

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ODONTOLÓGICAS**

**AVALIAÇÃO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE
DA CERÂMICA Y-TZP SOBRE A RESISTÊNCIA DE
UNIÃO A UM CIMENTO RESINOSO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Michele Mirian May

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

**AVALIAÇÃO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DA
CERÂMICA Y-TZP SOBRE A RESISTÊNCIA DE UNIÃO A
UM CIMENTO RESINOSO**

Michele Mirian May

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Área de Concentração em Odontologia, ênfase em Prótese Dentária, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências Odontológicas**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liliana Gressler May

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

May, Michele Mirian

AVALIAÇÃO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DA CERÂMICA Y-TZP SOBRE A RESISTÊNCIA DE UNIÃO A UM CIMENTO RESINOSO / Michele Mirian May.-2015.

76 p.; 30cm

Orientadora: Liliana Gressler May

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências da Saúde, Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, RS, 2015

1. Microcisolhamento 2. Resistência de União 3. Tratamento de Superfície 4. Y-TZP 5. Zircônia I. May, Liliana Gressler II. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências da Saúde
Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas**

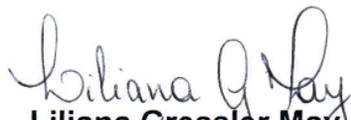
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DA CERÂMICA Y-
TZP SOBRE A RESISTÊNCIA DE UNIÃO A UM CIMENTO RESINOSO**

elaborada por
Michele Mirian May

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciências Odontológicas

COMISSÃO EXAMINADORA:


Liliana Gressler May, Dra.
(Presidente/Orientadora)


Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)


Marina Amaral, Dra. (UNITAU)

Santa Maria, 03 de agosto de 2015.

DEDICATÓRIA

*Aos meus filhos Eduardo e Clahra,
motivação do meu caminhar,
razão da minha existência.*

A eles, com todo o meu amor e minha devoção.

AGRADECIMENTOS

À Deus, senhor de todas as criaturas, reconheço que nada do que tenho me pertence, mas provém de tua mão benigna e misericordiosa. Obrigada por presentear o meu viver e me conceder incontáveis bênçãos, muito além da minha compreensão e do meu merecimento. *"Senhor, tu sempre tens sido nosso refúgio. Antes que os morros existissem e antes de começares a criar o mundo, tu és Deus eternamente, sem começo, nem fim."* (Sl 90.1-2)

Aos meus pais Aldo e Clarisse, meu porto seguro, meu norte, meu exemplo. Obrigada por me gerarem com tanto amor, por abdicarem dos seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus, por ajudarem na educação e no cuidado de meus filhos. Obrigada pelo apoio incondicional para que eu conseguisse concluir mais essa etapa. Amo vocês. Sem vocês, eu nada seria.

Aos meus filhos Eduardo e Clahra, agradeço simplesmente por existirem, pelo abraço repleto de espera no meu retorno ao lar, por tolerarem minha ausência, mesmo sem compreendê-la, por me amarem da maneira mais pura e sublime que se pode amar. Eu tenho muito orgulho de ser sua mãe. Amo vocês imensuravelmente. Para sempre.

Ao meu marido Fabiano, meu companheiro, meu cúmplice, meu amigo, meu amor. Tu és o grande incentivador de minhas lutas. Obrigada pelo apoio, por segurar as pontas em casa quando preciso estar longe, obrigada pela tua dedicação a mim e às crianças, sempre nos colocando em primeiro lugar. Agradeço enormemente por tua entrega, pelo teu carinho, pelo teu amor. Eu te amo.

Ao meu irmão Pablo, meu primeiro amigo, e à minha irmã Marília, minha "filha" mais velha. É inenarrável poder crescer num lar cheio de plenitude como o nosso, obrigada por compartilharem comigo os tempos mais doces e travessos, as conversas, as algazaras, as dificuldades e alegrias de uma vida toda. Agradeço também à Grazi, minha cunhada, pelos momentos alegres e descontraídos de convívio.

À minha querida orientadora, professora Liliana May. Não poderei traduzir em palavras a gratidão que sinto por ti. Obrigada por abrir-me as portas da Universidade após nove anos de egressa. Foi uma atitude bastante corajosa, mas igualmente nobre, de quem se preocupa com a realização do próximo. És uma pessoa

muito especial! Obrigada por toda a paciência diante das minhas dificuldades e pela compreensão diante dos meus compromissos externos. Tu jamais exigiste além de minhas possibilidades e sempre te mostrastes disposta a discutir os reveses deste trabalho, os quais não foram poucos, mesmo vivendo um momento tão especial em sua vida, com a chegada da Francisca. Obrigada pelo amparo, por todo tempo e atenção a mim dirigidos, pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal e por ser essa pessoa doce e amiga de todas as horas.

À Francisca, obrigada por me emprestar a mamãe por tantas vezes. Tu serás uma grande mulher, pois tem por exemplo um grande ser humano.

A todos os meus familiares, por torcerem pela minha realização. Uma família grande e unida como a nossa contribuiu enormemente para que eu me tornasse quem sou. Obrigada a todos os tios e primos, e também aos meus queridos afilhados: Ricardo, Maria Eduarda, Murilo, Mayanne, Isadora, Sibebe e Otávio.

Obrigada vó Rosa (*in memoriam*), por todas as risadas gostosas, pelo carinho que sentias por mim e pelos meus filhos, por fazer parte da minha história! Tu não acompanhaste esse período aqui na Terra, pois partiste no primeiro dia de aula do mestrado. Mas tenho certeza que, de onde estiveres, tu vibras com minhas conquistas.

Meu agradecimento aos avós Ela e Arnildo por toda a afeição dedicada a mim, mesmo que os laços que nos unam não sejam de sangue. Família é onde mora o amor, e sempre senti pertencer à sua. Obrigada!

Vó Alsira, valeu por todos os pães de milho com *schmier* de goiaba e nata, por todas as cucas deliciosas e por mostrar que cozinha farta é sinônimo de amor e casa cheia. Eu aprendi bem até demais!! Valeu por tudo!

Meu agradecimento a todos os meus compadres, especialmente ao casal Ana e Leandro, que muitas vezes cuidaram dos meus filhos e dos meus negócios, enquanto não pude estar, e ao meu querido compadre Mauro, meu "irmão mais velho" por todos os "galhos quebrados".

À minha grande amiga Carolina Ceolin Druck, por me incentivar a continuar minha formação e acreditar no meu potencial quando eu mesma não acreditava. Obrigada por todo apoio, pelos muitos bate-papos, pelos incontáveis desabafos e gargalhadas. Com certeza eu não teria chegado até aqui sem o teu incentivo e tua orientação! Moras no meu coração.

À minha amiga e colaboradora deste trabalho Ana Maria Marchionatti, obrigada por todo o apoio e por toda a paciência desprendida quando eu chorava os resultados e, ainda, pelo otimismo diante deles. Jamais terei palavras para agradecer o

fato de ter cedido tua casa durante os primeiros meses de minha nova vida em Santa Maria. Deus colocou em meu caminho pessoas muito especiais, escolhidas a dedo. Tu és uma delas. Sou muito grata.

À minha amiga Tatiana Dalla Costa Chiattonne, dentre os anjos que o Papai do Céu me enviou, tu és mais um. Sempre me motivando, me incentivando e me mimando. Minha efetivação dentre os funcionários da UFSM tem como exemplo a tua história, e sem teu empurrão, provavelmente eu não teria sequer prestado a prova do concurso. Eternamente grata a ti, pela pessoa incrível que és, pela amizade, pelos conselhos, pelos momentos de descontração e estudo. Te adoro! Que tu sejas muito feliz nessa nova profissão, de mãe da Helena... É a mais difícil, e a mais gratificante!!

Aos amigos do grupo de pesquisa em prótese dentária: professores Liliana Gressler May, Luiz Felipe Valandro e Marília Pivetta Rippe, queridos Sara Fraga, Iana Lamadrid Aurélio, Ana Maria Marchionatti e Vinicius Felipe Wandscher, Catina Prochnow, João Luiz Pozzobon, Fernanda Neisse, Andressa Borin Venturini, Taiane Missau, Luis Felipe Guilardi, e Mariana Freitas. Muito obrigada pelos momentos de discussão e confraternização!

Sara Fraga e Iana Lamadrid Aurélio, obrigada pela amizade, por toda a paciência e contribuição para o meu crescimento. Admiro muito vocês!

Catina Prochnow, minha querida colega e amiga, meu agradecimento especial a ti, por todo o amparo, pelas conversas, pelos bons e maus momentos. Que bom saber que posso sempre contar contigo!! Saiba que também estou aqui quando precisares!

João Luiz Pozzobon, obrigada pela parceria na termociclagem, pela ajuda com os cálculos, pelos bons conselhos, pela gentileza sem esperar nada em troca. És especial!!

