	2,31	1,89	2,34
G3	Pré-sinterização	5	1,76	0,55	1,87	1,29	1,98	1,15	2,52
	Pós-sinterização	5	2,59	0,6	2,8	2,12	2,97	1,82	3,24
	Pós-tratamento	5	1,81	0,1	1,76	1,75	1,85	1,73	1,97
G4	Pré-sinterização	5	2,57	0,49	2,72	2,28	2,83	1,89	3,14
	Pós-sinterização	5	3,29	0,22	3,3	3,11	3,45	3,04	3,55
	Pós-tratamento	5	5,2	0,27	5,09	5,03	5,35	4,93	5,6
G5	Pré-sinterização	5	2,08	0,61	2,21	1,55	2,25	1,43	2,95
	Pós-sinterização	5	3,25	0,77	3,45	3,18	3,5	2,02	4,12
	Pós-tratamento	5	7,08	0,85	7,18	6,67	7,38	5,94	8,23
G6	Pré-sinterização	5	2,1	0,51	2,23	2,04	2,29	1,28	2,66
	Pós-sinterização	5	3,09	0,59	3,22	2,99	3,4	2,14	3,68
	Pós-tratamento	5	4,29	0,9	4,42	4,05	4,51	3	5,49
G7	Pré-sinterização	5	2,06	0,6	1,77	1,67	2,13	1,64	3,07
	Pós-sinterização	5	2,97	0,3	3,08	2,71	3,18	2,61	3,28
	Pós-tratamento	5	6,19	0,68	6,52	6,22	6,53	5	6,67

Tabela 11: Valores de rugosidade superficial (Ra) dos discos de zircônia apresentados como Média (Desvio Padrão) frente às diferentes etapas de obtenção.

Rugosidade superficial - Ra (μm)			
	Pré-sinterização Média (DP)	Pós-sinterização Média (DP)	Pós-tratamento Média (DP)
G1	1,72 (0,37)Aa	2,40 (0,32)Ab	2,09 (0,12)Ab
G2	1,71 (0,39)Aa	2,70 (0,49)Ab	2,18 (0,19)Ab
G3	1,76 (0,55)Aa	2,59 (0,60)Ab	1,81 (0,10)Ac
G4	2,57 (0,49)Aa	3,29 (0,22)Ab	5,20 (0,27)Bc
G5	2,08 (0,61)Aa	3,25 (0,77)Ab	7,08 (0,85)Cc
G6	2,10 (0,51)Aa	3,08 (0,59)Ab	4,29 (0,90)Dc
G7	2,06 (0,60)Aa	2,97 (0,30)Ab	6,19 (0,69)Ec

*Letras maiúsculas (na mesma coluna) e minúsculas (na mesma linha) diferentes, indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

Figura 68 - Gráfico: Valores de rugosidade superficial (Ra) ilustrados como Média (Desvio Padrão) frente às diferentes etapas de obtenção

Houve diferença significativa para as variáveis Grupos ($p < 0,05$) e Etapas de Obtenção ($p < 0,05$). Como a interação Grupos*Etapas de Obtenção foi significativa ($p < 0,05$), demonstrando que os diferentes grupos apresentam comportamento diferente diante das diferentes etapas de obtenção, as interações foram analisadas separadamente entre Grupos e Etapas de Obtenção.

Os resultados de rugosidade superficial obtidos mostram não haver diferenças significantes entre os grupos testados nas condições pré-sinterização e pós-sinterização, mas há para todos os grupos diferenças de rugosidade superficial antes e após sinterização, sendo a rugosidade superficial dos corpos de prova pós-sinterização mais elevada. Quando avaliados os

corpos de prova após receberem tratamentos de superfície, verificamos valores semelhantes de rugosidade superficial para os grupos 1, 2 e 3. G5 e G7 apresentaram maiores valores de rugosidade superficial, sendo semelhantes entre si.

4.5 Morfologia superficial em microscopia confocal a laser

Foram obtidas imagens da morfologia superficial dos corpos de prova em ampliações de 108 e 432 vezes através de microscopia confocal a laser. Imagens em ampliações de 108 vezes foram utilizadas para avaliação da rugosidade superficial. Variações da morfologia superficial foram analisadas em ampliação de 432 vezes (Figuras 69 e 70). Imagens representativas de cada grupo submetidos aos tratamentos de superfície são apresentadas a seguir nas condições experimentais analisadas:

Figura 69: imagens da morfologia superficial dos discos nas diferentes condições experimentais em ampliação de 432 vezes.

Figura 70: imagens da morfologia superficial dos discos nas diferentes condições experimentais em ampliação de 432 vezes.

Nas imagens pós-tratamento notam-se modificações acentuadas de morfologia superficial para os grupos G4, G5, G6 e G7. Em G1, G2 e G3, os tratamentos de superfície realizados imprimem às superfícies modificações uniformes.

4.5 Análises de molhabilidade e energia superficial

As análises de molhabilidade e energia superficial foram desenvolvidas sobre os corpos de prova com tratamento de superfície.

As medidas de posição central e de dispersão bem como os valores médios molhabilidade e energia superficial, desvio padrão e análise de variância obtidos para os diferentes grupos nas diferentes condições de análise, são apresentados nas tabelas 12, 13, 14, 15 e 16, apresentadas a seguir:

Tabela 12. Medidas de posição central e de dispersão frente aos grupos analisados quanto à molhabilidade – Ângulo de contato - θ_a (°).

Grupo	N. Obs.	Média	DesvPad	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
G1	3	3,00	0,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
G2	3	56,96	15,69	52,69	43,85	74,34	43,85	74,34
G3	3	3,00	0,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
G4	3	15,83	3,24	15,56	12,73	19,20	12,73	19,20
G5	3	15,84	4,19	15,87	11,64	20,01	11,64	20,01
G6	3	25,63	5,34	23,18	21,96	31,76	21,96	31,76

Tabela 13. Análise de variância – molhabilidade.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrado	Quadrado Média	Estatística F	P-valor
Modelo (grupo)	5	6031,37	1206,27	23,91	<,0001
Erro	12	605,28	50,44		
Total	17	6636,66			

Tabela 14. Medidas de posição central e de dispersão frente aos grupos analisados quanto à energia livre de superfície - γ_s (mJ.m⁻²).

Grupo	N. Obs.	Média	DesvPad	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
G1	3	71,89	0,32	71,78	71,65	72,25	71,65	72,25
G2	3	52,66	6,83	55,65	44,85	57,48	44,85	57,48
G3	3	71,89	0,31	71,78	71,65	72,24	71,65	72,24
G4	3	68,05	0,7	67,74	67,55	68,85	67,55	68,85
G5	3	69,68	0,2	69,76	69,45	69,82	69,45	69,82
G6	3	63,73	3,01	62,07	61,91	67,2	61,91	67,2

Tabela 15: Análise de variância – energia livre de superfície.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrado	Quadrado Média	Estatística F	P-valor
Modelo (grupo)	5	808,96918	161,79384	17,22	<,0001
Erro	12	112,73387	9,3944889		
Total	17	921,70304			

Tabela 16: Valores de ângulo de contato (θ_a) e energia superficial (γ_s), sendo $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$, frente aos diferentes tratamentos de superfície executados.

Grupos	Ângulo de contato θ_a (°)	Energia de superfície γ_s (mJ.m ⁻²)	Componente polar γ_s^p (mJ.m ⁻²)	Componente dispersiva γ_s^d (mJ.m ⁻²)
	Média (DP)	Média (DP)	Média (DP)	Média (DP)
G1	<3,0A	71,89 (0,32)A	45,66 (4,61)	26,23 (4,88)
G2	56,0 (12,0)C	52,66 (6,83)B	20,71 (5,46)	31,95 (2,1)
G3	<3,0A	71,89 (0,31)A	45,66 (4,61)	26,23 (4,88)
G4	28,5 (5,0)AB	68,05 (0,7)A	37,86 (0,36)	29,81 (0,37)
G5	13,0 (2,0)AB	69,68 (0,2)A	42,76 (1,07)	26,91 (1,03)
G6	25,3 (3,0)B	63,77 (5,33)A	35,67 (2,84)	31,39 (4,58)

*Letras maiúsculas (na mesma coluna), indicam diferença estatisticamente significante ($p < 0,05$).

Analisando os valores de ângulo de contato obtidos após análise de molhabilidade, verificamos que para os grupos G1 e G3 foram obtidos ângulos de contato extremamente baixos, ao ponto de deparamos com limitações do aparelho de medição, o qual apresentou notações de valores com ângulos de contato menores que 3°. Desta forma, foi considerado o menor valor capaz de ser medido para as comparações estatísticas. Sendo assim, os grupos 1, 3 e 5 apresentaram os menores valores de ângulo de contato, sendo estatisticamente semelhantes entre si e significativamente inferiores aos demais obtidos. Não foi encontrada diferença estatística entre os grupos 4, 5 e 6 ($p > 0,05$). Grupo G2 apresentou menores valores de molhabilidade (ângulo de contato $56^\circ \pm 12$), sendo o valor de ângulo de contato estatisticamente superior aos demais grupos.

Para energia de superfície, apenas G2 apresentou diferença significante com relação aos demais grupos ($p < 0,05$), sendo os grupos 1, 3, 4, 5 e 6 estatisticamente semelhantes.

4.6 Análise morfológica das superfícies (MEV)

Na amostra branco-controle é possível observar a presença de partículas desordenadas com tamanhos variáveis entre 300-500nm (Figura 71A). O tratamento com HF (G2) leva à

deposição de nanopartículas com aproximadamente 40nm sobre as superfícies (Figura 71C). O jateamento com Rocatec (G1 e G3) leva à formação de um recobrimento homogeneamente distribuído sobre a superfície da amostra composto por partículas de aproximadamente 40nm (Figuras 71B e 71D).

A morfologia das amostras recobertas com os filmes contendo nanopartículas mostra preenchimento das irregularidades e interstícios, antes verificadas na amostra branco - controle. É possível observar a deposição de nanopartículas sobre as partículas maiores que compõem o branco.

Figura 71: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas após tratamentos de superfície. **A:** branco – controle; **B:** Rocatec; **C:** HF 40%; **D:** HF 40% + Rocatec; **E:** nanopartículas ZrO_2 ; **F:** nanopartículas SiO_2 ; **G:** Nanopartículas $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ (50%-50%).

4.7 Variação do módulo de elasticidade dinâmico (GPa) – Barras

As análises de variação do módulo de elasticidade dinâmico foram desenvolvidas sobre os corpos de prova em formato de barra. Medidas de posição central e de dispersão quanto aos grupos analisados nas diferentes condições experimentais, bem como valores médios de módulo de elasticidade e desvio padrão, são apresentados a seguir, nas tabelas 17 e 18 e gráfico (Figura 72), respectivamente:

Tabela 17. Medidas de posição central e de dispersão quanto aos grupos analisados frente a variações do módulo de elasticidade (GPa).

Grupo	Situação	N. Obs.	Média	DesvPad	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
G1	Pré-sinterização	3	16,4	0,27	16,32	16,18	16,71	16,18	16,71
	Pós-sinterização	3	208,07	3,9	209,14	203,74	211,32	203,74	211,32
	Pós-tratamento	3	205,26	3,56	203,84	202,62	209,31	202,62	209,31
G2	Pré-sinterização	3	16,62	0,47	16,75	16,1	17,01	16,1	17,01
	Pós-sinterização	3	210,45	7,27	214,24	202,06	215,04	202,06	215,04
	Pós-tratamento	3	213,1	8,41	217,03	203,44	218,82	203,44	218,82
G3	Pré-sinterização	3	16,62	0,66	16,98	15,86	17,01	15,86	17,01
	Pós-sinterização	3	207,29	11,16	203,9	198,22	219,75	198,22	219,75
	Pós-tratamento	3	209,36	3,85	209,32	205,53	213,22	205,53	213,22
G4	Pré-sinterização	3	16,98	0,35	17,05	16,6	17,3	16,6	17,3
	Pós-sinterização	3	216,85	1,82	217,43	214,81	218,31	214,81	218,31
	Pós-tratamento	3	211,67	3,38	213,27	207,79	213,95	207,79	213,95
G5	Pré-sinterização	3	16,99	0,25	16,89	16,81	17,27	16,81	17,27
	Pós-sinterização	3	213,69	3,55	215,32	209,61	216,13	209,61	216,13
	Pós-tratamento	3	206,13	7,12	208,61	198,1	211,67	198,1	211,67
G6	Pré-sinterização	3	17,2	0,22	17,22	16,97	17,41	16,97	17,41
	Pós-sinterização	3	212,78	3,77	214,19	208,51	215,64	208,51	215,64
	Pós-tratamento	3	207,96	4,16	209,76	203,2	210,91	203,2	210,91
G7	Pré-sinterização	3	16,74	0,4	16,83	16,3	17,08	16,3	17,08
	Pós-sinterização	3	214,26	1,47	213,72	213,13	215,92	213,13	215,92
	Pós-tratamento	3	206,98	0,97	207,45	205,86	207,62	205,86	207,62

Tabela 18: Valores de módulo de elasticidade (GPa) de barras de zircônia apresentados como Média (Desvio Padrão) frente às diferentes etapas de obtenção.

Módulo de elasticidade -Eflex (GPa)			
Grupos	Pré-sinterização	Pós-sinterização	Pós-tratamentos
	Média (DP)	Média (DP)	Média (DP)
G1	16,40 (0,27) Aa	208,07 (3,90) Ab	205,26 (3,56) Ab
G2	16,62 (0,47) Aa	210,45 (7,24) Ab	213,10 (8,41) Ab
G3	16,62 (0,66) Aa	207,29 (11,16) Ab	209,36 (3,85) Ab
G4	16,98 (0,35) Aa	216,85 (1,82) Ab	211,67 (3,38) Ab
G5	16,99 (0,25) Aa	213,69 (3,55) Ab	206,13 (7,12) Ab
G6	17,20 (0,22) Aa	212,78 (3,55) Ab	207,96 (4,16) Ab
G7	16,74 (0,40) Aa	214,26 (1,47) Ab	206,98 (0,97) Ab

*Letras maiúsculas (na mesma coluna) e minúsculas (na mesma linha) diferentes, indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

Figura 72 - Gráfico: Valores de módulo de elasticidade (GPa) ilustrados como Média (Desvio Padrão) frente às diferentes etapas de obtenção.

Analisando os valores de módulo de elasticidade dinâmico obtidos a partir de corpos de prova em formato de barras, nas condições pré e pós-sinterização e pós-tratamentos, verificamos que não foram encontradas diferenças significantes para varável Grupo nas diferentes etapas de obtenção ($p=0,605$). A interação Grupos*Etapas de obtenção não foi significativa ($p=0,437$), demonstrando que os diferentes grupos apresentam comportamento semelhante diante das diferentes condições analisadas. Os tratamentos de superfície executados não foram capazes de promover variações significantes do módulo de elasticidade dos corpos de prova. Apenas quando são analisados os valores obtidos pré-sinterização, pós-sinterização e pós-tratamento, é que são verificadas diferenças significantes ($p < 0,05$).

4.8 Análises da composição química superficial

A composição química das superfícies tratadas foi analisada por diferentes métodos.

4.8.1 Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FTIR)

Os espectros gerados a partir da análise superficial dos discos tratados são apresentados nos gráficos a seguir (Figuras 73A, B, C e D)

Figura 73 - Gráfico: Espectros ATR-FTIR das amostras após tratamentos de superfície: **A:** G1 – Rocatec; **B:** G2 – HF; **C:** G3 – HF + Rocatec; **D:** SiO₂

Vale apenas ressaltar que as bandas correspondentes às ligações Zr-O, presentes na zircônia não são detectáveis pelo método ATR-FTIR, o que levou à necessidade de análises de Difração de Raios-X.

A deposição e SiO₂ (G5) pode ser confirmada por meio de FTIR. O espectro obtido mostra a presença de um pico principal em 1070cm⁻¹ e um pico secundário em 800cm⁻¹, ambos atribuídos ao estiramento O-Si-O. Não foi possível analisar a composição química das amostras dos outros grupos contendo recobrimento (G4 e G6) por meio desta técnica, uma vez que o estiramento Zr-O resulta em bandas na região de 600-500 cm⁻¹, que está fora do limite de detecção do acessório de reflexão utilizado nesta análise.

4.8.2 Difração de Raios X

As análises de Difração de Raios X indicam a composição dos discos utilizados, conforme o padrão de ZrO₂ tetragonal 00-050-1089 (*) - Zirconium Oxide - ZrO₂, segundo o

banco de dados JPDCS, com parâmetros de rede – a: 3.59840 – b: 3.59840 – c: 5.15200, ângulos alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 – e célula primitiva - P42/nmc.