Aos colegas da turma de mestrado 2013-2015, pelos momentos felizes e turbulentos, pela troca de experiências e estudo. Especialmente aos queridos Bruno Emmanuelli e Flávia Isaia Vieira, presente especial que este período me proporcionou. Obrigada por participarem deste momento! Também ao Gabriel Nicoloso por todo o apoio no Laboratório da Pós-Graduação. Valeu por tudo!

À Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas (PPGCO) e a todos os professores, pela oportunidade e por todos os aprendizados adquiridos durante o curso de Mestrado nesta instituição.

Ao professor Luiz Felipe Valandro, pelo seu comprometimento com o PPGCO, por todos os conhecimentos compartilhados e pelo suporte referente aos materiais e equipamentos emprestados para que este trabalho pudesse ser conduzido.

À secretária do programa, Jéssica Dalcin, por mostrar-se sempre muito atenciosa e disposta a ajudar a todos.

Ao professor Lúcio Dorneles pelo auxílio na condução da deposição de nanofilmes e interpretação das análises de difração de raios-X. Obrigada pela paciência e compartilhamento de seus conhecimentos.

Ao professor Edson Luiz Foletto, por abrir as portas do laboratório de engenharia química para a condução deste estudo e por todo o suporte fornecido.

Aos meus novos colegas: Maristela Cipolatto Nogueira e André Perini, e também ao meu chefe, professor Renésio Armino Grehs. É muito bom poder trabalhar em um ambiente fraterno e alto astral. Obrigada por entenderem os períodos de afastamento que a execução desse trabalho exigiu.

Ao professor Cláudio Figueiró, pela confiança depositada em mim, pela contribuição ao meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À Raquel Menezes, pela amizade, pela troca de experiências, pelos momentos de trabalho e descontração.

Enfim, a todos que de uma maneira ou de outra participaram e contribuíram para a concretização deste sonho, mesmo não estando citados aqui, o meu agradecimento.

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito. Não somos o que deveríamos ser, não somos o que iremos ser... Mas Graças a Deus, não somos o que éramos.”

(Martin Luther King)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas
Universidade Federal de Santa Maria

AVALIAÇÃO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DA CERÂMICA Y-TZP SOBRE A RESISTÊNCIA DE UNIÃO A UM CIMENTO RESINOSO

AUTORA: MICHELE MIRIAN MAY

ORIENTADORA: LILIANA GRESSLER MAY

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 03 de agosto de 2015.

No presente trabalho objetivou-se avaliar, *in vitro*, o efeito de diferentes tratamentos de superfície na resistência de união de uma cerâmica à base de zircônia policristalina tetragonal estabilizada por ítria (Y-TZP) a um cimento resinoso. Para tanto, 120 blocos de Y-TZP (IPS e.max® ZirCAD for inLab®, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foram distribuídos randomicamente em 12 grupos experimentais (n=10), conforme 6 estratégias de tratamento de superfície e 2 condições de envelhecimento (24 horas e após o envelhecimento em água e termociclagem): AS (sem tratamento); TBS (jateamento de partículas de alumina revestidas por sílica e silanização); AAP (abrasão com partículas de alumina seguida da aplicação de primer universal); FS (pulverização de micropartículas de zircônia na superfície livre da Y-TZP e após, fusão por sinterização); SN (deposição de nanofilme de sílica com 5 nm) e FSSN (FS seguido de SN). Os blocos de Y-TZP foram embutidos em resina acrílica e microcilindros de cimento resinoso (0,96 mm de diâmetro; 1 mm de altura) (RelyX™ ARC) foram confeccionados na superfície cerâmica. Após o armazenamento, os testes de microcisalhamento foram conduzidos a uma velocidade de 1 mm/min, em máquina de ensaios universal. Após o teste, as superfícies foram analisadas com estereomicroscópio e microscópio eletrônico de varredura (MEV) para caracterização das falhas. Em um espécime adicional, também foi conduzida análise de fases do material por difração de raios-X e caracterização da micromorfologia de superfície em MEV. Os valores de resistência de união foram submetidos aos testes estatísticos Kruskal-Wallis e Mann Whitney para os tratamentos testados ($p < 0.001$) e para o fator envelhecimento ($p < 0.05$). Em ambas as condições de envelhecimento, TBS e AAP proporcionaram os maiores valores de resistência adesiva, seguidos dos grupos FSSN, FS e SN. O envelhecimento influenciou negativamente os resultados, com única exceção para o FS. A difractometria revelou aumento de conteúdo monoclinico nos grupos jateados. FS não alterou a percentagem de fase monoclinica. O jateamento de partículas de alumina seguido da aplicação de um primer com MPA apresentou-se tão efetivo quanto o tratamento triboquímico aliado ao silano, para o pré-tratamento da superfície da Y-TZP, no que diz respeito à resistência de união ao compósito.

Palavras-chave: Microcisalhamento. Resistência de União. Tratamento de Superfície. Y-TZP. Zircônia.

ABSTRACT

Master Course Dissertation
Dental Science Post Graduation Program
Federal University of Santa Maria

EVALUATION OF Y-TZP SURFACE TREATMENTS ON BOND STRENGTH TO A RESIN CEMENT

AUTHOR: MICHELE MIRIAN MAY
ADVISER: LILIANA GRESSLER MAY

Defense Place and Date: Santa Maria, August 3rd, 2015.

This *in vitro* study was conducted to evaluate the influence of surface treatments on the bond strength between an yttrium-stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) ceramic and resin cement. For this purpose, 120 Y-TZP blocks (IPS e.max® ZirCAD in inLab®) were randomly distributed into 12 experimental groups (n = 10), according to six surface treatment strategies and two storage conditions (24 hours post cementation and after 60 days in water and 10,000 thermocycles): AS (as sintered, no treatment); TBS (tribochemical silica coating followed by silanization); AAP (particle abrasion with 50 µm aluminum oxide followed by application of Monobond®Plus); FS (fusion sputtering); SN (5 nm SiO₂ nanofilm deposition and silanization) and FSSN (FS + SN). The Y-TZP blocks were embedded in acrylic resin and cylinders of resin cement (Ø=0.96 mm x 1 mm in height) (RelyX™ ARC) were built up on the ceramic surface. After the storage, the specimens were submitted to microshear test (µSBS) (1 mm/min) in a universal testing machine. After testing, the surfaces were analyzed with a stereomicroscope and scanning electron microscope (SEM) in order to categorize the failure modes. One additional specimen per surface treatment strategy was analyzed by X-ray diffraction, for phases content, and by SEM for micromorphology observation. Bond strength values were statistically analyzed by Kruskal-Wallis and Mann Whitney tests for surface treatments (p <0.001) and aging factor (p <0.05). In both storage conditions, TBS and AAP provided higher bond strength values, followed by FSSN, FS and SN groups. The aging negatively influenced the results, with one exception for the FS. An increase in the amount of monoclinic phase was observed in the abraded groups. Sandblasting of alumina particles followed by application of a primer with MPA is as effective as the tribochemical treatment combined with silane for pretreatment of the Y-TZP surface, with respect to the bond strength to the composite.

Keywords: Bond Strength. Microshear Bond Strength Test. Surface Treatment. Y-TZP. Zirconia. µSBS.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resistência de união (MPa) da Y-TZP ao cimento resinoso, de acordo com os tratamentos de superfície, antes e após envelhecimento.....	57
Tabela 2 - Classificação dos modos de falha.....	58
Tabela 3 - Análise da difração de raios-X.....	59

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Micrografias representativas (MEV) dos modos de falha.....	60
Figura 2 -	Gráficos de difração de raios-X	61
Figura 3 -	Imagens em MEV da superfície da Y-TZP após os diversos tratamentos aplicados comparados à ausência de tratamento	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AlN	<i>Aluminium Nitride</i>
A	Área
π	PI (3,14)
λ	Comprimento de Onda
Å	Angstrom
θ	Theta
μm	Micrômetro
μSBS	<i>Micro-Shear Bond Strength Test</i>
Bis-GMA	Bisfenol Glicidil Metacrilato
c	Cúbica
CAD/CAM	<i>Computer Aided Design/ Computer Aided Machining</i>
JCDD/JCPDS	<i>International Center Diffraction Data/Joint Committee for Power Diffraction Studies</i>
Eq.	Equação
F	Força
F_m	Fração de fase monoclinica
g	Gramma
h	Hora
HF	Ácido fluorídrico
I_m e I_t	Intensidade dos picos monoclinico e tetragonal
m	Monoclinica
ml	Mililitro
mm	Milímetros
mm^2	Milímetros Quadrados
mm/min	Milímetros por minuto
mTorr	Militorr
MPa	Megapascal
N	Newton
n	Número de amostras por grupo
nm	Nanômetros
MDP	10-metacriloloixidecil Dihidrogênio Fosfato
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PVD	Deposição por Vapor de Plasma
MPA	Metacrilato Ácido Fosfórico
LTD	<i>Low Temperature Degradation</i>
r^2	Raio elevado à segunda potência
SEM	Scanning Electron Microscope
SIE	<i>Selective Infiltration Etching</i>
s	Segundo
sccm	Centímetros Cúbicos Padrão por Minuto
t	Tetragonal
TEGDMA	Trietilenoglicol Dimetacrilato
TZD	Transformation Zone Depth
UDMA	Uretano Dimetil Metacrilato
X_m	Quantidade de fase monoclinica
°C	Grau Celsius
x	Vezez
Y-TZP	<i>Yttria tetragonal zirconia polycrystal</i>

LISTA DE ANEXOS

Anexo A - Normas para publicação no periódico <i>The Journal of Adhesive Dentistry</i>	73
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL.....	16
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1 A zircônia como material restaurador odontológico.....	19
2.1.1 Propriedades mecânicas das cerâmicas Y-TZP.....	21
2.1.2 Cimentação das cerâmicas odontológicas	23
2.1.2.1 Tratamentos de superfície da zircônia	26
3 ARTIGO – AVALIAÇÃO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DA CERÂMICA Y-TZP SOBRE A RESISTÊNCIA DE UNIÃO A UM CIMENTO RESINOSO.....	31
Resumo	33
Introdução	34
Materiais e métodos	36
Resultados	43
Discussão	45
Conclusões.....	50
Agradecimentos	51
Relevância Clínica.....	52
Bibliografia	53
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
ANEXOS.....	73

1 INTRODUÇÃO GERAL

Cerâmicas odontológicas são consideradas materiais altamente estéticos, biocompatíveis e quimicamente duráveis (KELLY, 2004; BLATZ *et al*, 2003) e têm sido amplamente estudadas e aperfeiçoadas nas últimas décadas.

A introdução das cerâmicas à base de zircônia como material restaurador tem gerado considerável interesse na odontologia. As propriedades mecânicas da zircônia são as melhores já reportadas para qualquer cerâmica (DENRY & KELLY, 2008). Em seu estado puro, ela ocorre em três fases dependentes da temperatura: cúbica (de 2680°C, seu ponto de fusão, a 2370°C), tetragonal (de 2370°C a 1170°C) e monoclinica (de 1170°C até a temperatura ambiente) (RAMESH *et al*, 2012). Na fase monoclinica a zircônia apresenta um volume de 4,4% maior que na fase tetragonal. Se não for controlada, durante o resfriamento essa transformação será prejudicial, levando à desintegração do material. Para estabilizar a fase tetragonal em temperatura ambiente adicionam-se agentes de estabilização estrutural (~3-8% em massa), dentre os quais o óxido de ítrio (Y_2O_3). Mesmo estabilizada, a zircônia policristalina tetragonal estabilizada por ítrio (Y-TZP) apresenta-se metaestável, ou seja, há uma energia dentro do material que pode levá-lo de volta à fase monoclinica (KELLY, 2004; DENRY & KELLY, 2008). Esse comportamento permite ao material resistir à propagação de defeitos pela transformação de fases ($t \rightarrow m$) nas pontas das trincas, associada ao aumento de volume (tenacificação por transformação) (PICONI & MACCAURO, 1999; LUGHI & SERGO, 2010; PARANHOS *et al*, 2011).

Apesar das excelentes propriedades mecânicas, a adesão da zircônia a cimentos adesivos continua sendo um problema crítico, especialmente para restaurações minimamente invasivas. Por possuir uma estrutura policristalina, a limitada fase vítrea da Y-TZP (menor que 1%) (PASSOS *et al*, 2010) não é suficiente para um bom condicionamento ácido de superfície e utilização de agentes de união, como o silano. Consequentemente, novos métodos de tratamento de superfície da zircônia têm sido propostos (PASSOS *et al*, 2010; THOMPSON *et al*, 2011; ABOUSHELIB, 2012).

Dois métodos de tratamento amplamente utilizados são a abrasão pelo jateamento de partículas de alumina e o tratamento triboquímico, consistindo no jateamento com partículas de alumina modificadas por óxido de silício. O primeiro

amplia a rugosidade superficial e aumenta a área de adesão (VALANDRO *et al*, 2006; AKIN *et al*, 2011). Comparado a outros métodos, promove uma resistência adesiva inferior, mesmo combinando seu uso com agentes de união química, como o silano (VALANDRO *et al*, 2006). O segundo, além da retenção micromecânica, promove a modificação da superfície pela adição de sílica e permite a ligação a agentes de união, como o silano. Um acréscimo considerável na resistência de união às cerâmicas contendo zircônia foi possibilitado por este método (PARANHOS *et al*, 2011).

Entretanto, devido à metaestabilidade da zircônia, as tensões geradas durante tais tratamentos de superfície são suscetíveis a desencadear a transformação de fases ($t \rightarrow m$), que associada ao aumento de volume, leva a formação de tensões compressivas na superfície, dessa forma aumentando a resistência estrutural, mas também alterando a integridade das fases do material, podendo interferir na sua suscetibilidade ao envelhecimento (DENRY & KELLY, 2008). A degradação da zircônia em baixas temperaturas é um fenômeno bem documentado, exacerbado notavelmente na presença de água (CHEVALIER, 2006; DENRY & KELLY, 2008; LUGHI & SERGO, 2010; PERDIGÃO *et al*, 2013).

Além do exposto, a abrasão de partículas na superfície da zircônia resulta na formação de microtrincas e defeitos estruturais que podem deixar esta infraestrutura suscetível à fratura durante sua função (ZHANG *et al*, 2006; ABOUSHELIB *et al*, 2010).

Diante disto, vários estudos vêm sendo conduzidos com o intuito de estabelecer uma confiável união entre superfície da cerâmica e os cimentos resinosos, sem que haja dano à sua microestrutura. Como exemplo pode-se citar a técnica de condicionamento por infiltração seletiva (ABOUSHELIB *et al*, 2007; ABOUSHELIB *et al*, 2010), as técnicas de vitrificação da superfície através de glaze (KITAYAMA *et al*, 2009; NTALA *et al*, 2010; CURA *et al*, 2012; VANDERLEI *et al*, 2014), *primers* específicos para zircônia (MATINLINNA *et al*, 2006; ABOUSHELIB *et al*, 2009; MAEDA *et al*, 2014), fluoração da superfície da zircônia (PIASCIK *et al*, 2012), condicionamento com HCl e Fe₂Cl₃ a 100°C (CASUCCI *et al*, 2011), entre outros.

Em 2012, Aboushelib propôs um novo método de tratamento de superfície da zircônia, que consiste em pulverizar partículas micrométricas de zircônia não sinterizada à zircônia usinada parcialmente sinterizada (CAD-CAM) e após fundí-la à

superfície pelo processo de sinterização. Este novo método, conhecido como *fusion sputtering*, promete elevar a retenção micromecânica entre a zircônia e o cimento adesivo, sem prejudicar sua integridade superficial, além de elevar a área de superfície adesiva.

Druck *et al* (2015) estudaram o efeito da deposição, por meio de plasma, de nanofilmes de sílica na resistência adesiva da Y-TZP à resina composta, através da união química entre a sílica, o agente de união silano e o cimento resinoso. Concluiu que a deposição de um filme de 5 nm, seguida da aplicação de silano, promoveu uma adesão satisfatória, comparável ao tratamento triboquímico (silicatização por jateamento), sem causar danos à cerâmica.

Apesar de muitos pesquisadores considerarem a adesão à zircônia como algo praticamente elucidado, mesmo que desconheçam se a resistência de união obtida possa tornar o preparo macromecânico desnecessário (INOKOSHI & VAN MEERBEEK, 2014), estudos clínicos têm demonstrado índices de perda de retenção consideráveis de até 6,6% após 5 anos (ÖRTORP *et al*, 2012). Perda de retenção foi encontrada em 7 de 16 estudos envolvendo cimentação de zircônia, entre 12 e 38 meses. Decimentação de 20% foi observada em retentores em inlay cimentados com compósitos, mesmo utilizando o tratamento triboquímico prévio da superfície com o sistema Rocatec (Rocatec®, 3 M Espe, Seefeld, Germany) (AL-AMLEH *et al*, 2010).

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar recentes métodos de tratamento propostos (*fusion sputtering* e deposição de nanofilmes de sílica) e uní-los, de maneira que se somem a alteração topográfica do primeiro e a interação química do segundo, comparando-os a métodos difundidos e bem estabelecidos na literatura através de testes de resistência de união ao microcisalhamento, antes e após o envelhecimento.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A zircônia como material restaurador odontológico

A zircônia foi introduzida como material odontológico para pinos intrarradiculares em 1989, intermediários de implantes (*abutments*) em 1995, infraestruturas de próteses fixas posteriores em 1998 e implantes em 2004 (RAMESH *et al*, 2012). Em meados de 2009 iniciou-se a utilização da zircônia na forma monolítica, e esforços vem sendo conduzidos para aprimorar suas propriedades ópticas, a fim de ampliar sua gama de utilização (EBEID *et al*, 2014; ZHANG, 2014).