A alta energia da radiação de Raios-X causa grande penetração dos feixes na amostra, resultando em intenso sinal proveniente do “bulk”, o que mascara picos de fases cristalinas superficiais, atrapalhando neste tipo de análise. Por conta desta característica, todos os grupos apresentaram perfil difratográfico semelhante ao branco – controle, com exceção de G5 (Figura 74). Para este grupo, a presença de um pico em $2\theta=22^\circ$ no difratograma obtido após a modificação com nanopartículas de sílica (Figura 74) indica a presença de SiO_2 cristalino sobre as superfícies, atribuído à sua fase monoclinica 01-082-1571 (C) – Silicon oxide, segundo o banco de dados JPDCS, com parâmetros de rede – a: 4.70820- b: 5.52820- c: 5.00640- ângulos alpha 90.000 - beta 107.835 - gamma 90.000 – e célula primitiva – Pm(6). A estrutura deste óxido está representada na figura 75.

Figura 74 - Gráfico: Difratogramas obtidos para os discos de zircônia com diferentes tratamentos. Disco sem tratamento e recoberto com nanofilme ZrO_2 apresentam a mesma característica difratográfica.

Figura 75: Representação da célula unitária monoclinica de SiO_2 . Os átomos em azul representam Si e O em vermelho.

A figura 76 mostra uma representação esquemática da célula unitária, na qual os átomos verdes indicam O e os átomos vermelhos os Zr.

Figura 76: Representação esquemática da célula unitária tetragonal do óxido de zircônio.

Os resultados obtidos diante dos testes desenvolvidos na 3ª fase do projeto, desenvolvida sobre pilares e coroas, os quais foram submetidos a ensaios de simulação para avaliações da sobrevida do sistema protético e da união adesiva entre coroas e pilares são apresentados nas tabelas e gráficos a seguir:

4.9 Fadiga termomecânica acelerada

Para calcular os estimadores, primeiramente, foi realizado uma tábua de sobrevida ordenando os tempos em ordem crescente (Tabelas 19, 20 e 21).

Tabela 19. Tábua de sobrevida - Resistência à fadiga dos grupos MonoRo e PrenRo

Grupo (Número de amostras)	Amostra	Carga (N)	Ciclos	Padrão de Falha
MonoRo (n=18)	5	240	83497	TiBase
	14	240	84364	TiBase
	6	280	102608	TiBase
	13	280	102921	TiBase
	12	280	102974	TiBase
	18	280	104418	TiBase
	7	280	111380	TiBase
	8	320	121401	TiBase
	9	320	122457	TiBase
	17	320	131170	TiBase
	16	320	134001	TiBase
	1	320	140000	Sem falha
	2	320	140000	Sem falha
	3	320	140000	Sem falha
	4	320	140000	Sem falha
	10	320	140000	Sem falha
	15	320	140000	Sem falha
	11	320	140000	Sem falha
PrenRo (n=18)	18	80	3532	Porcelana
	17	160	42056	Porcelana
	1	160	57140	Porcelana
	9	200	60318	Porcelana
	16	200	60497	Porcelana
	6	200	61592	Porcelana
	3	240	81307	Porcelana
	11	240	85632	Porcelana
	12	240	85725	Porcelana
	8	240	88643	TiBase
	7	240	94644	Porcelana
	15	240	99861	Porcelana
	10	280	100108	Porcelana
	14	280	102175	TiBase
	13	280	117923	Pilar
	4	280	118753	TiBase
	5	320	120041	Porcelana
	2	320	124427	TiBase

*Grupos com n<18 apresentaram falha em corpos de prova no momento do posicionamento destes na máquina de ciclagem. Desta forma, foram excluídos dos destes.

Tabela 20. Tábua de sobrevida - Resistência à fadiga dos grupos MonoSi e PrenSi

Grupo (Número de amostras)	Amostra	Carga (N)	Ciclos	Padrão de Falha
MonoSi (n=18)	10	160	49536	TiBase
	18	160	43029	Pilar
	11	240	85051	TiBase
	13	200	60197	Pilar
	17	200	63246	TiBase
	6	200	71569	TiBase
	8	240	85223	TiBase
	7	240	85229	TiBase
	12	240	85646	Pilar
	14	240	86352	TiBase
	9	240	88383	TiBase
	3	280	102618	Pilar
	1	280	102681	Pilar
	16	280	104931	TiBase
	4	280	115844	TiBase
	5	320	120572	TiBase
	2	320	127627	TiBase
	15	320	140000	Pilar
PrenSi (n=17)	10	80	15074	Pilar
	12	160	41199	Porcelana
	17	200	60326	Porcelana
	6	200	64318	TiBase
	4	200	69310	TiBase
	5	200	70651	TiBase
	15	240	83018	TiBase
	14	240	83574	TiBase
	1	240	84450	TiBase
	13	240	84660	Porcelana
	16	240	85635	TiBase
	3	240	89211	Porcelana
	9	240	92950	TiBase
	2	240	93119	TiBase
	11	280	103098	Pilar
	8	320	129912	TiBase
	7	320	140000	Sem falha

*Grupos com n<18 apresentaram falha em corpos de prova no momento do posicionamento destes na máquina de ciclagem. Desta forma, foram excluídos dos testes.

Tabela 21. Tábua de sobrevida - Resistência à fadiga dos grupos MonoSiZr e PrenSiZr

Grupo (Número de amostras)	Amostra	Carga (N)	Ciclos	Padrão de Falha
MonoSiZr (n=15)	15	160	40707	Pilar
	11	240	90037	Pilar
	12	240	91036	Pilar
	13	280	100550	Pilar
	10	280	105273	TiBase
	14	320	128993	TiBase
	7	320	140000	Sem falha
	8	320	140000	Sem falha
	9	320	140000	Sem falha
	4	320	140000	Sem falha
	5	320	140000	Sem falha
	6	320	140000	Sem falha
	1	320	140000	Sem falha
	2	320	140000	Sem falha
	3	320	140000	Sem falha
PrensSiZr (n=18)	12	200	69621	TiBase
	11	200	66985	TiBase
	7	200	70763	Porcelana
	6	200	78393	TiBase
	18	240	80024	TiBase
	17	240	80939	Porcelana
	9	240	82820	TiBase
	8	240	83431	TiBase
	3	240	84014	Porcelana
	13	240	86560	TiBase
	4	240	83988	Porcelana
	2	240	87363	TiBase
	10	240	94096	TiBase
	14	280	101025	TiBase
	16	280	103790	Pilar
	1	280	107987	TiBase
	5	320	120380	Porcelana
	15	320	140000	Sem falha

*Grupos com n<18 apresentaram falha em corpos de prova no momento do posicionamento destes na máquina de ciclagem. Desta forma, foram excluídos dos testes.

4.9.1 Análise de sobrevivência – Probabilidade de sobrevida

A resistência à fadiga e as taxas de sobrevivência dos conjuntos análogo-pilar-coroa são apresentados nas tabelas 22 e 23 e gráfico a seguir (Figura 77).

O número de cargas até falha de 104 corpos de provas foi analisado considerando o estimador de produto-limite de Kaplan-Meier (Kaplan; Meier, 1958). As comparações entre as curvas de sobrevividas foram realizadas considerando modelo de regressão paramétrica com distribuição Weibull.

Tabela 22. Estimativa da probabilidade de sobrevida, tabela de Kaplan Meier.

Grupo	Carga (N)	N. indivíduos em risco	N. Evento	Probabilidade de Sobrevida	Erro Padrão	IC 95%	
						LI	LS
MonoRo	80	18	0	1	-	-	-
	120	18	0	1	-	-	-
	160	18	0	1	-	-	-
	200	18	0	1	-	-	-
	240	18	2	0,889	0,0741	0,755	1
	280	16	5	0,611	0,1149	0,423	0,883
	320	11	4	0,389	0,1149	0,218	0,694
MonoSi	80	18	0	1	-	-	-
	120	18	0	1	-	-	-
	160	18	2	0,889	0,0741	0,7549	1
	200	16	3	0,722	0,1056	0,5423	0,962
	240	13	6	0,389	0,1149	0,2179	0,694
	280	7	4	0,167	0,0878	0,0593	0,468
	320	3	3	0	-	-	-
MonoSiZr	80	15	0	1	-	-	-
	120	15	0	1	-	-	-
	160	15	1	0,933	0,0644	0,815	1
	200	14	0	-	-	-	-
	240	14	2	0,8	0,1033	0,621	1
	280	12	2	0,667	0,1217	0,466	0,953
	320	10	1	0,6	0,1265	0,397	0,907
PrenRo	80	18	1	0,944	0,054	0,8443	1
	120	18	0	-	-	-	-
	160	17	2	0,833	0,0878	0,6778	1
	200	15	3	0,667	0,1111	0,4809	0,924
	240	12	6	0,333	0,1111	0,1734	0,641
	280	6	4	0,111	0,0741	0,0301	0,41
	320	2	2	0	-	-	-
PrenSi	80	17	1	0,9412	0,0571	0,8357	1
	120	17	0	-	-	-	-
	160	16	1	0,8824	0,0781	0,7418	1
	200	15	4	0,6471	0,1159	0,4555	0,919
	240	11	8	0,1765	0,0925	0,0632	0,493
	280	3	1	0,1176	0,0781	0,032	0,432
	320	2	1	0,0588	0,0571	0,0088	0,394
PrenSiZr	80	18	0	1	-	-	-
	120	18	0	1	-	-	-
	160	18	0	1	-	-	-
	200	18	4	0,7778	0,098	0,6076	0,996
	240	14	9	0,2778	0,1056	0,1319	0,585
	280	5	3	0,1111	0,0741	0,0301	0,41
	320	2	1	0,0556	0,054	0,00827	0,373

*Grupos com n<18 apresentaram falha em corpos de prova no momento do posicionamento destes na máquina de ciclagem. Desta forma, foram excluídos dos destes.

Figura 77 - Gráfico. Estimativas da probabilidade de sobrevivência (Kaplan Meier).

Tabela 23. Estimativas dos parâmetros do modelo de regressão paramétrico Weibull.

Parâmetro	Estimativa	Erro Padrão	IC 95%		P-valor
Intercepto	5,8088	0,0545	5,702	5,9156	<,0001
MonoSi	-0,227	0,0698	-0,3639	-0,0901	0,0012
MonoSiZr	0,0744	0,0913	-0,1046	0,2534	0,4152
PrenSi	-0,2723	0,0715	-0,4125	-0,1321	0,0001
PrenSiZr	-0,2421	0,0703	-0,3798	-0,1044	0,0006
PrenRo	-0,2576	0,07	-0,3948	-0,1204	0,0002
Scale	0,1796	0,0156	0,1515	0,2129	
Weibull	5,5683	0,4836	4,6968	6,6016	

*Referência grupo MonoRo

Grupos PrenSiZr, MonoSi, PrenRo e PrenSi diferem estatisticamente do grupo MonoRo. Já o grupo MonoSiZr não difere do grupo MonoRo. Para os grupos com coeficiente estimado negativo (por exemplo $\widehat{\beta} = -0,3998$) podemos dizer que ser do grupo PrenSiZr diminui a probabilidade de sobrevivência estimada em relação ao grupo MonoRo. Idem para os outros grupos com exceção do grupo MonoSiZr.

As amostras do grupo MonoRo apresentaram sobrevida de 38,9% ao final dos 140.000 ciclos, sendo que 7 amostras se mantiveram íntegras após aplicação do ciclo de 320N. Já para o grupo MonoSiZr, 10 amostras iniciaram o ciclo de carga final (320N), sendo que apenas 1 amostra falhou (sobrevida de 60%). Porém, estes grupos apresentam-se estatisticamente semelhantes entre si quanto à sobrevida.

Todos os grupos nos quais as coroas foram confeccionadas pela injeção de cerâmica de cobertura sobre *coping* de zircônia (PrenRo, PrenSi e PrenSiZr), apresentaram probabilidade de sobrevivência semelhantes e inferiores aos grupos confeccionados a partir de coroas

monolíticas (MonoRo e MonoSiZr). Apenas MonoSi apresentou sobrevida semelhante às coroas prensadas, sendo que para este grupo 3 coroas iniciaram o último carregamento (320N), tendo as 3 falhado. Em 280N, a sobrevida de MonoSi foi de 16,7%, com 7 coroas iniciando o ensaio e 4 mantendo-se até o fim. Em PrenRo, 2 amostras iniciaram o último carregamento e falharam antes do término. Para a carga de 280N, 6 amostras iniciaram o ensaio e 4 falharam, com sobrevida de 11,1%. Em PrenSi, 2 corpos de prova iniciaram o último ciclo de carga, finalizando 1 amostra ao final dos 140.000 ciclos (sobrevida de 5,8%). Quanto ao grupo PrenSiZr, 2 amostras iniciaram o ciclo com 320N, mas apenas 1 finalizou o teste sem falhar (sobrevida de 5,56%).

4.9.2 Análise do padrão de falha

A distribuição dos padrões de falha encontrados após o ensaio de fadiga é apresentada na tabela 21.

Tabela 24. Distribuição (%) dos padrões de falha entre os grupos testados.

Padrão de falha	Grupos					
	MonoRo (n=18)	PrenRo (n=18)	MonoSi (n=18)	PrenSi (n=17)	MonoSiZr (n=15)	PrenSiZr (n=18)
Coroa monolítica	0%	-	0%	-	0%	-
Porcelana de cobertura	-	72,22%	-	23,53%	-	27,78%
TiBase	61,11%	22,22%	66,67%	58,82%	13,33%	61,11%
Pilar	0%	5,56%	33,33%	11,76%	26,67%	5,56%
Sem falhas	38,89%	0%	0%	5,89%	60%	5,56%

*Grupos com n<18 apresentaram falha em corpos de prova no momento do posicionamento destes na máquina de ciclagem. Desta forma, foram excluídos dos dados.

Grupos com coroas monolíticas não apresentaram falhas nas coroas, tendo estas ocorrido majoritariamente nos TiBases, com exceção do grupo MonoSiZr, onde a maior porcentagem de falhas ocorreu nos pilares (26,67%). Grupo MonoRo apresentou falhas exclusivamente em TiBases (61,11%). Nos grupos com coroas prensadas, as falhas ocorrem predominantemente no TiBase e porcelana de cobertura, com maior porcentagem de falha nos TiBases. Grupos PrenSi e PrenSiZr apresentaram maior porcentagem de falha nos TiBases (58,82% e 61,11%, respectivamente), comparativamente ao grupo PrenRo, onde a maioria das falhas ocorreu na porcelana de cobertura (72,22%).

4.9.3 Microscopia eletrônica de varredura dos padrões de falha

Imagens macroscópicas dos padrões de falhas encontrados estão representado nas figuras 78 e 79.

Figura 78. Imagens em MEV dos padrões de falha dos conjuntos análogo-pilar-coroa. **MonoRo sem falhas ao final da ciclagem** - **A:** parte superior da coroa em menor aumento; **B:** parte inferior da coroa em menor aumento; **C:** interface TiBase/pilar. **MonoRo falha em TiBase** – **D:** região de fratura do TiBase em sua base; **E:** conexão TiBase/pilar; **F:** fratura de pilar em área de assentamento ao TiBase. **PrenRo falha em pilar** – **G:** fratura de pilar em área de conexão ao TiBase; **H:** fratura pilar região coronária; **I:** fratura do pilar vista aproximada. **MonoSi falha em TiBase** – **J:** região de fratura da base do TiBase e conexão com pilar; **K:** interface TiBase/pilar com fratura na linha de cimentação; **L:** fratura na linha de cimentação em vista aproximada. **MonoSi falha em pilar** – **M:** pilar fraturado; **N:** região de assentamento do pilar em vista aproximada; **O:** região superior do pilar fraturado em vista aproximada.

Figura 79. Imagens em MEV dos padrões de falha dos conjuntos análogo-pilar-coroa.

PrenSi falha em porcelana – **A:** faceta de porcelana de recobrimento após lascamento; **B:** área de aplicação de carga; **C:** propagação de trincas que levaram ao lascamento. **PrenSi falha em pilar** – **D:** fratura do pilar região coronária vestibular; **E:** fratura de pilar região coronária palatina; **F:** fratura de pilar região vestibular em vista aproximada. **MonoSiZr falha em pilar e coroa** – **G:** fratura de pilar em área de conexão ao TiBase estendendo-se à coroa; **H:** fratura da coroa de zircônia em contato com pilar; **I:** fratura do pilar vista aproximada. **PrenSiZr falha em pilar** – **J:** fratura de pilar região vestibular; **K:** fratura de pilar região palatina; **L:** vista aproximada de pilar fraturado região vestibular.

4.10 Ciclagem termomecânica – Ensaio de simulação de uso

Após ensaio de simulação de uso, com corpos de prova submetidos a 2.000.000 de ciclos contínuos com frequência de 2Hz, sob carga constante de 120N e temperaturas oscilando entre 5°C-55°C (40 segundos de imersão em cada temperatura), os conjuntos análogo-pilar-coroa foram levados à máquina universal de ensaios, onde foram submetidos a testes de tração para avaliação da resistência de cimentação após aplicação das tensões imprimidas pelo ensaio termomecânico, comparando os grupos quantos à qualidade e estabilidade da união adesiva obtida por cada tratamento desenvolvido sobre os pilares.