Sob pressão atmosférica, a zircônia é uma cerâmica polimórfica que apresenta três formas cristalográficas: monoclinica (*m*), tetragonal (*t*) e cúbica (*c*). Em sua forma pura, ela encontra-se na forma monoclinica (*m*) em temperatura ambiente. Esta fase é estável até 1170°C. Acima desta temperatura, ela transforma-se em tetragonal (*t*) e então para a fase cúbica (*c*) acima de 2370°C até 2680°C (seu ponto de fusão). Na sinterização (*m* → *t*) há uma contração em torno de 20-25% em volume (IVOCLAR VIVADENT, 2005). Durante o resfriamento, a transformação da fase *t* → *m* ocorre numa faixa em torno de 950°C. Esta transformação leva a um acréscimo em volume na ordem de 4-5%. O estresse gerado durante esta expansão pode levar à desintegração da cerâmica (RAMESH *et al*, 2012; AL-AMLEH *et al*, 2010; KELLY, 2004; DENRY E KELLY, 2008; KELLY & DENRY, 2008; RAIGRODSKI, 2004; PICONI & MACCAURO, 1999).

Óxidos tais como CaO, MgO, La₂O₃, e Y₂O₃ permitiram que as fases tetragonal e cúbica fossem estabilizadas em temperatura ambiente. Dentre estes, o mais estudado e difundido é o óxido de ítrio. A estabilização parcial da zircônia tetragonal ocorre com acréscimos deste óxido na ordem de 2-5mol%, dependendo do tamanho do grão. Embora estabilizada em temperatura ambiente, a forma tetragonal encontra-se metaestável, podendo ser levada de volta à forma monoclinica quando exigida. A concentração de tensões ao redor de uma trinca em propagação é suficiente para desencadear a transformação de grãos da cerâmica (*t* → *m*) nas proximidades das pontas da referida trinca. Neste caso, o aumento do

volume tem um efeito benéfico, comprimindo-a e impedindo que ela se propague. Este mecanismo é conhecido como tenacificação por transformação, e aumenta sobremaneira a durabilidade e a confiabilidade das peças feitas de zircônia estabilizada. (KELLY, 2004; KELLY & DENRY, 2008; PICONI & MACCAURO, 1999; RAMESH *et al*, 2012)

A cerâmica utilizada no presente estudo (IPS e.max® ZirCAD for inLab®, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) trata-se de uma zircônia policristalina tetragonal estabilizada com 3 mol% de ítria (Y-TZP), consistindo em grãos equiaxiais com tamanho reduzido de zircônia na fase tetragonal ($0,52 \pm 0,05 \mu\text{m}$) e uma densidade teórica de 99,5%, quando sinterizada (IVOCLAR VIVADENT, 2005).

A confecção de próteses bem adaptadas a partir de cerâmicas policristalinas não seria possível sem o advento da tecnologia CAM (*computer-aided manufacturing*), que permitiu a usinagem das peças por intermédio de um *software* de computador (KELLY, 2008). Para a zircônia, o sistema computacional utiliza os dados para usinar blocos parcialmente sinterizados (corte macio) ou totalmente sinterizados (corte duro) e transformá-los na estrutura desejada (KELLY, 2008; BEUER *et al*, 2008).

As vantagens do corte macio são o reduzido tempo de processamento (enquanto esse modo leva 15 min, o corte duro da zircônia densamente sinterizada leva 2 h) (Giordano, 2006) e a minimização dos defeitos induzidos pela usinagem, que podem reduzir a resistência do material e acelerar seu envelhecimento (DENRY & KELLY, 2008).

A cerâmica em estudo (IPS e.max® ZirCAD for inLab®, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) é utilizada para corte macio. Um bloco semelhante a um giz é obtido através da prensa do pó parcialmente sinterizado, que é usinado facilmente. A infraestrutura deve ser usinada num tamanho 20-30% maior e então aquecida a 1500°C para obter a densidade final da zircônia. O sistema preconizado pelo fabricante é o CEREC inLab® (IVOCLAR VIVADENT, 2005).

Pelas propriedades mecânicas incomparáveis, os materiais cerâmicos à base de zircônia, permitem a confecção de coroas unitárias e próteses parciais fixas posteriores e uma redução considerável na espessura das infraestruturas. Essas características são muito atrativas na área da prótese odontológica, uma vez que estética e resistência são requisitos fundamentais (DENRY & KELLY, 2008).

2.1.1 Propriedades mecânicas das cerâmicas Y-TZP

As propriedades mecânicas da zircônia são as melhores reportadas a qualquer outro material cerâmico (DENRY & KELLY, 2008).

A Y-TZP pode alcançar índices de resistência à tração da ordem de 900-1345 MPa, enquanto os valores da alumina infiltrada por vidro variam de 265-500 MPa e dos vidros ceramizados reforçados com dissilicato de lítio alcançam de 215-350 MPa (ANUSAVICE, 2005).

Os índices de tenacidade de fratura da zircônia podem chegar a 9 MPa, contra 4,4-4,8 MPa da alumina infiltrada por vidro e 3,4 MPa das cerâmicas reforçadas com dissilicato de lítio (ANUSAVICE, 2005). Os altos índices de tenacidade podem ser explicados, em parte, pelo processo de tenacificação por transformação de fases induzida por tensões (KELLY, 2004).

Há uma melhora significativa de suas propriedades mecânicas com a transformação de fase tetragonal (*t*) para monoclinica (*m*), processo semelhante ao que ocorre na formação martensítica do aço temperado (KOSMAČ, 1999). Três características, em particular, observadas por Garvie *et al* (1975) renderam a denominação dessa nova composição da zircônia como “aço cerâmico”, a saber: 1) três formas alotrópicas; 2) transformações martensíticas e 3) fases metaestáveis. A zircônia estabilizada e o aço também apresentam similaridades no módulo de elasticidade e no coeficiente de expansão térmica (GARVIE *et al*, 1975; MANICONE *et al*, 2007; KELLY & DENRY, 2008).

Ao menos três mecanismos de tenacificação podem atuar na zircônia: 1) a tenacificação por transformação induzida por tensões; 2) o desenvolvimento de uma camada superficial sob compressão como resultado da transformação de fases causada por tensões na superfície e 3) tenacificação por microtrincas (RAMESH *et al*, 2012).

Esse último processo ocorre quando o aumento volumétrico do grão recém transformado excede o limite de elasticidade do material, causando microtrincas no contorno do cristalito. Estas microtrincas atuam como um mecanismo de reforço, pois tem a capacidade de defletir a propagação na ponta das trincas maiores, absorvendo parte de sua energia (HEUER & RÜHLE, 1985; HUTCHINSON, 1987).

Entretanto, as cerâmicas são materiais frágeis, ou seja, suportam pouca ou nenhuma deformação plástica ou alongamento antes de fraturar. Esta propriedade,

aliada à presença de defeitos internos ou superficiais que estejam localizados em áreas sujeitas a tensões de tração é especialmente crítica, porque as tensões nas pontas desses defeitos são aumentadas em muitas vezes e podem causar formação, propagação de trincas e quebra de uniões. Como não há alívio das tensões pela deformação plástica na extremidade do defeito, as trincas se desenvolvem à medida que a tensão aumenta, podendo ocorrer a fratura (ANUSAVICE, 2005).

A água atua quimicamente na ponta dos defeitos, desencadeando um fenômeno conhecido como crescimento lento de trincas, que não ocorreria em ambiente seco. Ela está disponível no ambiente oral a todas as superfícies expostas à saliva, mas também nas superfícies de cimentação, proveniente dos túbulos dentinários. Todos os cimentos permitem que a água alcance as superfícies internas da peça protética por difusão (KELLY, 2004).

Além do crescimento lento de trincas em ambiente úmido, a zircônia apresenta um fenômeno conhecido como degradação em baixas temperaturas (*LTD – low temperature degradation*). Tal fenômeno foi relatado pela primeira vez por Kobayashi em 1981. Ele demonstrou que há uma lenta transformação $t \rightarrow m$ na superfície dos grãos em ambiente úmido e temperaturas relativamente baixas (150-400°C) (KELLY & DENRY, 2008). Isto sugere o fracasso de algumas próteses femorais em 2001. Tais implantes eram submetidos à esterilização em autoclave, o que provavelmente desencadeou o processo de degradação, submetendo tais próteses à aceleração de seu envelhecimento (CHEVALIER, 2006).

Classicamente, o fenômeno *LTD* inicia na superfície da zircônia policristalina e depois progride para a profundidade do material. A transformação de um grão é acompanhada por um aumento de volume, que causa tensões em torno grãos e microfissuras. A penetração de água, em seguida, exacerba o processo de degradação de superfície e a transformação progride de grão para grão. O crescimento da zona de transformação resulta em severas microtrincas, arrancamento de grãos e, finalmente, rugosidade superficial, o que acaba por conduzir a uma forte degradação (KELLY & DENRY, 2008).