4.10.1 Resistência à tração

Os valores de resistência à tração foram tabulados e comparados. Além do registro destes valores, o padrão de falha foi classificado para aquelas amostras onde a falha ocorreu entre a coroa e o pilar, seguindo a mesma classificação aplicada aos discos e cilindros submetidos a cisalhamento: falhas adesivas (falha na interface cimento/superfície tratada do pilar); falhas mistas [(associação de falhas adesivas e falhas coesivas (falha do cimento resinoso)] ou falhas não classificáveis [(falhas exclusivamente coesivas do cimento ou falhas na interface cimento/superfície não-tratada (região interna da coroa/*coping*)]. Altos valores de resistência de união estão relacionados com elevadas porcentagens de falhas mistas ou não classificáveis.

Os dados obtidos e suas comparações são apresentados nas tabelas 25, 26 e 27.

Tabela 25. Medidas de posição central e de dispersão da força em relação aos grupos (N).

Grupo	N. Obs.	Média	Desvio Padrão	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
Mono Ro	6	239,94	146,57	222,99	146,7	287,53	64,55	494,87
Mono Si	9	231,24	145,2	176,04	152,57	228,85	54,77	508,56
Mono SiZr	7	406,01	149,11	404,89	252,32	577,02	205,38	588,76
Pren Ro	6	305,14	140,38	300,25	211,25	404,89	115,4	498,78
Pren Si	9	231,02	151,4	164,3	138,88	311	84,11	565,28
Pren SiZr	6	266,02	69,48	259,17	193,64	332,52	193,64	357,95

*Grupos com n<9 apresentaram falha espontânea após ciclagem, não sendo submetidos ao ensaio de tração.

*Grupo MonoRo: falha de 2 corpos de prova durante ciclagem (soltura da conexão interna TiBase/análogo), portanto foram excluídos do ensaio de tração.

Tabela 26. Medidas de posição central e de dispersão da força em relação aos grupos e em relação aos tipos de falha (N).

Grupo	Falha	N. Obs.	Média	Desvio Padrão	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
Mono Ro	coroa/pilar	2	279,71	304,28	279,71	64,55	494,87	64,55	494,87
	TiBase/pilar	4	220,05	57,95	222,99	180,93	259,17	146,7	287,53
Mono Si	coroa/pilar	7	213,2	142,89	176,04	144,74	228,85	54,77	508,56
	TiBase/pilar	2	294,38	189,48	294,38	160,39	428,36	160,39	428,36
Mono SiZr	coroa/pilar	4	509,05	88,91	521,28	435,21	582,89	404,89	588,76
	TiBase/pilar	3	268,62	72,78	252,32	205,38	348,17	205,38	348,17
Pren Ro	coroa/pilar	2	227,88	23,51	227,88	211,25	244,5	211,25	244,5
	TiBase/pilar	4	343,77	163,37	380,44	235,7	451,84	115,4	498,78
Pren Si	coroa/pilar	8	189,24	90,78	154,52	132,03	259,17	84,11	338,39
	TiBase/pilar	1	565,28	0	565,28	565,28	565,28	565,28	565,28
Pren SiZr	coroa/pilar	6	266,02	69,48	259,17	193,64	332,52	193,64	357,95

Tabela 27. Análise de variância.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	Estatística F	P-valor
Grupo	5	168047,39	33609,48	2,35	0,06
Falha	1	2228,64	2228,64	0,16	0,70
Grupo*Falha	4	255460,38	63865,09	4,46	0,01

Pelas tabelas acima constatamos que não existe diferença estatística em relação aos grupos e nem em relação a falha, mas que existe uma interação entre o tipo de falha em relação aos grupos. No grupo MonoRo a média de força foi de 279,71 para o tipo de falha coroa/pilar já no grupo MonoSi a média de força foi maior para o tipo de falha TiBase/pilar. O comportamento médio da força é diferente nos grupos dependendo do tipo de falha.

4.10.2 Análise do padrão de falha

A distribuição dos padrões de falha encontrados após o ensaio de simulação de uso é apresentada na tabela 25.

Tabela 28. Distribuição (%) dos padrões de falha entre os grupos testados.

Padrão de Falha		Grupos					
		Mono Ro	Pren Ro	Mono Si	Pren Si	Mono SiZr	Pren SiZr
		(n=7)	(n=9)	(n=9)	(n=9)	(n=9)	(n=9)
Coroa/ Pilar	Adesiva	0	0	0	0	0	0
	Mista	0	0	22,22	22,22	33,33	11,11
	Não classificável	14,29	22,22	55,56	66,67	11,11	55,56
Falha espontânea	Adesiva	0	0	0	0	0	0
	Mista	0	0	0	0	0	0
	Não classificável	0	33,33	0	0	22,22	33,33
TiBase/Pilar	Tração	71,43	44,44	22,22	11,11	33,33	0
	Espontânea	14,29	0	0	0	0	0

As falhas originadas a partir do ensaio de tração que ocorreram na união coroa/pilar foram mistas ou não-classificáveis, sendo que as últimas foram encontradas em maiores porcentagens do que mistas, com exceção do grupo MonoSiZr, onde as falhas mistas foram mais incidentes (33,33%). Para os grupos MonoRo e PrenRo, nesta mesma região de análise, foram verificadas apenas falhas não classificáveis (14,29% e 22,22%, respectivamente).

Após ciclagem termomecânica foram identificadas falhas espontâneas. Ou seja, finalizada a ciclagem e analisados os corpos de prova antes de serem submetidos ao ensaio de tração, foi verificado a presença de falhas não classificáveis entre coroa/pilar para os grupos PrenRo (33,33%), MonoSiZr (22,22%) e PrenSiZr (55,56%). Não foram encontradas falhas espontâneas classificadas em adesivas ou mistas.

Ainda foram verificadas falhas na união TiBase/pilar para todos os grupos, com exceção de PrenSiZr. MonoRo apresentou a maior porcentagem de falhas nesta união após ensaio de tração (71,43%), sendo que uma das falhas (14,29%) ocorreu espontaneamente após ciclagem termomecânica.

4.10.3 Microscopia eletrônica de varredura dos padrões de falha

Da mesma forma que para o ensaio de fadiga mecânica acelerada, amostras representativas de cada grupo foram selecionadas para terem as superfícies examinadas em MEV. Imagens macroscópicas dos padrões de falhas encontrados estão representados nas figuras 80, 81 e 82.

Figura 80. Imagens em MEV dos padrões de falha dos conjuntos análogo-pilar-coroa.

MonoRo falha na interface TiBase/pilar – **A:** conexão pilar/TiBase; **B:** conexão pilar/TiBase vista aproximada região palatina; **C:** conexão pilar/TiBase vista aproximada região vestibular; **MonoRo falha coesiva** – **D:** interface de união coroa/pilar vestibular; **E:** interface de união coroa/pilar palatina; **F:** falha coesiva, com cimento aderido à coroa e pilar.

PrenRo falha na interface TiBase/pilar – **G:** conexão pilar/TiBase; **H:** conexão pilar/TiBase vista aproximada região vestibular; **I:** conexão pilar/TiBase vista aproximada região palatina. **PrenRo falha não classificável** – **J:** interface de união coroa/pilar palatina;

K: interface de união coroa/pilar vestibular; **L:** linha de cimentação com cimento predominantemente aderido ao pilar.

Figura 81. Imagens em MEV dos padrões de falha dos conjuntos análogo-pilar-coroa. **MonoSi falha não classificável** – **A:** interface de união coroa/pilar vestibular; **B:** interface de união coroa/pilar palatina; **C:** linha de cimentação com cimento predominantemente aderido ao pilar. **MonoSi falha na interface TiBase/pilar** – **D:** conexão pilar/TiBase; **E:** conexão pilar/TiBase vestibular - vista aproximada; **F:** conexão pilar/TiBase palatina - vista aproximada; **MonoSi falha mista** – **G:** interface de união coroa/pilar; **H:** região incisal do pilar com cimento aderido à coroa; **I:** linha de cimentação com cimento predominantemente aderido à coroa. **PrenSi falha na interface TiBase/pilar** – **J:** conexão pilar/TiBase região vestibular com desajuste no assentamento do pilar ao TiBase; **K:** conexão pilar/TiBase região palatina com desajuste no assentamento do pilar ao TiBase; **L:** interface coroa/pilar íntegra. **PrenSi falha mista** – **M:** interface de união coroa/pilar região vestibular; **N:** interface de união coroa/pilar região palatina; **O:** cimento resinoso aderido tanto ao pilar quanto à coroa. **PrenSi falha coesiva** – **P:** interface de união coroa/pilar palatina; **Q:** interface de união coroa/pilar vestibular; **R:** linha de cimentação com cimento predominantemente aderido ao pilar.

Figura 82. Imagens em MEV dos padrões de falha dos conjuntos análogo-pilar-coroa.

MonoSiZr falha na interface TiBase/pilar – **A:** conexão pilar/TiBase; **B:** conexão pilar/TiBase vista aproximada região vestibular; **C:** conexão pilar/TiBase vista aproximada região palatina; **MonoSiZr falha mista** – **D:** interface de união coroa/pilar; **E:** região incisal do pilar com cimento aderido à coroa; **F:** linha de cimentação com cimento aderido ao pilar. **MonoSiZr falha coesiva** – **G:** interface de união coroa/pilar; **H:** linha de cimentação com cimento predominantemente aderido ao pilar; **I:** linha de cimentação com cimento aderido ao pilar. **PrenSi falha coesiva** – **J:** interface de união coroa pilar; **K:** linha de cimentação com cimento aderido ao pilar; **L:** linha de cimentação com cimento aderido ao pilar - vista aproximada. **PrenSiZr falha mista** – **M:** interface de união coroa/pilar; **E:** região incisal do pilar com cimento deslocado tanto da coroa como do pilar; **O:** linha de cimentação com cimento aderido à coroa.

Discussão

5 DISCUSSÃO

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito de diferentes tratamentos de superfície da zircônia no beneficiamento das qualidades de adesão do material, bem como investigar a influência desses tratamentos nos padrões de rugosidade, molhabilidade, energia livre de superfície, topografia superficial, variações no módulo de elasticidade dinâmico, resistência do material e estabilidade da união adesiva.

Diferentes métodos de tratamento superficial da zircônia estão sendo desenvolvidos para melhorar sua resistência de união a cimentos resinosos (Gargari et al., 2010; Inokoshi et al., 2014; Papia et al., 2014; Özcan; Bernasconi, 2015). Os tratamentos propostos neste trabalho resultaram em qualidades de adesão distintas entre os grupos avaliados. Assim, a hipótese de que os diferentes tratamentos superficiais interferem na qualidade adesiva da zircônia foi corroborada.

Basicamente três modalidades de material cerâmico restaurador podem ser selecionadas para reabilitações dento ou implantossuportadas: cerâmicas feldspáticas, cerâmicas de dissilicato de lítio e cerâmicas de óxido de zircônio (Lawson; Burgess, 2014; Li et al., 2014). As duas primeiras, cerâmicas com elevado conteúdo vítreo em sua composição. A última, um aglomerado denso de óxido de zircônio estabilizado por ítria, classificado periodicamente como metal de transição, com pouca ou nenhuma porção vítrea em sua composição, altamente estável em condições normais de temperatura e pressão, tem sua qualidade adesiva aos materiais resinosos dificultada.

Para que o processo de adesão seja consolidado, é imprescindível que as cerâmicas sejam submetidas a tratamentos de superfície específicos, a depender de sua composição, sendo que a presença de sílica na composição do material cerâmico, até então, tem se mostrado a peça fundamental para atuar no processo de adesão ao cimento resinoso por meio da silanização. Na categoria das cerâmicas com baixo conteúdo de sílica, não-condicionáveis pelo ácido hidrofúorídrico em concentrações e tempo habituais, onde são enquadradas as cerâmicas à base de óxido de zircônio, a escassez de sílica dificulta sobremaneira a adesão a materiais resinosos. Para que cimentações adesivas longevas possam ser desenvolvidas com este grupo de material, é necessário lançar mão de técnicas distintas, ainda não absolutamente sedimentadas na literatura, que favoreçam a união adesiva da zircônia ao cimento resinoso (Gargari et al., 2010; Inokoshi et al., 2014; Papia et al., 2014; Özcan; Bernasconi, 2015). Desta forma, desenvolver e testar tratamentos superficiais para aprimorar a adesão à zircônia foi o foco da presente pesquisa.

Neste trabalho de pesquisa foi selecionado para as cimentações o cimento resinoso Panavia F 2.0. Além deste ser material consagrado na literatura com anos de pesquisa e desenvolvimento, o fabricante afirma que estão presentes em sua composição monômeros de metacrilato 10-MDP, com comprovada afinidade aos óxidos metálicos da zircônia (Cavalcanti et al., 2009; Lehmann; Kern, 2009; de Souza et al., 2010; Yun et al., 2010; Dias de Souza et al., 2011; Miragaya et al., 2011; Keul et al., 2013; Menani et al., 2014; Shin et al., 2014; Özcan; Bernasconi, 2015; Nagaoka et al., 2017; Negreiros et al., 2017).

Este trabalho propõe métodos de modificação mecânicos, químicos e associação de ambos, no intuito de favorecer a união entre zircônia e cimento resinoso, conjugando as melhores qualidades de molhabilidade, energia de superfície, rugosidade superficial e união química.

A definição da quantidade de camadas a ser depositada sobre as superfícies dos discos para os grupos 4, 5, 6 e 7 foi desenvolvida a partir de estudo piloto, no qual foram avaliadas características de molhabilidade, energia de superfície e morfologia superficial das amostras. Foi possível definir como ideal para os testes subsequentes modificar as superfícies de G4 com 10 camadas de nanopartículas, uma vez que esta quantidade de camadas promoveu os menores valores de ângulo de contato e maiores valores de energia de superfície (Tabelas 2 e 4). Para G5, foi definida a quantidade de 5 camadas. Neste grupo não foram verificadas diferenças entre as quantidades de camadas quando analisado o ângulo de contato. Apesar da menor energia de superfície encontrada para 5 camadas, esta quantidade foi selecionada tendo em vista o elevado valor absoluto obtido (Tabela 4). Considerando a molhabilidade semelhante entre os grupos, trabalhar com a aplicação de apenas uma camada de nanopartículas de óxido de sílica poderia gerar escassa deposição de sílica superficial, a qual é peça fundamental para a adesão. Não utilizar mais que 5 camadas seria justificável por não haver diferença entre as molhabilidades e aplicar 10 ou 20 camadas dispenderia tempo elevado e aumento de custos. Em G6, 5 camadas foram selecionadas tendo em vista a menor molhabilidade encontrada (semelhante a 10 camadas) (Tabela 2) e a semelhança estatística para energia de superfície entre as camadas (Tabela 4). Da mesma forma, aplicar 10 camadas dispenderia tempo e custos, sem melhorias consideráveis nas características avaliadas.

A morfologia das amostras recobertas com os filmes (G4, G5 e G6) contendo nanopartículas foi analisada por MEV. Observa-se um preenchimento das irregularidades da amostra branco - controle quando o número de camadas depositada varia entre 1 e 20 para todos os grupos. Nas amostras contendo 5 camadas já é possível observar a deposição de nanopartículas sobre as partículas maiores que compõem o branco. Com 10 camadas

depositadas observa-se a deposição de nanopartículas nos interstícios, que culmina em total recobrimento e evidente uniformização da superfície das amostras quando depositadas 20 camadas (Figuras 64, 65 e 66).

O jateamento das amostras com Rocatec, seja ele após jateamento com óxido de alumínio (G1) ou após tratamento com HF (G3), gera os menores valores de ângulo de contato, e consequente melhores características de molhabilidade (hidrofilicidades elevadas) (Tabela 16), que deve estar relacionado, especialmente, com aumento da regularização e uniformização do padrão superficial, visualizado tanto em MCVL (Figura 69) quanto em MEV (Figura 71). O jateamento com Rocatec leva à formação de um recobrimento homogeneamente distribuído sobre a superfície da amostra, composto por partículas de aproximadamente 40 nm (Figuras 71B e 71D). Levando em consideração o padrão superficial das amostras, que mesmo sem tratamento já se apresentava rugoso pelo processo de usinagem, não foram verificados aumentos de rugosidade (Tabela 11), apenas modificações da morfologia superficial das amostras. G3 apresentou redução da rugosidade superficial, porém, estatisticamente semelhante a G1. É provável que o jateamento com óxido de alumínio desenvolvido em G1, previamente à silicatização, tenha maior potencial de modificação da superfície do que o ataque com ácido hidrofúorídrico nas concentrações e tempo propostos. Isto explica a redução de rugosidade superficial encontrada em G3. Estas modificações na morfologia superficial levam a aumentos na γ_s , apresentando estes dois grupos os maiores valores de energia livre de superfície.

Quando comparadas as características de molhabilidade e energia de superfície destes grupos com G2, apenas tratado quimicamente com HF, percebe-se neste, redução significativa da molhabilidade e energia de superfície. Este tratamento torna a superfície menos molhável, o que deve estar relacionado com a presença de novos grupos químicos nas superfícies, originados pela reação química do HF com a superfície da zircônia. Por consequente, esta redução também é refletida nos valores de γ_s , que é diminuída especialmente devido à queda dos valores em sua componente polar (Tabela 16). As amostras de zircônia tratadas com HF (G2) quando analisadas em ATR-FTIR exibem banda complexa na região $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$, que está relacionada com a formação de ligações O-F e O-Zr-F presentes na estrutura de oxi-fluoretos de zircônio (Figura 73B). Esta banda indica que ocorre reação química entre o ácido e o óxido de zircônio, o que consome energia livre de superfície, levando à sua diminuição. O jateamento com Rocatec remove, fisicamente, parte deste novo material depositado, evidenciado pela distorção da banda (Figura 73C), e promove aumento da molhabilidade e energia de superfície. Em MEV verifica-se a deposição de nanopartículas com aproximadamente 40 nm sobre as

superfícies tratadas com HF (Figura 71C). Este achado corrobora a formação de uma nova fase mineral, identificada no espectro ATR-FTIR desta amostra como oxi-fluoreto de zircônio.

Aumentos de rugosidade (Tabela 11) também têm potencial para elevar a γ_s (Matinlinna; Vallittu, 2007; Ramakrishnaiah et al., 2016), característica explicitada nos grupos 4, 5 e 6 (Tabela 16). Estes grupos tratados pela deposição de nanofilmes apresentaram os maiores valores de rugosidade superficial e também os maiores valores de energia de superfície. Estes tratamentos imprimem superfícies irregulares, sem uniformidade, verificados em MCVL (Figura 70), o que certamente foi responsável pelo aumento da rugosidade superficial. Em contrapartida, o tratamento químico com HF (G2) gerou o menor valor de rugosidade e consequente menor valor de energia de superfície, também refletida nos valores reduzidos de molhabilidade, somada à presença dos novos grupos químicos formados (oxi-fluoretos). Já os grupos 1 e 3, apesar de terem suas superfícies modificadas, apresentaram padrão de modificação uniforme (Figuras 69 e 71). Esta uniformização da superfície promoveu valores mais baixos de rugosidade superficial quando comparados aos grupos 4, 5, 6 e 7. De fato, a rugosidade superficial destes grupos se apresentou inferior à dos demais e estatisticamente semelhante aos discos pós-sinterização (sem tratamento de superfície), exceto em G3 (Tabela 11). Porém, verifica-se que os discos sem tratamentos apresentam rugosidade superficial promovida pela própria ação das brocas durante o processo de usinagem CAD/CAM. Estes discos não receberam qualquer tipo de polimento de superfície, sendo analisados exatamente como saíram da fresadora. É possível que a rugosidade superficial se mostrasse diferente antes e após tratamento de superfície caso os discos tivessem sido polidos. Estabelecendo comparações entre os grupos pré e pós-sinterização (Tabela 11), nota-se que a rugosidade superficial de todos os grupos foi estatisticamente semelhante em ambos os momentos de análise, o que era de se esperar, levando em consideração o padrão semelhante de confecção de todos os corpos de prova a partir de um mecanismo CAD/CAM. Porém, quando são comparadas as rugosidades antes e após sinterização, todos os grupos apresentam elevação da rugosidade final. De fato, o processo de sinterização da zircônia leva à contração de sinterização com redução volumétrica de até 25% e promove o fechamento de espaços vazios (Raigrodski, 2003; Beuer et al., 2010; Davidowitz; Kotick, 2011; Borba et al., 2013; Miyazaki et al., 2013), que leva a modificação do padrão topográfico superficial. Esta modificação microestrutural imprimiu maior rugosidade à superfície dos corpos de prova.

Os grupos G1, G3 e G5, com maior componente polar da energia livre de superfície (γ_s^P) (Tabela 16), também foram os grupos que ofereceram maior resistência adesiva (Tabela 8). Todos estes grupos foram tratados no intuito de depositar sílica na superfície dos corpos de

prova. Tais resultados de cisalhamento corroboram a literatura, que mostra que a presença de sílica seguida de silanização é fator essencial para boa união adesiva (Matinlinna et al., 2013; Özcan et al., 2013; Druck et al., 2014; Iwasaki et al., 2016) e comprova que o agente de ligação silano, aplicado sobre a superfície dos discos previamente à cimentação, interage preferencialmente com superfícies mais polares, hidrofílicas. Silanos são substâncias químicas compostas por moléculas bifuncionais com atividade de superfície, responsáveis por unir as fases orgânicas (matriz resinosa do cimento) a partículas de carga inorgânicas (sílica superficial depositada). Uma das extremidades da molécula contém grupos funcionais que sofrem hidrólise (quebra na presença de água) e reagem com as cargas inorgânicas. No outro extremo, ligações duplas de metacrilato têm potencial de copolimerização e união através de ligações covalentes aos monômeros da matriz orgânica da resina. O cimento resinoso se une ao silano preferencialmente por meio de seu componente orgânico polimerizante hidrofílico (composição segundo bula do material), tendo em vista os maiores resultados de resistência ao cisalhamento obtidos nos grupos onde a componente polar da energia de superfície se sobressaiu à componente dispersiva (apolar) (Tabela 16).

G6, que recebeu tratamento com nanofilme de sílica e zircônia 50%-50%, apresentou resultados de cisalhamento estatisticamente inferiores, uma vez que sobre sua superfície foi eliminada a etapa de silanização. De fato, a silicatização desenvolvida em G1 promoveu qualidade adesiva, corroborando trabalhos que sugerem este método como sendo eficaz para tratamento de superfície em zircônia (Baldissara et al., 2013; Özcan et al., 2013; Druck et al., 2014; Erdem et al., 2014; Papia et al., 2014; Iwasaki et al., 2016). G7 também apresentou valores de resistência ao cisalhamento estatisticamente semelhantes a G1, G3 e G5. Apesar de em G6 o valor da componente polar se mostrar reduzido (Tabela 16), a aplicação do agente silano na superfície ($G7 = G6 + \text{silano}$) provavelmente elevou a energia de superfície (componente polar) bem como a molhabilidade, e compatibilizou a superfície que apresentava sílica com a matriz orgânica do cimento, gerando os elevados valores de resistência ao cisalhamento. G1 e G3 apresentaram os menores valores de molhabilidade e maiores energias de superfície, sendo estatisticamente semelhantes, o que permite inferir que estas propriedades favoreceram, respectivamente, o contato e espalhamento tanto do agente silano quanto do cimento resinoso na superfície tratada da zircônia e seu poder de reatividade.

Além disso, o efeito de composição química parece se sobressair ao efeito do aumento de rugosidade, no quesito beneficiamento das propriedades adesivas. G4, que recebeu recobrimento com nanofilme de óxido de zircônio, apesar de apresentar rugosidade elevada (Tabela 11), apresentou os valores mais baixos de resistência ao cisalhamento ($4,25 \pm 3,0$ MPa).

Tal fato se justifica pela ausência de sílica superficial, que impede que exista união química do agente cimentante à superfície modificada pelo silano. Apesar do tratamento em questão ter proporcionado à superfície aumento da rugosidade ($5,2 \pm 0,27 \mu\text{m}$) comparado aos discos sem tratamento ($3,29 \pm 0,22 \mu\text{m}$) e valores satisfatórios de molhabilidade e energia de superfície (Tabela 16), estas características não foram suficientes para promover união adesiva de qualidade, provavelmente por conta da ausência de sílica na superfície, deixando a resistência adesiva às custas exclusivamente da retenção micromecânica. O mesmo ocorre em G2, que apesar de ter apresentado rugosidade superficial semelhante a G1 e G3, apresentou os valores mais baixos de resistência ao cisalhamento (Tabela 8). O ataque ácido desenvolvido modificou a superfície (Figuras 69 e 71), apenas criando microrretenções, mas não criando condições para que houvesse união química. O imbricamento micromecânico foi pobre quando comparado aos dos grupos nos quais houve a associação de união química e mecânica. A presença do oxifluoreto de zircônio, depositado superficialmente pela ação do ácido hidrófluídrico, também pode ter colaborado para o prejuízo à adesão, reduzindo a energia superficial e inviabilizando ligações químicas. Desta forma, sugere-se a necessidade de silicatização após ataque ácido, tal como desenvolvido em G3, que tem capacidade de remover esta camada de oxifluoreto, recompor parcialmente a energia de superfície e promover melhor adesão, verificada pelos resultados superiores de G3 ($9,14 \pm 2,41 \text{ MPa}$) ao teste de cisalhamento quando comparado a G2 ($7,62 \pm 2,74 \text{ MPa}$). O fato de G2 ter apresentado resistência ao cisalhamento semelhante a G3 pode ser explicado pela presença de moléculas MDP na composição do cimento resinoso.

Os padrões de falha encontrados do rompimento da união adesiva são classificados em 3 modalidades, a depender do local de acometimento da falha: falhas adesivas, falhas coesivas ou falhas mistas. Falhas adesivas são aquelas que ocorrem na interface entre uma superfície e o agente de união. A força adesiva entre agente de união e superfície é menor que a força intermolecular do agente, que se mantém íntegro, rompendo a interface mais fraca. Neste trabalho, falhas adesivas são aquelas que ocorreram entre a superfície tratada da zircônia e o cimento resinoso. O cimento resinoso se desprende da superfície da zircônia, que se mostra limpa (Figura 37C). Falhas coesivas são aquelas nas quais a interface substrato/agente de união se mantém íntegra e a falha acontece na estrutura do agente de união. Forças de adesão são maiores que as forças intermoleculares, promovendo seu rompimento. Falhas mistas ocorrem quando as duas situações anteriores acontecem simultaneamente. Parte da falha acomete a interface de união (substrato/agente de união) e parte acomete a estrutura do agente de união. Neste trabalho, falhas mistas ocorreram quando parte da falha se deu entre cimento resinoso e superfície tratada da zircônia e outra parte acometeu o cimento (Figura 37B). Tendo em vista

que tratamentos de superfície foram desenvolvidos nesta pesquisa apenas na superfície dos discos, mantendo os cilindros não-tratados, não foi possível classificar as falhas em coesivas, uma vez que não foi possível identificar com exatidão se a falha visualizada sobre o disco acometeu exclusivamente o cimento resinoso ou a interface cimento resinoso/superfície não-tratada (Figura 37A). Sendo assim, estes padrões de falha foram denominados “não classificáveis”.

Classificar os padrões de falha encontrados após os testes permite correlacionar estes achados aos valores de resistência de união (Tabela 9). Altos valores de resistência de união estão relacionados a baixas porcentagens de falhas adesivas. As falhas classificadas para todos os grupos foram predominantemente mistas ou não-classificáveis, sendo que G1, G5 e G7 apresentaram as maiores porcentagens de falha não classificável, o que reflete melhores qualidades de união, estabelecendo relação positiva com resultados de resistência ao cisalhamento (Tabela 8). Os demais grupos apresentaram maiores porcentagens de falhas mistas. Tal achado se deve às características do cimento resinoso utilizado, composto por moléculas de monômero fosfatado ácido (MDP), com afinidade comprovada por óxidos metálicos, tal qual o óxido de zircônio, como já comentado (Cavalcanti et al., 2009; Lehmann; Kern, 2009; de Souza et al., 2010; Yun et al., 2010; Dias de Souza et al., 2011; Miragaya et al., 2011; Keul et al., 2013; Menani et al., 2014; Shin et al., 2014; Özcan; Bernasconi, 2015; Nagaoka et al., 2017; Negreiros et al., 2017). Esta molécula é capaz de estabelecer ligação química com a superfície da zircônia e favorecer o processo de adesão, verificado pela ausência de falhas adesivas nos grupos 2 e 4, onde não havia sílica superficial. G6, apesar de ter recebido a deposição de sílica pela modificação com nanopartículas de filme misto ($\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$), não recebeu aplicação de agente silano. Desta forma, a união química do cimento à superfície ocorreu provavelmente pela ação do MDP sobre as nanopartículas de zircônia depositadas e/ou sobre a própria superfície da zircônia, gerando a elevada porcentagem de falhas mistas. Porém, a presença de sílica superficial não silanizada pode ter interferido na reação do MDP com a zircônia, refletindo nos 10% de falhas adesivas verificados para este grupo (Tabela 9).

O efeito da deposição de finas películas de sílica sobre a superfície da zircônia e a qualidade adesiva proporcionada por este tratamento é relatado na literatura (Piascik et al., 2009; Chen et al., 2013; Lung et al., 2013; Druck et al., 2014). A deposição desta película permite a ligação química entre a sílica depositada, o silano, e o cimento resinoso. Nesta pesquisa, este mecanismo de ligação ocorreu quando a superfície de Y-TZP recebeu camadas de óxido de sílica, depositadas pela calcinação de nanofilmes a partir do precursor TEOS.

Piasek et al. (2009) encontraram resultados de alta resistência de união para zircônia tratada pela deposição de vapor de SiO_2 , obtido a partir da reação entre SiCl_4 e vapor de água. A qualidade adesiva entre resina e zircônia tratada foi avaliada após 24 horas de armazenamento em temperatura ambiente. As falhas encontradas foram predominantemente mistas ou coesivas, evidenciando a qualidade de adesão encontrada. Os autores acreditam que os resultados obtidos são promissores, podendo esta metodologia impactar positivamente pela praticidade em modificar quimicamente a zircônia. Chen et al. (2013) acreditam que a deposição de sílica pelo método sol-gel representa método promissor para modificação da superfície, com resultados de resistência adesiva semelhantes a tratamentos desenvolvidos a partir de silicatização, mas mais favoráveis em longo prazo. A solução de nanopartículas foi aplicada sobre as amostras com pincel e calcinada a 400°C . O recobrimento obtido também apresentou biocompatibilidade satisfatória. Lung et al. (2013) encontraram resultados de cisalhamento para amostras tratadas com silicatização superiores às recobertas com sílica a partir do método sol-gel. Valores de cisalhamento aumentam à medida que o tempo de deposição de nanopartículas aumenta. Nanopartículas foram obtidas a partir do precursor TEOS, variando as concentrações de reagentes, e depositadas por 24, 48, 72 e 141 horas. Não foram realizadas calcinações das soluções após deposição. Metade dos corpos de prova foi submetida à termociclagem e a outra metade armazenada a seco. Melhores resultados de união para os grupos tratados com nanopartículas foram obtidos após 141 horas. A termociclagem reduziu significativamente a qualidade de união para todos os grupos, apresentando os grupos com nanopartículas elevados índices de falhas espontâneas. Todas as falhas foram classificadas em adesivas. Druck et al. (2014) avaliaram a qualidade da adesão à superfície da zircônia submetida à silicatização ou recoberta com sílica pela deposição de filmes por método de pulverização. Foram depositados filmes com espessura de 5 e 500 nm. Testes de resistência adesiva foram realizados em metade dos corpos de prova após 24 h após da adesão. A outra metade foi armazenamento por 90 dias e submetida a 10.000 ciclos térmicos. O envelhecimento reduziu a qualidade de adesão para todos os grupos. Em ambas as condições de armazenamento, os grupos que receberam silicatização e filme com 5 nm apresentaram maiores valores de união. A deposição de filmes de sílica com 5 nm parece ser promissora, sendo sugerida como alternativa à silicatização.

Submeter os corpos de prova a testes com termociclagem é uma forma comum de envelhecer o sistema e inferir o desempenho e estabilidade da união adesiva submetida a tensões, associando os efeitos da degradação hidrolítica (ambiente com 100% de umidade) e estresse térmico (oscilações de temperatura) (Lung et al., 2013; Druck et al., 2014; Iwasaki et al., 2016; Chen et al., 2017). No presente trabalho, os corpos de prova após serem cimentados

foram armazenados em ambiente úmido por 24 horas e em seguida submetidos aos testes de cisalhamento, não sendo submetidos a envelhecimentos artificiais que pudessem imprimir tensões na união adesiva, favorecendo sua falha. Desta forma, não foram verificadas falhas espontâneas previamente à execução dos testes de cisalhamento. A literatura mostra que estas falhas são frequentes quando os corpos de prova são submetidos a intenso estresse térmico e mecânico associado ao ambiente totalmente úmido, ou, ainda, que existe redução considerável dos valores de adesão (Lung et al., 2013; Druck et al., 2014). O estresse termomecânico e a ação hidrolítica da água sobre a matriz orgânica do cimento resinoso e sobre a interação MDP-zircônia parecem afetar negativamente a união adesiva à zircônia (Lehmann; Kern, 2009; Keul et al., 2013; Chen et al., 2017). Provavelmente, se os corpos de prova tivessem sido submetidos a envelhecimento artificial, os valores de resistência ao cisalhamento e os padrões de falha encontrados poderiam ser diferentes, bem como poderia haver detecção de falhas de adesão espontâneas.

As zircônias comumente utilizadas recebem componentes químicos que a estabilizam parcialmente (zircônia policristalina tetragonal estabilizada parcialmente por ítria – Y-TZP). Sendo o material submetido a estresses, há potencial para que esta modificação de fases ocorra, mesmo o material apresentando componentes químicos estabilizadores (Candido et al., 2017; Cakir-Omur et al., 2017; Chen et al., 2017). Tais estresses podem contemplar a ação de pontas diamantadas, jateamentos ou ataques ácidos (Karakoca et al., 2009; Monaco et al., 2011; Chintapalli et al., 2014; Subaşı et al., 2014; Bankoglu Güngör et al., 2015).