A transformação inicial pode ser desencadeada por um desequilíbrio no grão, como um tamanho aumentado, um baixo conteúdo de ítria, uma orientação superficial específica, a presença de tensões residuais ou mesmo a presença de fase cúbica (CHEVALIER, 2006).

Restaurações produzidas por corte macio são sinterizadas em um período pós usinagem. Este processo previne a transformação de fases ($t \rightarrow m$) e deixa uma superfície final livre de conteúdo monocínico, a menos que desgastes sejam realizados ou jateamento de micropartículas seja conduzido. Em contrapartida, restaurações produzidas por corte duro de blocos de Y-TZP totalmente sinterizados têm demonstrado grandes quantidades de zircônia monocínica, o que está relacionado com microtrincas superficiais, alta suscetibilidade à degradação em baixas temperaturas e baixa confiabilidade do material (DENRY & KELLY, 2008). Os protocolos de jateamento da superfície da zircônia também podem estar relacionados com maior suscetibilidade ao envelhecimento (DENRY & KELLY, 2008).

2.1.2 Cimentação das cerâmicas odontológicas

A cimentação é uma etapa crucial para o sucesso das restaurações cerâmicas. Com a introdução e avanço nos adesivos, a cimentação adesiva pode ser considerada como parte integral da odontologia minimamente invasiva. Não somente a resistência da restauração, mas também as resistências de união entre os cimentos, tanto à estrutura dental quanto ao material restaurador, são importantes para a longevidade das mesmas (CURA *et al*, 2012).

Cimentos resinosos são o material de indicação mais ampla para a cimentação de diferentes tipos de cerâmicas odontológicas. Os cimentos resinosos apresentam composição semelhante e características similares aos compósitos restauradores convencionais e consistem em partículas inorgânicas de reforço embebidas em uma matriz orgânica, como por exemplo Bis-GMA, TEGDMA, UDMA. A retenção da restauração cerâmica à estrutura dental e o preenchimento das fendas marginais entre a restauração e o dente dependerão da capacidade do agente cimentante aderir à superfície da cerâmica e ao substrato dental (THOMPSON *et al*, 2011).

Uma cimentação adesiva forte e durável proporciona alta retenção, previne microinfiltração, aumenta a resistência estrutural do dente restaurado bem como da restauração (BLATZ *et al*, 2003), e ainda, permite que procedimentos minimamente invasivos sejam conduzidos, com economia da estrutura dental (BLATZ *et al*, 2004).

Uma adesão confiável depende de embricamento micromecânico e união química à superfície cerâmica, requerendo rugosidade superficial para união mecânica e ativação superficial para união química (PIASCIK *et al*, 2011). Em algumas situações, as cerâmicas altamente resistentes não necessitam cimentação adesiva, podendo ser utilizados cimentos convencionais que necessitam apenas de retenção mecânica. Entretanto, a cimentação adesiva é desejável em uma vasta gama de situações clínicas, a exemplo de formas de preparo curtas ou cônicas (BLATZ *et al*, 2003; THOMPSON *et al*, 2011; PIASCIK *et al*, 2011).

Para cerâmicas vítreas, o condicionamento com ácido fluorídrico (HF) pode alcançar apropriadas textura e rugosidade superficial. O ácido degrada a matriz vítrea seletivamente, e as estruturas cristalinas são expostas (BLATZ, 2003). Poros microscópicos são criados e uma alta energia de superfície é conseguida. Essa superfície, então, deve preferencialmente ser tratada com organossilanos (LUNG & MATINLINNA, 2012), os quais possuem terminações funcionais, capazes de formar polímeros com uma matriz orgânica (por exemplo, o metacrilato) e reagir com uma superfície hidroxilada, como a das cerâmicas vítreas (THOMPSON *et al*, 2011).

No entanto, nem o condicionamento ácido, nem a adição de agentes silanos resultam em adequada união para alumina ou zircônia, uma vez que tais cerâmicas contêm uma limitada quantidade de dióxido de silício (sílica) (BLATZ *et al*, 2007; KELLY, 2004; CURA *et al*, 2012; PASSOS *et al*, 2010; THOMPSON *et al*, 2011). O potencial de adesão química à zircônia é baixo, também, devido à sua superfície inerte (apolar), que dificulta sua união aos cimentos (THOMPSON *et al*, 2011; LORENZONI *et al*, 2012).

Por esta razão, diversos métodos de condicionamento de superfície vêm sendo sugeridos durante as duas últimas décadas, de modo a aprimorar a resistência de união dos cimentos resinosos às cerâmicas à base de óxidos. Enquanto alguns destes métodos facilitam a retenção micromecânica utilizando jateamento de partículas de alumina, outros são baseados em uma ativação físico-química das superfícies cerâmicas, utilizando jateamento com partículas de alumina revestidas por sílica (silicatização) seguido de silanização ou, ainda, ativação química através de cimentos ou *primers* contendo monômeros fosfatados, como o monômero éster fosfato 10-metacrilóiloxidecil dihidrogênio fosfato (MDP) (CURA *et al*, 2012).

O jateamento de partículas de alumina e silicatização permitem união aos agentes silanos e conseqüentemente aos cimentos resinosos. Estes procedimentos, porém, não resultam em resistência de união tão elevada quanto a relatada aos silanos ligados às cerâmicas vítreas (THOMPSON *et al*, 2011). Além disso, há especulações que a abrasão de partículas deveria ser evitada, especialmente nas cerâmicas a base de zircônia, pois poderia causar microtrincas, que aumentam as chances de desenvolver uma fratura catastrófica (ZHANG *et al*, 2006; ZHANG *et al*, 2004), e transformação de fase tetragonal em monoclinica (KOSMAČ *et al*, 1999) prematuramente aumentando a suscetibilidade à degradação na presença de água (DENRY & KELLY, 2008; CHEVALIER, 2006).

O uso de *primers* ácidos ou cimentos resinosos modificados com fosfato tem mostrado produzir uma adesão semelhante à do silano, através de um tipo semelhante de química orientada por hidroxilação. No entanto, os valores de resistência de união relatados na literatura através do uso destes agentes são geralmente mais baixos do que os valores relatados para a silicatização seguida da aplicação do silano e cimento resinoso. As abordagens atualmente disponíveis para a cimentação adesiva da biocerâmica à base de zircônia não são adequadas para todas as aplicações clínicas e a durabilidade a longo prazo ainda permanece desconhecida (BLATZ *et al*, 2004; THOMPSON *et al*, 2011).

Assim, estabelecer uma união resistente com a zircônia é apenas uma parte do problema. Um aspecto igualmente importante seria manter esta união sob influência de condições de fadiga, na presença de saliva e mudanças de temperatura por um período de tempo clinicamente aceitável. Vários estudos investigaram a influência do envelhecimento utilizando o armazenamento em água, termociclagem ou fadiga e foi observada redução na resistência de união resina-zircônia (ZHANG *et al*, 2006, WEGNER & KERN, 2004; ABOUSHELIB *et al*, 2009).

Diante do exposto, vários pesquisadores têm se empenhado em estudar tratamentos alternativos, na tentativa de estabelecer uma durável, confiável e adequada união entre a cerâmica Y-TZP e os cimentos resinosos. Alguns destes serão explicitados a seguir.

2.1.2.1 Tratamentos de superfície da zircônia

Uma das primeiras tentativas de aumentar a retenção da zircônia foi o abrasionamento da superfície, a fim de aumentar a rugosidade e o embricamento mecânico. Existem diferentes métodos para fazer a abrasão à superfície: papéis abrasivos (com sílica ou óxido de alumínio), abrasão com partículas de óxido de alumínio ou outras partículas, com grãos variando entre 50 e 250 μm (WEGNER & KERN, 2000; WEGNER *et al*, 2002), e abrasão usando brocas diamantadas (DERAND & DERAND, 2000). A vantagem desses métodos de abrasão é que eles geralmente são fáceis de serem conduzidos. Entretanto, pesquisas tem mostrado que essas técnicas, usando cimentos resinosos tradicionais, não tem efeito significativo no aumento da resistência de união da zircônia ao cimento resinoso (KERN & WEGNER, 1998; WEGNER & KERN, 2000; ATSU *et al*, 2006; DERAND & DERAND, 2000; PIWOWARCZYK *et al*, 2005; BLATZ *et al*, 2007).

Outro sistema de abrasão seria o jateamento com partículas de alumina revestidas por sílica. Devido à ausência de óxido de silício na zircônia, técnicas de deposição de sílica têm sido exploradas, a fim de aproveitar a ligação química permitida pelos silanos a este componente e aos metacrilatos. A pressão do jateamento incorpora partículas de sílica na superfície da cerâmica. Esta técnica, conhecida por silicatização ou tratamento triboquímico (pela formação de um triboplasma de sílica durante a abrasão das partículas) permite não apenas preparar a superfície para a silanização, mas também criar microrretenções mecânicas, aumentando significativamente a resistência de união entre a zircônia e os cimentos resinosos (VALANDRO *et al*, 2006; THOMPSON, 2011).