Neste trabalho, as fases da zircônia tratada foram avaliadas a partir de análises por DRX. Não foram detectadas transformações de fases tetragonal-monoclínica na superfície dos discos avaliados, diferente do que foi verificado no disco branco-controle, sem tratamento. Infere-se que os tratamentos de superfície desenvolvidos não foram capazes de gerar transformação martensítica na superfície do material. Porém, este achado deve ser avaliado com cuidado, tendo em vista que a alta energia da radiação de raios-x fornecida pelo aparelho pode ter causado grande penetração dos feixes na amostra, mascarando as fases cristalinas superficiais, mostrando fases da zircônia situadas mais internamente, estáveis na forma tetragonal. Chen et al. (2017) afirmam que a transformação tetragonal-monoclínica é inevitável clinicamente, e que transformações de fase exacerbadas podem resultar em diminuição da resistência mecânica do material.

As propriedades mecânicas da zircônia submetida aos tratamentos executados neste trabalho foram avaliadas, visando a influência destes tratamentos na transformação martensítica e possíveis modificações das características de resistência do material. Corpos de prova em

formato de barra tiveram seu módulo de elasticidade dinâmico medido antes e após serem submetidos aos tratamentos propostos.

Analisando os valores de módulo de elasticidade dinâmico obtidos a partir de corpos de prova em formato de barras, nas condições pré e pós sinterização e pós-tratamentos, verificamos que não foram encontradas diferenças significantes para cada grupo nas diferentes etapas de obtenção. Levando em consideração o padrão semelhante de confecção de todos os corpos de prova, era de se esperar a semelhança entre os grupos nas condições pré-sinterização e pós-sinterização. Os tratamentos de superfície executados não foram capazes de promover variações significantes do módulo de elasticidade dos corpos de prova. Apenas quando são comparados os valores pré-sinterização com pós-sinterização e pós-tratamento, é que são verificadas diferenças significantes, uma vez que o processo de sinterização da zircônia leva à contração de sinterização com redução volumétrica e fechamento de espaços vazios (Raigrodski, 2003; Beuer et al., 2010; Davidowitz; Kotick, 2011; Borba et al., 2013; Miyazaki et al., 2013), alterando a condição de propagação das ondas sonoras pelo material, e consequentemente os valores de módulo de elasticidade dinâmico.

Diante da ausência de transformação de fases verificada em DRX (Figura 74) e a manutenção do módulo de elasticidade do material pós-tratamentos, é possível sugerir que os tratamentos desenvolvidos não foram capazes de modificar estas propriedades, inferindo que tais não são deletérios à estrutura do material.

A oscilação de fases $t \rightarrow m$ da zircônia submetida à ação de pontas diamantadas e borrachas abrasivas na finalização, acabamento e polimento das peças é discutida como fator indutor de transformação martensítica (Candido et al., 2017). No presente trabalho os corpos de prova foram obtidos em suas características e dimensões desejadas pré-sinterizados. Após a sinterização não foram desenvolvidos tratamentos sobre as peças além dos propostos. Desta forma, as características pré-tratamento foram mantidas.

De fato, avaliar as propriedades mecânicas do material tem valor importante na determinação de suas características mecânicas. O módulo de elasticidade dinâmico é uma das propriedades mecânicas passíveis de ser medida e que traz informações pertinentes ao comportamento do material frente à sua capacidade de deformação elástica. É uma propriedade do material que tem relação com sua rigidez relativa, à medida que quantifica a razão entre tensão e deformação até o limite de proporcionalidade, a partir do qual terá início a deformação plástica. Quanto menor a deformação elástica para determinada tensão, maior o módulo elástico, maior a rigidez do material. Esta é uma das propriedades que pode ser avaliada no intuito de identificar alterações estruturais do material, porém este tipo de avaliação não se

limita a este teste. Inúmeros outros testes complementares podem ser desenvolvidos, a depender dos resultados obtidos (Traini et al., 2014; Cakir-Omur et al., 2017; Orhun et al., 2017).

Para o ensaio de fadiga mecânica acelerada foi utilizado um protocolo de carregamento isométrico com frequência de 5 Hz, iniciando em 80 N, seguido por estágios de 120, 160, 200, 240, 280 e 320 N, com máximo de 20.000 ciclos em cada estágio (Magne et al., 2011). Esta modalidade de ensaio permite extrapolar para condições reais o comportamento do sistema testado até a falha, sendo mais fidedigna à realidade do que testes de carga estática. Pela elevada frequência de ensaio e aumentos progressivos de carga, é possível extrair probabilidades de sobrevida em períodos breves de testes (Fennis et al., 2004; Magne; Knezevic, 2009; Bonfante; Coelho, 2016; Elshiyab et al., 2017).

Sobre as pontas antagonistas utilizadas para aplicação de carga foi aplicada uma camada de resina composta gerando uma superfície plana (Magne et al., 2011), reduzindo a incidência de planos inclinados e pontos de carga localizados que poderiam gerar forças deletérias ao sistema.

A análise de sobrevida mostrou que os grupos MonoRo e MonoSiZr apresentaram as maiores taxas de sobrevida, estatisticamente superiores aos demais, que foram semelhantes. As falhas verificadas no decorrer do teste foram: falha na porcelana de cobertura, falha no TiBase ou falha no pilar de zircônia (Tabela 24). Não foram verificadas falhas na porção coronária das coroas monolíticas (MonoRo, MonoSi e MonoSiZr).

Todos os grupos confeccionados a partir da prensagem de vitrocerâmica fluorapatita (PrenRo, PrenSi, PrenSiZr) apresentaram falhas neste material de revestimento (Tabela 24).

Falhas que acometem materiais de revestimento sobre zircônia são relatadas na literatura, sendo as que ocorrem na interface de união entre porcelana e zircônia denominadas “delaminação”. Esta é uma das falhas frequentes da zircônia com revestimento e pode estar relacionada com as diferenças de propriedades mecânicas dos materiais de revestimento e a zircônia, especialmente propriedades térmicas e mecânicas, e ainda à deficiência de união entre a cerâmica de cobertura e a zircônia (Christensen; Ploeger, 2010; Rinke et al., 2013; Augustín-Panadero et al., 2014; Macedo et al., 2014; Fabris et al., 2016; Madani et al., 2016; Passos et al., 2017; Zaher et al., 2017). Porém, avaliando as falhas encontradas nas porcelanas de revestimento deste trabalho, verifica-se a incidência de um padrão de falha por lascamento, que removeu toda a superfície vestibular da coroa, a partir do ponto de aplicação de carga, na região incisal, mas sem expor a zircônia do *coping* (Figuras 79A, 79B e 79C). Previamente à prensagem da porcelana de revestimento, sobre os *copings* foi aplicada uma camada de agente de união (IPS e.max ZirLiner, Ivoclar Vivadent) A ausência de exposição dos *copings* de

zircônia após as falhas permite supor que a aplicação deste material foi eficaz para manter unida a porcelana de revestimento à zircônia. Macedo et al. (2014), avaliando a qualidade de união de porcelanas feldspáticas a infraestruturas em zircônia, verificaram a presença de delaminação. Todavia, os autores afirmam não terem realizado nenhum procedimento preparatório para beneficiar a união porcelana de revestimento-zircônia, o que pode ter sido preponderante para a incidência desta falha. Zaher et al. (2017) encontraram valores de resistência ao cisalhamento superiores para zircônia recoberta por dissilicato de lítio, sendo o dissilicato sinterizado sobre a zircônia interposto por uma película de cerâmica vítrea de baixa fusão (IPS e.max CAD Crystall), quando comparado a revestimentos sobre a zircônia desenvolvidos por prensagem, pela técnica de cera perdida, de vitrocerâmica fluorapatita interposta por *liner* de união (IPS e.max Ceram ZirLiner). Porém, os autores afirmam que o formato dos corpos de prova em blocos, distante do formato real de próteses odontológicas, e a ausência de envelhecimento dos conjuntos unidos podem ser fatores limitantes de resultados preditivos.

Levando em conta este padrão de falha verificado para os grupos com porcelana prensada, supõem-se que as falhas tenham relação com o posicionamento angulado dos conjuntos na máquina de ciclagem, e a aplicação de carga na região incisal, propagando-se por áreas da coroa sem suporte do *coping* de zircônia. A utilização da zircônia como infraestrutura é pensada para dar resistência à porcelana de revestimento, porém, quando as cargas incidem em regiões onde este suporte não é efetivo, a resistência das porcelanas se torna comprometida por conta de sua friabilidade e incapacidade de se deformar elasticamente. Apesar da ponta para carregamento mecânico das coroas ter sido recoberta com resina composta, minimizando o impacto entre a ponta aplicadora e o corpo de prova, foi verificada falha da cerâmica de cobertura antes do término do ensaio, o que pode ser justificado pela friabilidade da cerâmica de cobertura e o surgimento e propagação de trincas. Microtrincas presentes na estrutura do material crescem plasticamente à medida que tensões são aplicadas. A incapacidade do material em suprimir trincas faz com que a falha catastrófica aconteça. Apesar dos revestimentos neste trabalho terem sido desenvolvidos a partir de processos de prensagem a vácuo, que tem potencial de reduzir a delaminação pela minimização de poros internos da porcelana quando comparada à aplicação estratificada manual (Christensen; Ploeger, 2010; Ishibe et al., 2011), é sabido que o vácuo absoluto não é alcançado, permitindo que ainda assim bolhas de ar se incorporem à estrutura do material, e estas sejam áreas de concentração e propagação de tensões, as quais foram visualizadas em MEV (Figura 83).

Figura 83. Imagem em MEV de bolha detectada no interior da cerâmica de recobrimento

No intuito de resolver os problemas de falha e lascamento, têm sido lançadas no mercado zircônias com elevada translucidez e grande capacidade de mimetização da estrutura dental natural. Estas zircônias permitem a obtenção de coroas monolíticas via processamento CAD/CAM, sem a necessidade da aplicação de porcelanas de recobrimento. Apesar da fresagem da zircônia pré-sinterizada poder gerar pequenas trincas, que têm potencial de se propagarem durante ciclos de tensão intrabucais, este material apresenta maior tenacidade à fratura e maior resistência à compressão, somado ao evento de contração volumétrica ocasionado pela sinterização, que possibilita o vedamento de pequenos defeitos e espaços vazios, reduzindo o risco de propagação de falhas (Malkondu et al., 2016; Özkurt-Kayahan., 2016). Além disso, a zircônia parcialmente estabilizada na fase tetragonal tem potencial de oscilar para a fase monoclinica na iminência da propagação de falhas, a partir de áreas de concentração de tensões (bolhas, trincas, estresses externos). Esta transformação tem potencial para barrar a propagação de trincas, tendo em vista que é acompanhada por aumento de volume que pode oscilar de 3 a 5%, promovendo o vedamento da falha em propagação, favorecendo sua resistência (Kosmac et al., 1999; Curtis et al., 2006; Song et al., 2013; Chintapalli et al., 2014; Amaral et al., 2016; Cakir-Omur et al., 2017). Diante destas características, se justifica o fato de não terem sido encontradas falhas nas coroas monolíticas submetidas à fadiga termomecânica acelerada.

Levando em consideração as forças médias comumente encontradas durante o ato mastigatório e taxas de sobrevivência aceitáveis dentro destas forças reais de mordida, parece pertinente afirmar que todos os grupos experimentais apresentaram desempenho adequado. A ausência de diferença na probabilidade de sobrevida entre os grupos PrenRo, MonoSi, PrenSi, e PrenSiZr revela que os tratamentos de superfície propostos não influenciaram nas propriedades mecânicas dos mesmos (Figura 77 e Tabela 23). Porém, pensando na longevidade do tratamento reabilitador e sua estabilidade quando em função, utilizar coroas monolíticas e

desenvolver tratamentos de superfície a partir de jateamento com Rocatec ou deposição de nanopartículas com filme misto de $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$, aumenta a probabilidade de longevidade do trabalho, tornando viável sua utilização, sob esse aspecto.

As falhas encontradas nos pilares acometeram a região cervical, área de encaixe na porção cimentável do TiBase. Sendo assim, o padrão de falha dos pilares cerâmicos neste estudo é comparável com os achados de outros estudos *in vitro*, que encontraram o mesmo padrão de falha na cervical dos pilares, com ou sem a presença de um componente de união (Yildirim et al., 2003; Att et al., 2006; Adatia et al., 2009; Kim et al., 2013; Yilmaz et al., 2015). No intuito de eliminar esta área de fragilidade (conexão pilar/implante) e reduzir o problema da deformação do titânio pela rigidez da zircônia em conexões zircônia/titânio, bases de titânio vêm sendo introduzidos no mercado para a obtenção de componentes híbridos, para que estes façam a união do pilar em zircônia ao implante, estabelecendo uma interface titânio (TiBase)/titânio (implante), mais previsível (Brodbeck, 2003; Butz et al., 2005; Klotz et al., 2011; Stimmelmayer et al., 2012; Bidra et al., 2013; Yilmaz et al., 2015).

Porém, o aspecto cervical dos pilares continua a representar área de concentração de tensões causadas pela alavanca gerada devido ao posicionamento do dente durante a aplicação de carga, tornando, agora, a interface pilar/TiBase ponto frágil do conjunto. Isto é comprovado pelas imagens em MEV (Figuras 78M, 78N e 78O), nas quais fica registrado o padrão de falha dos pilares, que ocorre na região de cimentação ao TiBase. Por conta da necessidade de cimentação do pilar sobre um TiBase, o diâmetro do colo cervical definido pelo formato do perfil gengival pré-estabelecido faz com que a espessura da região cervical do pilar seja inevitavelmente fina, pois a área cimentável do TiBase ocupa parte desta região de perfil gengival. As paredes delgadas do pilar na área cimentável podem ter sido relevantes para a resistência destes componentes.

Outro ponto que pode ter sido influenciador na resistência da região cervical dos pilares diz respeito ao acabamento e polimento realizados nesta região com borrachas abrasivas específicas. A região de transmucoso é justamente a área onde se localizam os *sprues* que prendem o pilar ao bloco de zircônia para fresagem. Desta forma, estes *sprues* precisam ser seccionados e a região, inevitavelmente, requer acabamento e polimento. Este processo de finalização pode ter gerado trincas e transformação de fases da zircônia, fragilizando-a (Pereira et al., 2015; Candido et al., 2017), diferente do que foi encontrado para discos, onde não foram detectadas transformações martensíticas em DRX, uma vez que não foi desenvolvido nestes corpos de prova procedimentos de acabamento e polimento.

Por fim, a zircônia apresenta característica de sofrer degradação quando submetida a ambientes aquosos associados a baixas temperaturas, tendo sua transformação de fases $t \rightarrow m$ induzida (Flinn et al., 2014; Pereira et al., 2015; Malkondu et al., 2016; Özkurt-Kayahan, 2016; Pereira et al., 2016). Da mesma forma que esta transformação tem potencial para barrar a propagação de trincas, tendo em vista seu aumento volumétrico e vedamento de falhas, partículas de óxido ao se expandirem têm potencial de formação de microfendas, por onde moléculas de água penetram e podem gerar o desprendimento de partículas, com elevação da rugosidade superficial e surgimento de áreas de concentração de tensões que podem se propagar até a falha (Pereira et al., 2015; Özkurt-Kayahan, 2016; Pereira et al., 2016). Esta característica pode ter se somada às demais, levando em consideração a submissão das amostras a testes termomecânicos em meio aquoso, para o acometimento de falhas catastróficas na região em questão.

A união do pilar ao TiBase é feita pela cimentação de um ao outro por cimento resinoso. Nesta interface de união não foi desenvolvido nenhum tratamento de superfície específico que pudesse favorecer a interface de união pilar/TiBase. Acredita-se também que falhas nesta linha de cimentação (Figuras 78J, 78K e 78L) possam ter criado áreas de concentração de tensões que podem ter se propagado para a zircônia, ou ainda que estas falhas (bolhas) possam ter impedido a dissipação das tensões impostas ao conjunto durante a fadiga, favorecendo a falha.

Todos os grupos testados apresentaram porcentagens de falhas que acometeram o TiBase (Tabela 24), peça responsável pela conexão do pilar de zircônia à conexão interna do implante (neste trabalho utilizados análogos de implantes). Os TiBases utilizados apresentaram dimensões de 2,5mm de transmucoso, 4mm de área cimentável e 3,5mm de perfil, para proporcionar a maior área de personalização possível pela zircônia.

É justificável a utilização de bases de titânio para o estabelecimento da conexão interna ao implante, à medida que a zircônia conectada diretamente ao implante teria potencial para promover defeitos na plataforma do implante, tratando-se de conexões hexagonais internas ou externas, ou ainda deformações na conexão interna de implantes do tipo cone Morse, devido à rigidez elevada do material. Ou mesmo, a fratura dos componentes de zircônia que, submetidos a tensões elevadas, apresentam baixo potencial de deformação elástica, ao contrário do titânio, se fraturando. Em sistemas cone Morse, a fratura do componente de zircônia no interior da conexão certamente gera problema de difícil resolução, uma vez que a permanência do componente no interior do implante se dá, também, pelo contato íntimo e friccional das paredes do componente ao implante, não dependendo exclusivamente do apertamento do parafuso de retenção.

Falhas em TiBases ocorreram na junção da região cimentável com sua plataforma (Figuras 78D e 78G), sendo a região de assentamento do pilar de zircônia, justamente onde as falhas foram detectadas nos pilares, permitindo inferir que esta, realmente, é área de concentração de estresse causado pela alavanca gerada devido ao posicionamento do dente durante a aplicação de carga, configurando área de fragilidade do conjunto. Durante a incidência de cargas sobre os corpos de prova, a região cervical do TiBase sofreu compressões e alívios na intensidade de 300 ciclos por minuto (5 Hz). Esta intensidade de movimento não permitiu que a deformação elástica sofrida pelo TiBase durante a compressão pudesse ser recuperada em sua totalidade no momento de alívio. Os movimentos repetitivos levaram à deformação plástica e falha catastrófica, com a ruptura da base de titânio. Trabalhos com metodologias específicas de avaliação de distribuição de tensões, tais como análises por modelos fotoelásticos, elementos finitos ou ainda correlação digital de imagens, podem ser válidas para identificar a incidência de tensões nesta situação avaliada (Calha et al., 2017; Yamaguchi et al., 2017).

Por conta da necessidade de cimentação do pilar sobre o TiBase e a necessidade de acomodar estes componentes distintos dentro da área disponível de diâmetro do colo cervical, definido pelo formato do perfil gengival, além da espessura delgada da região cervical do pilar, a espessura da parede da área cimentável do TiBase também se mostra fina e frágil, diferentemente do que se observa em componentes sólidos do tipo munhão universal por exemplo, onde toda a área para cimentação da coroa é confeccionada em titânio, sem a presença da interposição de cimento resinoso, oferecendo mais resistência ao sistema. A região de perfil gengival deve ser ocupada tanto pelo pilar em zircônia quanto pelo TiBase, o que acaba gerando, pela escassez de espaço, fragilidade nas duas estruturas. Fato este verificado pelo elevado índice de fraturas destes componentes, identificado nesta pesquisa (Tabela 24).

Para os ensaios de ciclagem termomecânica, os conjuntos análogo-pilar-coroa foram posicionados no mesmo equipamento utilizado para o ensaio cíclico de fadiga termomecânica acelerada, sendo submetidos a 2.000.000 ciclos contínuos com frequência de 2 Hz, sob carga pontual de 120 N e temperatura oscilando entre 5° C-55° C (40 segundos de imersão em cada temperatura). Finalizados os ciclos programados, os corpos de prova foram levados à máquina universal de ensaios onde passaram por teste de resistência à tração, com o objetivo de avaliar a qualidade de união dos conjuntos após serem submetidos a condições de simulação de uso.

Os resultados encontrados mostraram que não houve diferença significante quanto à resistência à tração entre os diferentes grupos (Tabela 27). Da mesma forma que para os testes de cisalhamento, os padrões de falha encontrados após o teste de tração foram catalogados,

sendo as falhas encontradas na união coroa/pilar classificadas em: adesivas (falha na interface cimento/superfície tratada do pilar), mistas (associação de falhas adesivas e falhas coesivas) ou não-classificáveis (falhas exclusivamente coesivas do cimento ou falhas na interface cimento/superfície não-tratada - região interna da coroa/*coping*) (Tabela 28). Altos valores de resistência de união estão relacionados a elevadas porcentagens de falhas mistas ou não classificáveis.

Foram identificadas, também, falhas espontâneas, detectadas ao fim da ciclagem previamente à tração, nos grupos PrenRo, MonoSiZr e PrenSiZr, ocorrendo principalmente na união coroa/pilar. Ainda, foram verificadas falhas na união TiBase/pilar para todos os grupos, com exceção do grupo PrenSiZr (Tabela 28).

De fato, falhas espontâneas são frequentes quando corpos de prova são submetidos a intenso estresse térmico e mecânico associado ao ambiente totalmente úmido, tal qual imprimido aos corpos de prova neste ensaio de simulação de uso (Lung et al., 2013; Druck et al., 2014). O estresse termomecânico e a ação hidrolítica da água sobre a matriz orgânica do cimento resinoso parecem realmente afetar negativamente a união adesiva à zircônia, como já afirmado (Lehmann; Kern, 2009; Keul et al., 2013; Chen et al., 2017). Grupos MonoSiZr e PrenSiZr podem, ainda, ter apresentado estas falhas por conta do tratamento de superfície recebido, que deposita além de nanopartículas de sílica, também de zircônia, que não têm função na união química ao cimento resinoso pelo processo de silanização. Este tipo de tratamento apesar de ter se mostrado eficaz para discos e cilindros, parece não ser estável quando submetido a estresse.

A ciclagem parece ter anulado as qualidades de cada tratamento adesivo, gerando valores de resistência de união semelhantes para todos os grupos. Provavelmente a temperatura e carga aplicadas levaram à propagação de trincas na união adesiva entre coroa e pilar ou TiBase e pilar, enfraquecendo estas interfaces, fazendo com que a carga necessária para romper estas uniões fosse semelhante para todos.

Todas as cimentações, seja da coroa sobre pilar ou do pilar sobre TiBase foram desenvolvidas com cimento resinoso Panavia F 2.0. A função do cimento resinoso é manter as duas estruturas distintas aderidas, preenchendo o espaço presente entre elas (linha de cimentação). Tratando-se da união coroa/pilar, o cimento deve preencher as microrrugosidades promovidas pelos tratamentos de superfície para impedir o fluxo de fluídos e proporcionar longevidade à união adesiva.

Rugosidades elevadas podem dificultar o espalhamento do cimento e sua penetração nestas áreas, aprisionando bolhas de ar nas regiões mais profundas. O oxigênio em contato com

materiais resinosos é prejudicial à polimerização, impedindo a conversão de cadeias monoméricas em poliméricas, gerando áreas de subpolimerização (Gauthier et al., 2005; Van Noort, 2007; Manabe et al., 2009; Bijelic-Donova et al., 2015), reduzindo a resistência do material e a qualidade adesiva. Rugosidades elevadas foram detectadas na avaliação de discos recobertos com nanopartículas (G4, G5, G6 e G7), permitindo inferir que o mesmo padrão de rugosidade tenha sido obtido para pilares, gerando áreas de cimento resinoso subpolimerizado, que culminaram com falhas espontâneas de coroas nos grupos MonoSiZr e PrenSiZr.

Em MEV pôde ser verificada, no interior da linha de cimentação, a presença de espaços vazios, correspondentes a bolhas de ar. Da mesma forma que nas regiões mais profundas das microrrugosidades, moléculas de oxigênio aprisionadas empobrecem a polimerização do material resinoso. Quando a interface adesiva é submetida a estresses, térmicos ou mecânicos, tensões podem se concentrar nestas regiões e a partir delas propagar falhas, iniciando a separação da união adesiva adjacente ao poro, culminando com o rompimento da interface (Figura 84).

Figura 84. Imagem em MEV de bolha detectada no interior do cimento resinoso, a partir da qual é possível verificar a propagação de trincas

A viscosidade do cimento resinoso tem relação com sua capacidade de molhamento no substrato. Esta deve ser baixa o suficiente para permitir fluidez e penetrabilidade nos detalhes da superfície. O cimento resinoso em questão apresenta elevado conteúdo de carga inorgânica, o que é interessante para as qualidades mecânicas do material, mas o torna espesso, com menor viscosidade, dificultando seu máximo contato com a superfície. A utilização de um sistema adesivo fluído poderia favorecer o preenchimento dessas áreas críticas, porém seria inserido no sistema uma nova interface de união (adesivo-cimento), que poderia se mostrar frágil, uma vez que sistemas adesivos, que são desenvolvidos especificamente para atuarem em esmalte e dentina, não apresentam propriedades de resistência interessantes por conta da escassez de partículas inorgânicas de carga em sua composição.

Modos e tempos de manipulação incorretos, proporções inadequadas de pasta base e catalizadora e variações de temperatura, podem elevar a viscosidade do cimento, que irá requerer maior pressão de cimentação para o completo assentamento da coroa sobre o pilar, ou do pilar sobre o TiBase. Estes fatores também podem favorecer o aprisionamento de bolhas no interior da película de cimento. A vibração com ultrassom das peças no momento da cimentação poderia favorecer seu assentamento em condições de viscosidade elevada. O desenho do pilar protético, e consequentemente da área cimentável da prótese, pode facilitar o escoamento do cimento. A inclusão do cimento na peça em volume elevado tem potencial de incorporar bolhas.

O *design* do pilar protético, além de influenciar no assentamento da coroa e sua respectiva adaptação, pode interferir na resistência à remoção por tração das coroas cimentadas (O’Kray et al., 2012; Enkling et al., 2014; Turp et al., 2014). A geometria do pilar (formato, diâmetro, largura e altura) tem íntima relação com propriedades de retenção, resistência e estabilidade, descritas para preparos convencionais de próteses fixas (Shillingburg et al., 2007).

O *design* do pilar também pode ter ocasionado dificuldade de homogeneização dos tratamentos de superfície, impossibilitando a execução de tratamentos fielmente padronizados, supostamente obtidos com os discos, que influenciaram na qualidade de união. Esta hipótese é levantada principalmente para os grupos que receberam deposição de nanopartículas, uma vez que alguns corpos de prova destes grupos apresentaram regiões de aglomerados de solução de nanopartículas, que resultaram em áreas de escurecimento após calcinação (Figura 85). Seu *design* irregular dificultou o escoamento da solução, gerando áreas de maior ou menor concentração de nanopartículas.

Figura 85. Regiões de escurecimento verificadas após calcinação de nanopartículas ocasionadas pelo acúmulo de solução

Tratando-se da utilização de cimento resinoso para cimentação, que nada mais é do que uma resina composta com menor conteúdo inorgânico e maior fluidez, é inevitável a contração

do material pelo processo de polimerização, que gera tensões na interface de união do cimento à zircônia. Esta tensão de contração surge ao ponto em que monômeros são convertidos em polímeros, com aproximação das cadeias monoméricas. A quantidade de contração e a tensão geradas podem ser afetadas pelo volume e tipo do compósito (menor carga maior contração), velocidade de polimerização e fator C (fator de configuração cavitária, que não pode ser controlado pelo operador em situações de cimentação) (Ishikiriama et al., 2012).

Se a força de contração for maior que a força de adesão, poderá haver formação de fenda na interface. Se esta fenda estiver em contato com água (fluídos salivares), a matriz orgânica do cimento resinoso será degradada por hidrólise e a fenda se propagará, podendo culminar em falha adesiva. A incorporação de partículas de carga reduz a tensão de polimerização. Apesar do cimento Panavia F 2.0 apresentar carga elevada, percebe-se os efeitos de contração de polimerização e deslocamento do cimento da superfície da coroa em regiões de maior volume de cimento (Figura 85).

Figura 85. Região de maior volume de cimento resinoso no cingulo, onde se verifica a soltura do cimento da parede da coroa. Coroa não submetida a ensaios mecânicos

Todos estes fatores apresentados podem ter influenciado na qualidade da união adesiva entre pilar/coróa e TiBase/pilar, o que fez com que os valores de resistência à tração fossem semelhantes para todos os grupos.

Durante a ciclagem termomecânica, dois conjuntos apresentaram afrouxamento da conexão análogo/TiBase, sendo estes corpos de prova excluídos do teste de resistência à tração. Afrouxamento de parafusos ocorrem e este achado é bem descrito na literatura. Jorge et al. (2013) relataram perda de torque significativa após ciclagem mecânica, sendo esta perda de torque maior para conexões hexagonais do que conexões cônicas, porém ambas apresentaram afrouxamento. A quantidade de perda de torque não foi objetivo de avaliação no presente trabalho. Em reabilitações cimentadas sobre pilares o afrouxamento de parafusos torna-se crítico pela incapacidade de acesso a ele, para que seja reapertado.

Os resultados obtidos com os tratamentos de superfície propostos pela utilização de nanopartículas são promissores e permitem antever que podem ser desenvolvidos tratamentos que melhorem a resistência de união adesiva à zircônia, favorecendo ainda mais a longevidade das restaurações em longo prazo.

A utilização de nanotecnologia para o recobrimento da zircônia e beneficiamento de suas qualidades adesivas parece ser viável. Cabe ressaltar que a tecnologia para a síntese de nanopartículas a partir do método sol-gel é simples e consagrada, e não requer equipamentos sofisticados e onerosos, tendo potencial para ser produzido em escala comercial e disponibilizado ao clínico. Diferentemente de produtos para jateamento à base de sílica, tal como Rocatec Plus, que além de serem comercializados por preços elevados, são difíceis de serem obtidos comercialmente.

Sugerimos novas investigações nesta linha de pesquisa visando o aprimoramento de soluções de nanopartículas e modificações da técnica de obtenção e aplicação, pensando ainda na possibilidade de aplicação e infiltração de nanopartículas sobre zircônia pré-sinterizada.

Conclusão

6 CONCLUSÃO

Diante dos achados, é pertinente concluir que:

1ª Fase

- os tratamentos propostos foram capazes de imprimir aos corpos de prova características superficiais topográficas e químicas distintas;
- os tratamentos propostos não alteraram a rigidez da zircônia;

2ª Fase

- grupos que apresentaram deposição de sílica superficial seguidos de silanização apresentaram os melhores resultados de resistência adesiva em zircônia;
- os padrões de falha encontrados foram predominantemente mistos ou não classificáveis e refletem qualidade de união entre cimento resinoso e superfície tratada da zircônia;

3ª Fase

- grupos MonoRo e MonoSiZr apresentaram maior probabilidade de sobrevida. Pertencer a estes grupos aumenta a probabilidade de sobreviver aos esforços aplicados;
- a estabilidade da união adesiva se mostrou semelhante entre os grupos, apresentando potencial de falha na interface de união coroa/pilar e na união TiBase/pilar;
- falhas entre coroa e pilar foram mistas ou não classificáveis, refletindo qualidade na interação cimento resinoso – superfície tratada da zircônia (pilar);
- a união adesiva obtida parece instável para os grupos PrenRo, MonoSiZr e PrenSiZr, levando em consideração as porcentagens de falhas espontâneas encontradas;
- elevadas porcentagens de falha na união TiBase/pilar pressupõe a necessidade de mecanismos de favorecimento à adesão também nesta interface;

Desta forma, a 1ª hipótese testada foi confirmada, apresentando os tratamentos propostos potencial para modificação da topografia de superfície da zircônia bem como suas propriedades químicas, tendo os grupos 3, 5 e 7 mostrado qualidade adesiva semelhante àquela proporcionada pela silicatização (Grupo 1 – controle). Rugosidade superficial, molhabilidade e energia de superfície são fatores que podem influenciar na qualidade adesiva, porém a presença de sílica e silanização, de fato, é fator preponderante para boa união adesiva. A 2ª hipótese testada foi parcialmente aceita. Sob a indução de estresses, os tratamentos propostos parecem

ser menos estáveis do que quando não submetidos a tensões, negando hipótese de que os tratamentos superficiais interferem na estabilidade de união coroa/pilar. A resistência dos conjuntos coroa/pilar/TiBase se mostrou superior para os grupos MonoRo e MonoSiZr, evidenciada pela maior probabilidade de sobrevida, corroborando a hipótese de que os tratamentos interferem na resistência do conjunto.

Referências Bibliográficas¹

¹ De acordo com o Estilo Vancouver:

US National Library of Medicine. Bibliographic Services Division. International Committee of Medical Journal Editors. Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical Journals: sample references. Estados Unidos, 1978 [cited 2006 Oct 25].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abduo J, Lyons K. Rationale for the use of CAD/CAM technology in implant prosthodontics. *Int J Dent*. 2013;2013:768121.
- Abi-Rached FO, Martins SB, Campos JA, Fonseca RG. Evaluation of roughness, wettability, and morphology of an yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic after different airborne-particle abrasion protocols. *J Prosthet Dent*. 2014;112(6):1385-91.
- Adatia ND, Bayne SC, Cooper LF, Thompson JY. Fracture resistance of yttria stabilized zirconia dental implant abutments. *J Prosthodont*. 2009;18(1):17-22.
- Aksoy G, Polat H, Polat M, Coskun G. Effect of various treatment and glazing (coating) techniques on the roughness and wettability of ceramic dental restorative surfaces. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2006;53(2):254-9.
- Amaral M, Cesar PF, Bottino MA, Lohbauer U, Valandro LF. Fatigue behavior of Y-TZP ceramic after surface treatments. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2016;57:149-56.
- Amaral R, Rippe M, Oliveira BG, Cesar PF, Bottino MA, Valandro LF. Evaluation of tensile retention of Y-TZP crowns after long-term aging: effect of the core substrate and crown surface conditioning. *Oper Dent*. 2014;39(6):619-26.
- Ambre MJ, Aschan F, Vult von Steyern P. Fracture strength of yttria-stabilized zirconium-dioxide (Y-TZP) fixed dental prostheses (FDPs) with different abutment core thicknesses and connector dimensions. *J Prosthodontics*. 2013;22(5):377-82.
- Anitha KV, Dhanraj M, Haribabu R. Comparison of the Effect of Different Ceramic Alloys and Porcelain Systems upon the Color of Metal-Ceramic Restorations: An In Vitro Study. *J Indian Prosthodont Soc*. 2013;13(3):296-02.
- Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. Magne P, Urs B. *Phillips-Materiais Dentários*. São Paulo: Elsevier; 2013. 572p.:256-74.
- Att W, Kurun S, Gerds T, Strub JR. Fracture resistance of single-tooth implantsupported all-ceramic restorations: an in vitro study. *J Prosthet Dent*. 2006;95(2):111-6.
- Attia A, Kern M. Influence of cyclic loading and luting agents on the fracture load of two all-ceramic crown systems. *J Prosthet Dent* 2004; 92:551-556.
- Agustín-Panadero R, Román-Rodríguez, JL, Ferreiroa A, Solá-Ruiz MF, Fons-Font A. Zirconia in fixed prosthesis. A literature review. *J Clin Exp Dent*. 2014;6(1):66-73.
- Ayad MF, Fahmy NZ, Rosenstiel SF. Effect of surface treatment on roughness and bond strength of a heat-pressed ceramic. *J Prosthet Dent*. 2008;99(2):123-30.
- Baldini N, D'Elia C, Clementini M, Carrillo de Albornoz A, Sanz M, De Sanctis M. Esthetic Outcomes of Single-Tooth Implant-Supported Restorations Using Metal-Ceramic Restorations with Zirconia or Titanium Abutments: A Randomized Controlled Clinical Study. *Int J Periodontics Restorative Dent*. 2016;36(4):59-66.