A longo prazo, os valores de resistência de união para esta técnica decresceram bastante quando utilizados cimentos tradicionais para cerâmicas vítreas. Isto pode ser resultado da dificuldade da abrasão de partículas na superfície extremamente dura da zircônia (THOMPSON *et al*, 2011). Entretanto, quando associada a um cimento contendo o monômero éster fosfato 10-metacriloiloxidecil dihidrogênio fosfato (MDP), os resultados parecem ser mais estáveis (WEGNER & KERN, 2000; BLATZ *et al*, 2007).

Papia *et al* (2013) conduziram uma revisão sistemática da literatura sobre adesão de cerâmicas a base de óxidos e cimentos adesivos. Em 127 artigos, encontraram 22 tratamentos diferentes para a superfície da zircônia, além dos

grupos sem tratamento. Os autores sistematizaram estes tratamentos em 7 grupos: sem tratamento, desgaste com broca, jateamento com partículas, deposição na superfície, tratamento a laser, tratamento com ácidos, e *primers* cerâmicos. Apenas 23 artigos foram incluídos por apresentarem critérios de envelhecimento bem definidos (termociclagem ou armazenamento em água) e posterior análise dos modos de falha. Concluíram que: 1) a superfície de uma cerâmica de óxido necessita ser tratada para atingir uma adesão durável; 2) tratamentos abrasivos e/ou silicatização seguidos da utilização de um primer podem resultar em resistência de união adequada. Esta conclusão, no entanto, precisa ser confirmada por estudos clínicos; 3) não há um tratamento de superfície universal para toda a gama de cerâmicas de óxido testadas nos estudos avaliados, devendo ser dada atenção a materiais específicos a serem cimentados e ao cimento adesivo a ser utilizado.

Como já citado anteriormente, ainda não há consenso sobre os efeitos da abrasão de partículas na superfície da Y-TZP. O tratamento age aumentando a rugosidade da zircônia, o que amplia sua área de superfície adesiva e cria microrretenções, promovendo uma melhor adesão. No entanto, pode promover também defeitos de superfície, reduzindo a resistência da cerâmica (ZHANG *et al*, 2006). Além disso, sua longevidade pode ser diminuída devido à presença de falhas na superfície e subsuperfície e a transformação de fases $t \rightarrow m$. Por isso, tratamentos alternativos vêm sendo propostos (CHEN *et al*, 2012).

Outro método proposto para aplicação de uma camada de sílica na superfície da zircônia é o *silicoating* (Silicoater, Kulzer Co., Friedrichshof, Alemanha). Tal procedimento envolve a aplicação pirolítica de uma camada de sílica na superfície do substrato, seguida da aplicação de silano. Entretanto, ainda é bastante caro e muito complexo para ser comercialmente viável de maneira padrão para aplicações odontológicas. A tentativa de facilitar o uso desta técnica pela tecnologia PyrosilPen (PyrosilPen, SurA Instruments, Jena, Alemanha) não gerou bons resultados em comparação ao método pioneiro (JANDA *et al*, 2003; THOMPSON *et al*, 2011).

Outra técnica de deposição, proposta por Derand *et al* (2005), utiliza um spray de plasma para depositar uma camada de siloxanos na superfície cerâmica. Esta técnica apresenta melhores resultados que a zircônia sem tratamento ou somente silanizada, entretanto, é inferior a outros métodos (DERAND *et al*, 2005; THOMPSON *et al*, 2011).

Piasek *et al* (2009) pesquisaram um método de deposição por vapor em única fase, em que cloro e silano são combinados com vapor de água para formar uma superfície funcionalizada com Si_xO_y , mais reativa. O estudo concluiu que a deposição de filmes com 2.6 nm produziam uma resistência de união superior ao tratamento triboquímico e que filmes mais espessos (23 nm) diminuíram essa resistência, sendo esta dependente da espessura dos mesmos (THOMPSON *et al*, 2011; PIASCIK *et al*, 2009).

Alguns pesquisadores têm estudado o efeito da aplicação de *glaze* ou vitrificação da superfície da zircônia, de modo que esta possa ser condicionada por ácidos e posteriormente silanizada. Os resultados têm sido promissores (DERAND *et al*, 2005; KITAYAMA *et al*, 2009; NTALA *et al*, 2010; CURA *et al*, 2012; VANDERLEI *et al*, 2014). Entretanto, espessuras de *glaze* próximas a 100 μm podem ocasionar dificuldades de adaptação da peça protética (VANDERLEI *et al*, 2014; BEUER *et al* 2009).

Outras técnicas de deposição superficial em Y-TZP são: deposição de alumina nanoestruturada, pela hidrólise de nitreto de alumínio (AIN) (ZHANG *et al*, 2010; JEVNIKAR *et al*, 2010), fluoretação da superfície da zircônia (PIASCIK *et al*, 2012), *primers* específicos para zircônia (MATINLINNA *et al*, 2006; ABOUSHELIB *et al*, 2009; MAEDA *et al*, 2014), etc.

Além destas, temos as técnicas de deposição de filmes finos na superfície da zircônia, através de deposição física por vapor de plasma (PVD) utilizando o *magnetron sputtering*. Queiroz *et al* (2011) testaram a deposição de filmes finos de sílica (SiO_x), resultando em um aumento na resistência de união entre a cerâmica e o cimento. Encontraram uma boa adesão desses filmes à superfície da zircônia, sem causar danos à sua estrutura. Druck *et al* (2015) testaram a influência da espessura de nanofilmes de sílica depositados por vapor de plasma na resistência de união aos cimentos resinosos. Encontraram valores comparáveis aos proporcionados pelo tratamento triboquímico quando utilizaram filmes de 5 nm de espessura sem, contudo, causar transformação de fases ($t \rightarrow m$) nem danificar a superfície. Este método é baseado exclusivamente em adesão química da sílica depositada aos metacrilatos, promovida por intermédio de ligações siloxanas pelo agente silano.

Existem técnicas, contudo, que se baseiam apenas em embricamento micromecânico. Em 2007, Aboushelib *et al* propuseram a técnica da infiltração seletiva (SIE). Em combinação com maturação induzida pelo calor, que é utilizada

para pré-tensionar as regiões de contorno dos grãos, a zircônia recebe a aplicação de uma fina camada de infiltração de vidro, entre os limites dos grãos da superfície, A seguir, o vidro é removido pelo condicionamento com HF, expondo as porosidades intergranulares e permitindo que o cimento resinoso se infiltre nas mesmas, ficando retido micromecanicamente. Os autores encontraram melhores resultados de resistência de união aos cimentos resinosos utilizando esta técnica comparada à abrasão por partículas de alumina (ABOUSHELIB *et al*, 2007; ABOUSHELIB *et al*, 2010; ABOUSHELIB, 2011; THOMPSON *et al*, 2011) e resultados ainda superiores ao combiná-la com a aplicação de *primers* para a zircônia (ABOUSHELIB *et al*, 2008).

Casucci *et al* (2011) testaram o efeito do tratamento de ácidos aquecidos a 100°C na resistência de união da Y-TZP aos cimentos resinosos. Estes ácidos são compostos de HCl e Fe₂Cl₃ em metanol, usados previamente para condicionar ligas metálicas. Eles encontraram valores de resistência comparáveis à técnica de infiltração seletiva e superiores ao jateamento com partículas de alumina.

Uma técnica de modificação da superfície da zircônia foi sugerida por Phark *et al* (2009). Esta nova superfície (Nobel Bond) é produzida pela deposição de uma lama contendo pó de zircônia e um formador de poros. Em seguida, a cerâmica revestida por esta pasta fluida é sinterizada e o formador de poros evapora, deixando uma superfície porosa. Os autores compararam esta cerâmica modificada com a somente usinada, sob diferentes métodos de abrasão de superfície e 3 tipos distintos de cimento resinoso. Todos os valores de resistência adesiva foram superiores para a nova superfície, entretanto a abrasão com partículas de alumina foi um fator deletério para a mesma, não sendo aconselhável.

Aboushelib (2012) sugeriu um método denominado *fusion sputtering*, que consiste na pulverização de uma suspensão de partículas micrométricas de zircônia em álcool etílico na superfície da Y-TZP, por intermédio de um spray utilizado para pintura. A suspensão é obtida a partir da moagem de pó de zircônia não sinterizada em uma cápsula contendo uma esfera de zircônia sinterizada, agitando-a. A seguir, o pó é peneirado por malhas de inox, para controlar o tamanho das partículas utilizadas, sendo, então, misturado ao álcool etílico na proporção 1:2 (5 g de pó para 10 ml de álcool) e imediatamente pulverizado sobre a superfície livre da Y-TZP. Após a secagem, essas partículas são fundidas à estrutura pelo processo habitual de sinterização, deixando uma superfície rugosa, aumentando a área de superfície,

e favorecendo o embricamento mecânico entre cimento e cerâmica. O autor encontrou valores de resistência adesiva superiores aos reportados à abrasão de partículas de alumina e à zircônia sem tratamento.

3 ARTIGO

AVALIAÇÃO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE DA CERÂMICA Y-TZP SOBRE A RESISTÊNCIA DE UNIÃO A UM CIMENTO RESINOSO

Este artigo será submetido ao periódico *The Journal of Adhesive Dentistry*, ISSN1461-5185. As normas para publicação estão descritas no anexo A.

Avaliação de tratamentos de superfície da cerâmica Y-TZP sobre a resistência de união a um cimento resinoso

Michele Mirian May^a, Ana Maria Marchionatti^b, Luiz Felipe Valandro Soares^c, Edson Luiz Foletto^d, Lucio Strazzabosco Dorneles^e, Liliana Gressler May^f

^aEstudante de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. Ideia, hipóteses, desenho experimental, condução do experimento como cumprimento parcial para a obtenção do grau de mestre, redação do artigo. (michimay@bol.com.br)

^bEstudante de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. Contribuição para o desenho experimental, condução do experimento, consultoria e condução do teste estatístico. (anamarchionatti@hotmail.com)

^cProfessor doutor adjunto do departamento de Odontologia Restauradora, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. Contribuição para a ideia, desenho experimental e discussão dos dados. (lvalandro@gmail.com)

^dProfessor doutor associado do departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. Condução da moagem do pó de zircônia e contribuição para o desenho experimental e discussão dos dados. (efoletto@gmail.com)

^eProfessor doutor adjunto do departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. Deposição dos nanofilmes de sílica, condução da análise de difração de raios-X, contribuição para a discussão dos dados. (lsdorneles@gmail.com)

^fProfessora doutora adjunta do departamento de Odontologia Restauradora, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil. Coordenadora do estudo, contribuição para a ideia, hipóteses, desenho experimental e discussão dos dados, correção do artigo. (liligmay@gmail.com)

Autor correspondente:

Liliana Gressler May

Endereço: Rua Marechal Floriano Peixoto, 1184, CEP 97015-372, Centro, Santa Maria, Brasil.

Telefone: +55-55-3220-9276, Fax: +55-55-3220-9272

E-mail: liligmay@gmail.com (Dr. LG May)

RESUMO

Objetivos: avaliar o efeito de diferentes tratamentos de superfície de uma cerâmica Y-TZP na resistência de união a um cimento resinoso.

Materiais e Métodos: cento e vinte blocos de zircônia (IPS e.max® ZirCAD) foram aleatoriamente divididos em 12 grupos ($n = 10$) de acordo com o tratamento da superfície e as condições de envelhecimento (24 h em água ou 60 dias de armazenamento em água e 10000 ciclos térmicos): sem tratamento (AS); tratamento triboquímico seguido de silanização (TBS); abrasão com partículas de alumina de 50 μm e aplicação de primer universal (AAP); pulverização e fusão de partículas de zircônia (FS); deposição de nanofilme de SiO_2 (5 nm) e silanização (SN); FS + SN (FSSN). Os blocos de Y-TZP foram embutidos em resina acrílica e então, microcilindros de cimento resinoso ($\varnothing = 0,96 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ de altura) (RelyX™ ARC) foram confeccionados na superfície cerâmica. Após o armazenamento, conduziu-se o teste de microcisalhamento (1 mm/min) em máquina de ensaios universal. Análise de falhas foi realizada em estereomicroscópio e microscópio eletrônico de varredura (MEV). Em um espécime adicional, foi conduzida análise de fases do material por difração de raios-X e caracterização da micromorfologia de superfície em MEV. Dados de resistência de união foram submetidos aos testes estatísticos de Kruskal-Wallis / Mann Whitney ($\alpha = 0,05$).

Resultados: TBS e AAP proporcionaram os valores mais elevados de resistência de união, seguidos pelos grupos FSSN, FS e SN. Depois do envelhecimento, a resistência adesiva decresceu para todos os grupos, exceto para o FS.

Conclusão: O jateamento de partículas de alumina seguido da aplicação de um primer universal com MPA foi tão efetivo quanto o tratamento triboquímico aliado ao silano, para o pré-tratamento da superfície da Y-TZP, no que diz respeito à resistência de união ao compósito.

Palavras-chave: Resistência de União. Tratamento de Superfície. Y-TZP. Zircônia. Microcisalhamento.

INTRODUÇÃO

O interesse nas cerâmicas à base de zircônia tem sido crescente nas últimas décadas devido às suas elevadas propriedades mecânicas, estética e biocompatibilidade^{20,14}. No entanto, em decorrência de seu limitado conteúdo vítreo e da ausência de sílica em sua estrutura, esses materiais não são passíveis de condicionamento com ácido fluorídrico nem de formar ligações siloxanas com os grupos silanois contidos nos primers bifuncionais¹⁹. Dessa maneira, sua adesão aos cimentos resinosos fica comprometida, tornando necessário um pré-tratamento da superfície que promova uma alteração topográfica com o objetivo de aumentar a retenção micromecânica e, preferencialmente, proporcione união química ao cimento resinoso⁵⁵.

A abrasão pelo jateamento de partículas de alumina tem sido preconizada com intuito de elevar a rugosidade superficial e aumentar a área de adesão^{6,14,52}. A associação entre o jateamento e agentes cimentantes contendo MDP (10-methacryloyloxydecyl dihydrogenphosphate) é um dos métodos recomendados para cimentação de infraestruturas a base de zircônia^{14,16}. Outra técnica amplamente difundida é o tratamento triboquímico, consistindo no jateamento com partículas de alumina modificadas por óxido de silício. Este, além da retenção micromecânica, promove a modificação da superfície pela adição de sílica e permite a ligação a agentes de união, como o silano^{1,8,16,40,49}. Um acréscimo considerável na resistência de união às cerâmicas contendo zircônia foi possibilitado por este método^{40,41}.

Apesar de alguns pesquisadores considerarem a adesão à zircônia como algo praticamente elucidado, mesmo sem afirmar que a resistência de união obtida possa tornar o preparo macromecânico desnecessário²⁸, estudos clínicos têm demonstrado índices de perda de retenção de até 6,6% após 5 anos³⁹. Perda de retenção foi encontrada em 7 de 16 estudos envolvendo cimentação de zircônia, entre 12 e 38 meses. Decimentação de 20% foi observada em retentores em inlay cimentados com compósitos mesmo utilizando o tratamento triboquímico prévio da superfície com o sistema Rocatec (Rocatec®, 3M Espe, Seefeld, Germany)⁷.

Além do exposto, devido à metaestabilidade da zircônia, as tensões geradas durante tais tratamentos de superfície são suscetíveis a desencadear a transformação de fases, podendo interferir na sua suscetibilidade ao envelhecimento^{20,43}. A abrasão de partículas na superfície da zircônia também

resulta na formação de microtrincas e defeitos estruturais que podem deixar esta infraestrutura suscetível à fratura durante sua função^{3,27,56}.

Diante disto, vários estudos vêm sendo conduzidos na busca de métodos alternativos para o tratamento prévio da superfície da cerâmica Y-TZP (zircônia policristalina tetragonal estabilizada por ítria). Como exemplo pode-se citar a técnica de condicionamento por infiltração seletiva^{3,4}, as técnicas de vitrificação da superfície através de glaze^{18,32,38,53}, primers para zircônia^{2,5,10,35,37,51,55}, fluoração da superfície da zircônia⁴⁴, condicionamento com HCl e Fe₂Cl₃ a 100°C^{14,15}, entre outros.

Em 2012, Aboushelib² propôs um novo método de tratamento de superfície da zircônia, que consiste em pulverizar partículas micrométricas de zircônia não sinterizada à zircônia usinada parcialmente sinterizada (CAD-CAM) e após fundi-la à superfície pelo processo de sinterização. Este novo método, conhecido como *fusion sputtering*, promete elevar a área de superfície adesiva e a retenção micromecânica entre a zircônia e o cimento adesivo, sem prejudicar sua integridade superficial.

Druck et al²¹ estudaram o efeito da deposição, por meio de plasma, de nanofilmes de sílica na resistência adesiva da Y-TZP à resina composta, através da união química entre a sílica, o agente de união silano e o cimento resinoso. Concluíram que a deposição de um filme de 5 nm, seguida da aplicação de silano, promoveu uma adesão satisfatória, comparável ao tratamento triboquímico (silicatização por jateamento), sem causar alterações das fases da cerâmica.