Baldissara P, Querze M, Monaco C, Scotti R, Fonseca RG. Efficacy of surface treatments on the bond strength of resin cements to two brands of zirconia ceramic. *J Adhes Dent*. 2013;15(3):259-67.

Bankoğlu Güngör M, Yılmaz H, Karakoca Nemli S, Turhan Bal B, Aydın C. Effect of surface treatments on the biaxial flexural strength, phase transformation, and surface roughness of bilayered porcelain/zirconia dental ceramics. *J Prosthet Dent*. 2015;113(6):585-95.

Behr M, Zeman F, Baitinger T, Galler J, Koller M, Handel G, Rosentritt M. The clinical performance of porcelain-fused-to-metal precious alloy single crowns: chipping, recurrent caries, periodontitis, and loss of retention. *Int J Prosthodont*. 2014;27(2):153-60.

Bertolini Mde M, Kempen J, Lourenco EJ, Telles Dde M. The use of CAD/CAM technology to fabricate a custom ceramic implant abutment: A clinical report. *J Prosthet Dent*. 2014;111(5):362-6.

Beuer F, Korczynski N, Rezac A, Naumann M, Gernet W, Sorensen JA. Marginal and internal fit of zirconia based fixed dental prostheses fabricated with different concepts. *Clin Cosmet Investig Dent*. 2010;25(2):5-11.

Bidra AS, Rungruanganunt P. Clinical outcomes of implant abutments in the anterior region: a systematic review. *J Esthetic Restor Dent*. 2013;25(3):159-76.

Bijelic-Donova J, Garoushi S, Lassila LV, Vallittu PK. Oxygen inhibition layer of composite resins: effects of layer thickness and surface layer treatment on the interlayer bond strength. *Eur J Oral Sci*. 2015;123(1):53-60.

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

Bonfante EA, Coelho PG, Navarro JM, Jr., Pegoraro LF, Bonfante G, Thompson VP, et al. Reliability and failure modes of implant-supported Y-TZP and MCR three-unit bridges. *Clin Implant Dent Relat Res*. 2010;12(3):235-43.

Bonfante EA, Coelho PG. A Critical Perspective on Mechanical Testing of Implants and Prostheses. *Adv Dent Res*. 2016;28(1):18-27.

Borba M, Miranda WG, Jr., Cesar PF, Griggs JA, Bona AD. Evaluation of the adaptation of zirconia-based fixed partial dentures using micro-CT technology. *Braz Oral Res*. 2013;27(5):396-402.

Bottino M, Bergoli C, Lima E, Marocho S, Souza R, Valandro L. Bonding of Y-TZP to Dentin: Effects of Y-TZP Surface Conditioning, Resin Cement Type, and Aging. *Oper Dent*. 2014;39(3):291-300.

Bressan E, Paniz G, Lops D, Corazza B, Romeo E, Favero G. Influence of abutment material on the gingival color of implant-supported all-ceramic restorations: a prospective multicenter study. *Clin Oral Implants Res*. 2011;22(6):631-7.

Brodbeck U. The ZiReal Post: A new ceramic implant abutment. *J Esthet Restor Dent*. 2003;15(1):10-24.

Brondani LP, Pereira-Cenci T, Wandsher VF, Pereira GK, Valandro LF, Bergoli CD. Longevity of metal-ceramic crowns cemented with self-adhesive resin cement: a prospective clinical study. *Braz Oral Res*. 2017;31:e22.

Butz F, Heydecke G, Okutan M, Strub JR. Survival rate, fracture strength and failure mode of ceramic implant abutments after chewing simulation. *J Oral Rehabil*. 2005 Nov;32(11):838-43.

Cakir-Omur T, Gozneli R, Ozkan Y. Effects of Silica Coating by Physical Vapor Deposition and Repeated Firing on the Low-Temperature Degradation and Flexural Strength of a Zirconia Ceramic. *J Prosthodont*. 2017;doi:10.1111/jopr.12618. [Epub ahead of print].

Calha N, Messias A, Guerra F, Martinho B, Neto MA, Nicolau P. Effect of geometry on deformation of anterior implant-supported zirconia frameworks: An in vitro study using digital image correlation. *J Prosthodont Res*. 2017;61(2):139-148.

Candido LM, Fais L, Ferreira EB, Antonio SG, Pinelli L. Characterization of a Diamond Ground Y-TZP and Reversion of the Tetragonal to Monoclinic Transformation. *Oper Dent*. 2017;doi:10.2341/16-196-L. [Epub ahead of print].

Casucci A, Osorio E, Osorio R, Monticelli F, Toledano M, Mazzitelli C, et al. Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks. *J Dent*. 2009;37(11):891-7.

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

Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi GM. Bond strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments. *Oper Dent*. 2009;34(3):280-7.

Chen C, Chen G, Xie H, Dai W, Zhang F. Nanosilica coating for bonding improvements to zirconia. *Int J Nanomedicine*. 2013;8:4053-62.

Chen C, Chen Y, Lu Z, Qian M, Xie H, Tay FR. The Effects of Water on Degradation of the Zirconia-Resin Bond. *J Dent*. 2017;doi:10.1016/j.jdent.2017.04.004. [Epub ahead of print].

Chintapalli RK, Rodriguez AM, Marro FG, Anglada M. Effect of sandblasting and residual stress on strength of zirconia for restorative dentistry applications. *J Mec Behav Biom Materials*. 2014;29:126-137.

Cho JH, Kim SJ, Shim JS, Lee KW. Effect of zirconia surface treatment using nitric acid-hydrofluoric acid on the shear bond strengths of resin cements. *J Adv Prosthodont*. 2017;9(2):77-84.

Christensen RP, Ploeger BJ. A clinical comparison of zirconia, metal and alumina fixed-prosthesis frameworks veneered with layered or pressed ceramic: a three-year report. *J Am Dent Assoc*. 2010;141(11):1317-29.

Christensen GJ. Choosing an all-ceramic restorative material: porcelain-fused-to-metal or zirconia-based. *J Am Dent Assoc.* 2007;138(5):662-5.

Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJ. The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic. *J Dent.* 2006;34(3):195-206.

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

Davidowitz G, Kotick PG. The use of CAD/CAM in dentistry. *Dent Clin North Am.* 2011;55(3):559-70.

de França DG, Morais MH, das Neves FD, Barbosa GA. Influence of CAD/CAM on the fit accuracy of implant-supported zirconia and cobalt-chromium fixed dental prostheses. *J Prosthet Dent.* 2015;113(1):22-8.

de Medeiros RA, Vechiato-Filho AJ, Pellizzer EP, Mazaro JV, dos Santos DM, Goiato MC. Analysis of the peri-implant soft tissues in contact with zirconia abutments: an evidence-based literature review. *J Contemp Dent Pract.* 2013;14(3):567-72.

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 App Biomater.* 2010;93(2):318-23.

Demir N, Subasi MG, Ozturk AN. Surface roughness and morphologic changes of zirconia following different surface treatments. *Photomed Laser Surg.* 2012;30(6):339-45.

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

Druck CC, Pozzobon JL, Callegari GL, Dorneles LS, Valandro LF. Adhesion to Y-TZP ceramic: study of silica nanofilm coating on the surface of Y-TZP. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2015;103(1):143-50.

El Gamal A, Medioni E, Rocca JP, Fornaini C, Muhammad OH, Brulat-Bouchard N. Shear bond, wettability and AFM evaluations on CO₂ laser-irradiated CAD/CAM ceramic surfaces. *Lasers Med Sci.* 2017;32(4):779-785.

Elshiyab SH, Nawafleh N, George R. Survival and testing parameters of zirconia-based crowns under cyclic loading in an aqueous environment: A systematic review. *J Investig Clin Dent.* 2017 Mar 19. doi:10.1111/jicd.12261[Epub ahead of print].

Enkling N, Ueda T, Gholami H, Bayer S, Katsoulis J, Mericske-Stern R. Precision of fit and retention force of cast non-precious-crowns on standard titanium implant-abutment with different design and height. *Clin Oral Implants Res.* 2014;25(4):451-7.

Erdem A, Akar GC, Erdem A, Kose T. Effects of different surface treatments on bond strength between resin cements and zirconia ceramics. *Oper Dent.* 2014;39(3):118-27.

- Fabris D, Souza JC, Silva FS, Fredel M, Mesquita-Guimarães J, Zhang Y, Henriques B. The bending stress distribution in bilayered and graded zirconia-based dental ceramics. *Ceram Int*. 2016;42(9):11025-31.
- Fardin VP, de Paula VG, Bonfante EA, Coelho PG, Bonfante G. Lifetime prediction of zirconia and metal ceramic crowns loaded on marginal ridges. *Dent Mater*. 2016;32(12):1543-54.
- Fennis WM, Kuijs RH, Kreulen CM, Verdonschot N, Creugers NH. Fatigue resistance of teeth restored with cuspal-coverage composite restorations. *Int J Prosthodont*. 2004;17(3):313-7.
- Ferrari M, Carrabba M, Vichi A, Goracci C, Cagidiaco MC. Influence of Abutment Color and Mucosal Thickness on Soft Tissue Color. *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2017;32(2):393–99.
- Flinn BD, Raigrodski AJ, Singh A, Mancl LA. Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application. *J Prosthet Dent*. 2014;112(6):1377-84.
- Foong JK, Judge RB, Palamara JE, Swain MV. Fracture resistance of titanium and zirconia abutments: an in vitro study. *J Prosthet Dent*. 2013;109(5):304-12.
- Garcia Fonseca R, de Oliveira Abi-Rached F, dos Santos Nunes Reis JM, Rambaldi E, Baldissara P. Effect of particle size on the flexural strength and phase transformation of an airborne-particle abraded yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic. *J Prosthet Dent*. 2013;110(6):510-4.
- Gargari M, Gloria F, Napoli E, Pujia AM. Zirconia: cementation of prosthetic restorations. Literature review. *Oral Implantol (Rome)*. 2010;3(4):25-9.
- Gautam C, Joyner J, Gautam A, Rao J, Vajtai R. Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications. *Dalton Trans*. 2016;45(48):19194-215.
- Gauthier MA, Stangel I, Ellis TH, Zhu XX. Oxygen inhibition in dental resins. *J Dent Res*. 2005;84(8):725-9.
- Gomes AL, Montero J. Zirconia implant abutments: a review. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*. 2011;16(1):50-5.
- Husain N Al-Haj, Özcan M. A Study on Topographical Properties and Surface Wettability of Monolithic Zirconia after Use of Diverse Polishing Instruments with Different Surface Coatings. *J Prosthodont*. 2016. doi:10.1111/jopr.12515. [Epub ahead of print].
- Inokoshi M, De Munck J, Minakuchi S, Van Meerbeek B. Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics. *J Dent Res*. 2014;93(4):329-34.
- International Organization for Standardization. ISO 14801: 2003, Dentistry Fatigue Test for Endosseous Dental Implants, Geneva, p.1-9.
- International Organization for Standardization. ISO/TR 11405: 1994, Dental Materials – Guidance on testing of adhesion to tooth structure, Geneva, p.1-14.

Ioannidis A, Cathomen E, Jung RE, Fehmer V, Hüsler J, Thoma DS. Discoloration of the mucosa caused by different restorative materials - a spectrophotometric in vitro study. *Clin Oral Implants Res.* 2016;doi: 10.1111/clr.12928.[Epub ahead of print].

Ishibe M, Raigrodski AJ, Flinn BD, Chung KH, Spiekerman C, Winter RR. Shear bond strengths of pressed and layered veneering ceramics to high-noble alloy and zirconia cores. *Journal of Prosthetic Dentistry.* 2011;106(1):29-37.

Ishikiriama SK, Valeretto TM, Franco EB, Mondelli RF. The influence of "C-factor" and light activation technique on polymerization contraction forces of resin composite. *J Appl Oral Sci.* 2012;20(6):603-6.

Iwasaki T, Komine F, Fushiki R, Kubochi K, Shinohara M, Matsumura H. Shear bond strengths of an indirect composite layering material to a tribochemically silica-coated zirconia framework material. *Dent Mater J.* 2016;35(3):461-9.

Janardanan K, Pillai ST, Karunakaran H. The influence of metal substrates and porcelains on the shade of metal-ceramic complex: a spectrophotometric study. *Indian J Dent Res.* 2012;23(6):838.

Jorge JR, Barao VA, Deben JA, Assunção W.G. The role of implant/abutment system on torque maintenance of retention screws and vertical misfit of implant-supported crowns before and after mechanical cycling. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2013;28:415-422.

Joska L, Venclikova Z, Poddana M, Benada O. The mechanism of gingiva metallic pigmentations formation. *Clin Oral Investig.* 2009;13(1):1-7.

Kaplan EL, Meier P. Non parametric estimation from incomplete observation. *J Am Stat Assoc.* 1958;53:457-81.

Kapos T, Evans C. CAD/CAM technology for implant abutments, crowns, and superstructures. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2014;29Suppl:117-36.

Karakoca S, Yilmaz H. Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2009;91(2):930-7.

Karimipour-Saryazdi M, Sadid-Zadeh R, Givan D, Burgess JO, Ramp LC, Liu PR. Influence of surface treatment of yttrium-stabilized tetragonal zirconium oxides and cement type on crown retention after artificial aging. *J Prosthet Dent.* 2014;111(5):395-403.

Kelly JR. Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations. *J Prosthet Dent.* 1999;81(6):652-61.

Keul C, Liebermann A, Roos M, Uhrenbacher J, Stawarczyk B, Ing D. The effect of ceramic primer on shear bond strength of resin composite cement to zirconia: a function of water storage and thermal cycling. *J Am Dent Assoc.* 2013;144(11):1261-71.

- Kim JS, Raigrodski AJ, Flinn BD, Rubenstein JE, Chung KH, Mancl LA. In vitro assessment of three types of zirconia implant abutments under static load. *J Prosthet Dent*. 2013;109(4):255-63.
- Kim JH, Chae S, Lee Y, Han GJ, Cho BH. Comparison of shear test methods for evaluating the bond strength of resin cement to zirconia ceramic. *Acta Odontol Scand*. 2014;72(8):745-52.
- Klotz MW, Taylor TD, Goldberg AJ. Wear at the titanium-zirconia implant-abutment interface: a pilot study. *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2011;26(5):970-5.
- Koenig et al. Aging of monolithic zirconia dental prostheses: Protocol for a 5-year prospective clinical study using ex vivo analyses. *Contemporary Clinical Trials Communications*. 2016;25-32.
- Komine F, Fushiki R, Koizuka M, Taguchi K, Kamio S, Matsumura H. Effect of surface treatment on bond strength between an indirect composite material and a zirconia framework. *J Oral Sci*. 2012;54(1):39-46.
- Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res*. 2000;53(4):304-13.
- Kumar Y, Jain V, Chauhan SS, Bharate V, Koli D, Kumar M. Influence of different forms and materials (zirconia or titanium) of abutments in periimplant soft-tissue healing using matrix metalloproteinase-8: A randomized pilot study. *J Prosthet Dent*. 2017.doi:10.1016/j.prosdent.2016.11.017. [Epub ahead of print].
- Lawson NC, Burgess JO. Dental ceramics: a current review. *Compend Contin Educ Dent*. 2014;35(3):161-6.
- Lee MH, Son JS, Kim KH, Kwon TY. Improved Resin-Zirconia Bonding by Room Temperature Hydrofluoric Acid Etching. *Materials*. 2015; 8(3):850-66.
- Lee JJ, Choi JY, Seo JM. Influence of nano-structured alumina coating on shear bond strength between Y-TZP ceramic and various dual-cured resin cements. *J Adv Prosthodont*. 2017;9(2):130-137.
- Lehmann F, Kern M. Durability of resin bonding to zirconia ceramic using different primers. *J Adhes Dent*. 2009;11(6):479-83.
- Li RW, Chow TW, Matinlinna JP. Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: state of the art. *J Prosthodont Res*. 2014;58(4):208-16.
- Lops D, Mosca D, Casentini P, Ghisolfi M, Romeo E. Prognosis of zirconia ceramic fixed partial dentures: a 7-year prospective study. *Int J Prosthodont*. 2012;25(1):21-3.
- Lops D, Stellini E, Sbricoli L, Cea N, Romeo E, Bressan E. Influence of abutment material on peri-implant soft tissues in anterior areas with thin gingival biotype: a multicentric prospective study. *Clin Oral Implants Res*. 2016.doi:10.1111/clr.12952. [Epub ahead of print]

Lughi V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater*. 2010;26(8):807-20.

Lung CY, Kukk E, Matinlinna JP. The effect of silica-coating by sol-gel process on resin-zirconia bonding. *Dent Mater J*. 2013;32(1):165-72.

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

Macedo VC, Anami LC, de Melo RM, Bottino MA, Valandro LF. Effect of the layering technique on bond strenght and cohesive resistance os a porcelaisn-zirconia system. *J Adhes Dent*. 2014;16(1):57-62.

Madani A, Nakhaei M, Karami P, Rajabzadeh G, Salehi S, Bagheri H. Sol-gel dip coating of yttria-stabilized tetragonal zirconia dental ceramic by aluminosilicate nanocomposite as a novel technique to improve the bonding of veneering porcelain. *Int J Nanomedicine*. 2016;11:3215-23.

Magne P, Knezevic A. Simulated fatigue resistance of composite resin versus porcelain CAD/CAM overlay restorations on endodontically treated molars. *Quintessence Int*. 2009;40(2):125-33.

Magne P, Oderich E, Boff LL, Cardoso AC, Belser UC. Fatigue resistance and failure mode of CAD/CAM composite resin implant abutments restored with type III composite resin and porcelain veneers. *Clin Oral Implants Res*. 2011;22(11):1275-81.

Magne P, Urs B. Restaurações adesivas de porcelana na dentição anterior: uma abordagem biomimética. São Paulo: Santos Editora; 2012. 406p.:55-96.

Malkondu Ö, Tinastepe N, Akan E, Kazazoğlu E. An overview of monolithic zirconia in dentistry. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*. 2016; 30(4):644-52.

Manabe A, Kanehira M, Finger WJ, Hisamitsu H, Komatsu M. Effects of opacity and oxygen inhibition of coating resin composites on bond strength to enamel. *Dent Mater J*. 2009;28(5):552-7.

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

Matinlinna JP, Choi AH, Tsoi JK. Bonding promotion of resin composite to silica-coated zirconia implant surface using a novel silane system. *Clin Oral Implants Res*. 2013;24(3):290-6.

Matinlinna JP, Vallittu PK. Bonding of resin composites to etchable ceramic surfaces - an insight review of the chemical aspects on surface conditioning. *J Oral Rehabil*. 2007;34(8):622-30.

Menani LR, Farhat IA, Tiossi R, Ribeiro RF, Guastaldi AC. Effect of surface treatment on the bond strength between yttria partially stabilized zirconia ceramics and resin cement. *J Prosthet Dent*. 2014;112(2):357-64.

- Mintrone F, Sighinolfi I. Creation of the final abutment before surgery in immediate tooth replacement: two different approaches to obtain a customized zirconia abutment. *Eur J Esthet Dent*. 2013;8(3):398-412.
- Miragaya L, Maia LC, Sabrosa CE, de Goes MF, da Silva EM. Evaluation of self-adhesive resin cement bond strength to yttria-stabilized zirconia ceramic (Y-TZP) using four surface treatments. *J Adhes Dent*. 2011;13(5):473-80.
- Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration - Review. *J Prost Res*. 2013;57:236-61.
- Mohammadi-Bassir M, Jamshidian M, Rezvani MB, Babasafari M. Effect of coarse grinding, overglazing, and 2 polishing systems on the flexural strength, surface roughness, and phase transformation of yttrium-stabilized tetragonal zirconia. *J Prosthet Dent*. 2017. doi:10.1016/j.prosdent.2016.12.019.[Epub ahead of print].
- Monaco C, Cardelli P, Scotti R, Valandro LF. Pilot evaluation of four experimental conditioning treatments to improve the bond strength between resin cement and Y-TZP ceramic. *J Prosthodont*. 2011;20(2):97-100.
- Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, Tamada Y, Irie M, Yoshida Y, Van Meerbeek B, Hayakawa S. Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. *Sci Rep*. 2017;7:45563; doi: 10.1038/srep45563.
- Negreiros WM, Ambrosano GMB, Giannini M. Effect of cleaning agent, primer application and their combination on the bond strength of a resin cement to two yttrium-tetragonal zirconia polycrystal zirconia ceramics. *Eur J Dent*. 2017;11(1):6-11.
- Noro A, Kaneko M, Murata I, Yoshinari M. Influence of surface topography and surface physicochemistry on wettability of zirconia (tetragonal zirconia polycrystal). *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2013;101(2):355-63.
- O'Kray H, Marshall TS, Braun TM. Supplementing retention through crown/preparation modification: an in vitro study. *J Prosthet Dent*. 2012;107(3):186-90.
- Oba Y, Koizumi H, Nakayama D, Ishii T, Akazawa N, Matsumura H. Effect of silane and phosphate primers on the adhesive performance of a tri-n-butylborane initiated luting agent bonded to zirconia. *Dent Mater*. 2014;33(2):226-32.
- Oh WS, Shen C, Alegre B, Anusavice KJ. Wetting characteristic of ceramic to water and adhesive resin. *J Prosthet Dent*. 2002;88(6):616-21.
- Orhun E. The effect of coloring liquid dipping time on the fracture load and color of zirconia ceramics. *J Adv Prosthodont*. 2017;9(1):67-73.
- Ortega R, Gonzalo E, Gomez-Polo M, Lopez-Suarez C, Suarez MJ. SEM evaluation of the precision of fit of CAD/CAM zirconia and metal-ceramic posterior crowns. *Dent Mater J*. 2017. doi:10.4012/dmj.2016-305. [Epub ahead of print].

Owens DK, Wendt RC. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1969;13:1741-47.

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

Özcan M, Raadschelders J, Vallittu P, Lassilla L. Effect of particle deposition parameters on silica coating of zirconia using a chairside air-abrasion device. *J Adhes Dent.* 2013;15(3):211-4.

Özcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *J Adhes Dent.* 2015;17(1):7-26.

Özkurt-Kayahan Z. Monolithic zirconia: A review of the literature. *Biomedical Research.* 2016;27(4):1427-36.

Paphangkorakit J, Osborn JW. The effect of pressure on a maximum incisal bite force in man. *Arc Oral Biol.* 1997;42(1):11-7.

Papia E, Larsson C, du Toit M, Vult von Steyern P. Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: a systematic review. *J Biomed Mat Res B Appl Biomater.* 2014;102(2):395-413.

Parker RM. Use of zirconia in restorative dentistry. *Dent Today.* 2007;26(3):114-9.

Passos SP, Linke B, Major PW, Nychka JA. Improving the compatibility of na Y-TZP/porcelain system using a new composite interlayer composition. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2017;65:11-19.

Pereira G, Amaral M, Cesar PF, Bottino MC, Kleverlaan CJ, Valandro LF. Effect of low-temperature aging on the mechanical behavior of ground Y-TZP. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2015;45:183-92.

Pereira GK, Venturini AB, Silvestri T, Dapieve KS, Montagner AF, Soares FZ, Valandro LF. Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2016;55:151-63.

Phoenix RD, Shen C. Characterization of treated porcelain surfaces via dynamic contact angle analysis. *Int J Prosthodont.* 1995;8(2):187-94.

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

Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999;20:1–25.

Prasad R, Al-Kheraif AA. Three-dimensional accuracy of CAD/CAM titanium and ceramic superstructures for implant abutments using spiral scan microtomography. *The Int J Prosthodont.* 2013;26(5):451-7.

- Raigrodski AJ. Clinical and laboratory considerations for the use of CAD/CAM Y-TZP-based restorations. *Pract Proced Aesthet Dent*. 2003;15(6):469-76.
- Ramakrishnaiah R, Alkheraif AA, Divakar DD, Matinlinna JP, Vallittu PK. The Effect of Hydrofluoric Acid Etching Duration on the Surface Micromorphology, Roughness, and Wettability of Dental Ceramics. *Int J Mol Sci*. 2016;17,822.
- Reddy SM, Vijitha D, Deepak T, Balasubramanian R, Satish A. Evaluation of shear bond strength of zirconia bonded to dentin after various surface treatments of zirconia. *J Indian Prosthodont Soc*. 2014;14(1):38-41.
- Reitemeier B, Hansel K, Kastner C, Weber A, Walter MH. A prospective 10-year study of metal ceramic single crowns and fixed dental prosthesis retainers in private practice settings. *J Prosthet Dent*. 2013;109(3):149-55.
- Rinke S, Gersdorff N, Lange K, Roediger M. Prospective evaluation of zirconia posterior fixed partial dentures: 7-year clinical results. *Int J Prosthodont*. 2013;26(2):164-71.
- Rinke S, Kramer K, Bürgers R, Roediger M. A practice-based clinical evaluation of the survival and success of metal-ceramic and zirconia molar crowns: 5-year results. *J Oral Rehabil*. 2016;43(2):136-44.
- Sailer I, Zembic A, Jung RE, Hammerle CH, Mattioli A. Single-tooth implant reconstructions: esthetic factors influencing the decision between titanium and zirconia abutments in anterior regions. *Eur J Esthet Dent*. 2007;2(3):296-310.
- Sailer I, Makarov NA, Thoma DS, Zwahlen M, Pjetursson BE. All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs). *Dent Mater*. 2015;31(6):603-23.
- Sakagushi RL, Powers JM. Craig - Materiais Dentários Restauradores. São Paulo: Elsevier; 2012. 432p.:353-76.
- Sala L, Bascones-Martínez A, Carrillo-de-Albornoz A. Impact of abutment material on peri-implant soft tissue color. An in vitro study. *Clin Oral Investig*. 2016. doi:10.1007/s00784-016-2015-9. [Epub ahead of print].
- Salinas T, Eckert S. Implant-supported single crowns predictably survive to five years with limited complications. *J Evid Based Dental Pract*. 2012;12(3 Suppl):213-4.
- Sanohkan S, Kukiattrakoon B, Larpoonphol N, Sae-Yib T, Jampa T, Manoppa S. The effect of various primers on shear bond strength of zirconia ceramic and resin composite. *J Conserv Dent*. 2013;16(6):499-502.
- Sasse M, Kern M. CAD/CAM single retainer zirconia-ceramic resin-bonded fixed dental prostheses: clinical outcome after 5 years. *Int J Comput Dent*. 2013;16(2):109-18.
- Shahin R, Kern M. Effect of air-abrasion on the retention of zirconia ceramic crowns luted with different cements before and after artificial aging. *Dent Mater*. 2010;26(9):922-8.

Shillingburg HT Jr, Hobo S, Whitsett LD, Jacobi R, Brackett SE. Fundamentos de Prótese Fixa. São Paulo:Quintessence; 2007. 472p.:99-114.

Shin YJ, Shin Y, Yi YA, Kim J, Lee IB, Cho BH, Son HH, Seo DG. Evaluation of the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic after different surface treatments. *Scanning*. 2014;36(5):479-86.

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

Sriamporn T, Thamrongananskul N, Busabok C, Poolthong S, Uo M, Tagami J. Dental zirconia can be etched by hydrofluoric acid. *Dent Mater J*. 2014;33(1):79-85.

Stamatacos C, Simon JF. Cementation of indirect restorations: an overview of resin cements. *Compend Contin Educ Dent*. 2013;34(1):42-4, 46.

Stimmelmayer M, Edelhoff D, Güth JF, Erdelt K, Happe A, Beuer F. Wear at the titanium-titanium and the titanium-zirconia implant-abutment interface: a comparative in vitro study. *Dent Mater*. 2012;28(12):1215-20.

Subaşı MG, Demir N, Kara Ö, Ozturk AN, Özel F. Mechanical properties of zirconia after different surface treatments and repeated firings. *J Adv Prosthodont*. 2014;6(6):462-7.

Sun T, Zhou S, Lai R, Liu R, Ma S, Zhou Z, et al. Load-bearing capacity and the recommended thickness of dental monolithic zirconia single crowns. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2014;35:93-101.

Svanborg P, Langstrom L, Lundh RM, Bjerkstig G, Ortorp A. A 5-year retrospective study of cobalt-chromium-based fixed dental prostheses. *Int J Prosthodont*. 2013;26(4):343-9.

Swain MV. Impact of oral fluids on dental ceramics: what is the clinical relevance? *Dent Mater*. 2014;30(1):33-42.

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.

Tian M, Ma S, Niu L, Chen J. Gingival pigmentation by Ni-Cr-based metal ceramic crowns: A clinical report. *J Prosthet Dent*. 2016;115(1):1-4.

Traini T, Gherlone E, Parabita SF, Caputi S, Piattelli A. Fracture toughness and hardness of a Y-TZP dental ceramic after mechanical surface treatments. *Clin Oral Investig*. 2014;18(3):707-14.

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

Turp I, Bozdağ E, Sünbülöğlu E, Kahraman C, Yusufoglu I, Bayraktar G. Retention and surface changes of zirconia primary crowns with secondary crowns of different materials. *Clin Oral Investig*. 2014;18(8):2023-35.

- Van Noort R. Introdução aos Materiais Dentários. Rio de Janeiro:Elsevier; 2007. 292p.:67-76.
- Vanderlei A, Passos SP, Özcan M, Bottino MA, Valandro LF. Durability of adhesion between feldspathic ceramic and resin cements: effect of adhesive resin, polymerization mode of resin cement, and aging. *J Prosthodont*. 2013;22(3):196-202.
- Vaquero-Aguilar C, Jiménez-Melendo M, Torres-Lagares D, Llana-Blasco O, Bruguera A, Llana-Blasco J, García-Calderón M, Velázquez-Cayón R, Gutiérrez-Pérez JL. Zirconia implant abutments: microstructural analysis. *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2012;27(4):785-91.
- Vencliková Z, Benada O, Bartova J, Joska L, Mrklas L. Metallic pigmentation of human teeth and gingiva: morphological and immunological aspects. *Dent Mater J*. 2007;26(1):96-104.
- Venturini AB, Prochnow C, Rambo D, Gundel A, Valandro LF. Effect of Hydrofluoric Acid Concentration on Resin Adhesion to a Feldspathic Ceramic. *J Adhes Dent*. 2015;17(4):313-20.
- Walton TR. The up to 25-year survival and clinical performance of 2,340 high gold-based metal-ceramic single crowns. *Int J Prosthodont*. 2013;26(2):151-60.
- Watkin A, Kerstein RB. Improving darkened anterior peri-implant tissue color with zirconia custom implant abutments. *Compend Contin Educ Dent*. 2008;29(4):238-40, 42.
- Xie H, Chen C, Dai W, Chen G, Zhang F. In vitro short-term bonding performance of zirconia treated with hot acid etching and primer conditioning etching and primer conditioning. *Dent Mater J*. 2013;32(6):928-38.
- Yildirim M, Fischer H, Marx R, Edelhoff D. In vivo fracture resistance of implant-supported all-ceramic restorations. *J Prosthet Dent*. 2003;90(4):325-31.
- Yilmaz B, Salaita LG, Seidt JD, McGlumphy EA, Clelland NL. Load to failure of different zirconia abutments for an internal hexagon implant. *J Prosthet Dent*. 2015;114(3):373-7.
- 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 Mat*. 2010;26(7):650-8.
- Zaher AM, Hochstedler JL, Rueggeberg FA, Kee EL. Shear bond strength of zirconia-based ceramics veneered with 2 different techniques. *J Prosthet Dent*. 2017.doi: 10.1016/j.prosdent.2016.11.016.[Epub ahead of print].
- Zandparsa R, Talua NA, Finkelman MD, Schaus SE. An in vitro comparison of shear bond strength of zirconia to enamel using different surface treatments. *J Prosthodont*. 2014;23(2):117-23.
- Zarone, F.; Sorrentino, R.; Vaccaro, F.; Traini, T.; Russo, S.; Ferrari, M. Acid etching surface treatment of feldspathic, alumina and zirconia ceramics: A micro-morphological SEM analysis. *Int. Dent. S. Afr*. 2006;3(8):1-5.
- Zembic A, Sailer I, Jung RE, Hammerle CH. Randomized-controlled clinical trial of customized zirconia and titanium implant abutments for single-tooth implants in canine and posterior regions: 3-year results. *Clin Oral Implants Res*. 2009;20(8):802-8.

Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2004;71(2):381-6.

Zhang Y, Lee JJ, Srikanth R, Lawn BR. Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics. *Dent Mater*. 2013;29(12):1201-8.