Nesse contexto, o presente estudo objetivou avaliar, *in vitro*, diferentes métodos de tratamento de superfície da cerâmica Y-TZP quanto à resistência de união a um cimento resinoso, comparando recentes abordagens (*fusion sputtering*, deposição de nanofilmes de sílica e a união destes) com o tratamento triboquímico (considerado atualmente como o padrão-ouro), com o tratamento recomendado pelo fabricante, e com a zircônia sem tratamento, antes e após o envelhecimento. A primeira hipótese testada foi de que os diferentes tipos de tratamento de superfície proporcionariam uma resistência de união superior à da zircônia sem tratamento. A segunda hipótese foi de que os tratamentos testados se comportariam de forma semelhante ao tratamento triboquímico. A terceira hipótese foi de que o envelhecimento traria uma redução nos valores de resistência de união.

MATERIAIS E MÉTODOS

Cálculo amostral

O cálculo amostral foi conduzido a partir de um estudo piloto prévio, comparando o grupo *fusion sputtering* com o grupo controle (as sintered). Foi utilizada uma calculadora de código aberto para diferença de médias, disponível no site www.openepi.com. Para um intervalo de confiança de 95% e um poder de 80%, o tamanho estimado da amostra foi de 5 espécimes por grupo. Como tínhamos outros grupos em estudo, estabeleceu-se uma amostra de 10 espécimes por grupo, para que se conseguisse detectar as diferenças entre eles, caso elas fossem importantes.

Confecção dos espécimes em zircônia

Blocos de zircônia policristalina tetragonal estabilizada por ítria – Y-TZP (IPS e.max ZirCAD for inLab®, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foram seccionados com disco diamantado em máquina de corte (Labcut 1010, ExtecCo, Enfield, EUA), resultando em 120 blocos de 5,5 x 5 x 3 mm. Após o corte, estes blocos tiveram sua superfície padronizada manualmente, com lixas d'água de granulação 1200²¹. Os espécimes foram, então, alocados randomicamente (random.org) em doze grupos experimentais (n=10), conforme a estratégia de tratamento de superfície utilizada e o envelhecimento.

Tratamentos de superfície da zircônia

Grupo AS (“as-sintered”) – sem tratamento. Os blocos de zircônia do grupo AS foram sinterizados conforme recomendação do fabricante, não sendo realizado tratamento em sua superfície previamente aos procedimentos de cimentação, servindo como controle.

Grupo TBS (“tribochemical sílica coating”) – tratamento triboquímico. Após sinterização, os espécimes receberam tratamento triboquímico, ou seja, jateamento com partículas de alumina modificadas por de sílica (30 µm) (CoJet-Sand®, 3M ESPE), a uma distância de 10 mm perpendicular ao corpo de prova e uma pressão de 2,8 bar durante 10 s. Um dispositivo foi utilizado para padronizar a

aplicação⁸. Foi aplicado o agente de união silano (Prosil, FGM, DentscareLtd, Joinville, Brazil) com microbrush e aguardado 5 min para a evaporação do solvente antes de proceder à cimentação. O grupo TBS serviu como controle positivo, por ser considerado padrão ouro no tratamento de superfície da zircônia.

Grupo AAP (“alumina abraded” + “primer”) – abrasão com partículas de alumina seguida de primer. O grupo AAP foi sinterizado e, previamente ao protocolo de cimentação, recebeu jateamento de partículas de óxido de alumínio (50 µm), com pressão de 2,8 bar, seguindo a mesma padronização de tempo e distância do grupo TBS. Após realizou-se a aplicação do primer Monobond[®]Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) com auxílio de microbrush durante 60 s. Este primer é uma solução alcoólica de 3-methacryloxypropyl-trimethoxysilano, metacrilato do ácido fosfórico e metacrilato de sulfeto (MPA)¹⁰. O grupo AAP segue as normas de tratamento de superfície recomendadas pelo fabricante da cerâmica.

Grupo FS (“fusion sputtering”) – pulverização e fusão de micropartículas de zircônia. Antes da sinterização final recebeu a pulverização de uma suspensão de álcool etílico a 50% com partículas micrométricas de pó de zircônia. Este método foi adaptado do protocolo proposto por Aboushelib², descrito a seguir. O pó de Y-TZP foi obtido através da moagem de sobras de blocos pré-sinterizados desta cerâmica, utilizados na usinagem de peças protéticas. Primeiramente, foram removidos os remanescentes destes blocos dos *holders* metálicos aos quais se encontravam conectados. Esses remanescentes foram triturados e levados a uma cápsula contendo esferas de alumina, selada e posicionada em um moinho de bolas (MA500, Marconi Equipamentos para Laboratórios, Piracicaba, SP, Brasil). Através de movimentos circulares rápidos no sentido horizontal dessa cápsula sobre rolos motorizados, as esferas em alumina sinterizada foram direcionadas em sentido contrário às suas paredes internas, durante 2 horas, pulverizando a amostra. O material pulverizado foi peneirado através de malhas de aço inoxidável de 325 *mesh*, que permite a passagem de partículas inferiores a 45 µm (Peneira para análise granulométrica, BERTEL Indústria Metalúrgica Ltda., Caieiras, SP, Brasil).

Dez gramas do pó obtido foram misturados a 10 ml de álcool etílico (50%) e levados a um vibrador ultrassônico, a fim de homogeneizar a distribuição das partículas. Imediatamente após a mistura, a solução foi transferida para um recipiente de vidro, acoplado a um aerógrafo (utilizado para pintura em spray), e a pressão do ar regulada para 3 bar. Para padronizar a distância e a área de

aplicação, foi utilizado o mesmo dispositivo empregado para standardizar o jateamento de partículas nos grupos TBS e AAP. Primeiramente, pequenos jatos foram dispensados em um papel preto até que se observou uma mistura homogênea. Então, os espécimes de zircônia foram pulverizados por 5 s e armazenados a 60°C durante 2 h para permitir a secagem correta antes da sinterização, que foi, então, realizada seguindo as instruções do fabricante.

Grupo SN (“5 nm SiO₂ nanofilm”) – deposição de nanofilme de sílica com 5 nm. Os espécimes previamente sinterizados receberam a deposição de um fino filme de sílica, com 5nm de espessura, seguindo o método proposto por Druck et al²¹. A deposição foi conduzida no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da UFSM, utilizando o processo de deposição por plasma magnetron sputtering. O processo se deu da seguinte forma: inicialmente os espécimes foram fixados em um porta-amostras localizado no interior de uma câmara contendo um alvo de sílica e um canhão de plasma. Esta câmara foi fechada e a atmosfera em seu interior bombada até 10⁻⁷ Torr, a fim de atingir o vácuo ideal para a deposição. Então, o ar de argônio foi admitido em seu interior a uma taxa de fluxo de 20 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto) e pressão de 5,2 mTorr. Os átomos de argônio funcionam como cátodos sendo atraídos pelo ânodo, ou seja, o canhão de plasma. Assim, o alvo de sílica foi bombardeado pelos átomos de argônio ocorrendo a liberação desta sílica no interior da câmara, que foi depositada em toda superfície ali presente. Para a deposição de um filme com 5 nm são necessários 120 s de deposição. Antes do procedimento de cimentação, os espécimes receberam a aplicação do agente de união silano, utilizando um microbrush, e foram aguardados 5 min para a evaporação do solvente.

Grupo FSSN (“fusion sputtering + 5 nm SiO₂ nanofilm”) – pulverização e fusão de micropartículas de zircônia seguida da deposição de nanofilme de sílica com 5 nm. O grupo FSSN foi a união dos dois tratamentos de superfície detalhados anteriormente. Em princípio, procedeu-se o tratamento preconizado pelo grupo FS, seguindo exatamente a mesma estratégia. Após a sinterização, foi conduzido o segundo tratamento, da mesma maneira empregada no grupo SN, seguido da aplicação de silano, como já descrito.

Procedimento adesivo

Os blocos de zircônia sinterizados foram embutidos centralmente em cilindros plásticos (14 mm de altura e 25 mm de diâmetro) e embebidos por resina acrílica autopolimerizável, deixando somente a superfície de cimentação livre. Após, adaptando uma técnica preconizada por Tedesco et al⁴⁸, quatro tubos de amido com 1 mm de altura e diâmetro interno de 0,96 mm foram posicionados sobre a superfície de zircônia previamente tratada, conforme os referidos grupos, e então o cimento resinoso 3M™ RelyX™ ARC (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) foi conduzido ao seu interior com um instrumento endodôntico (espaçador digital tamanho A, 25 mm, Dentsply Maillefer), de modo que o cimento preenchesse totalmente o orifício do tubo. Uma lâmina de vidro foi pressionada no topo dos tubos sendo, a seguir, conduzida a fotopolimerização por 40 s (Radii-cal, SDI, EUA).

Os espécimes foram, então, armazenados em água destilada a 37°C por 24 h. Após este período, os tubos foram dissolvidos com leves jatos de água e removidos com auxílio de uma sonda exploradora. Foi realizada uma análise em estereomicroscópio com aumento de 35x (Discovery V20, Zeiss; Oberkochen, Germany), para observar defeitos na interface adesiva. Microcilindros com presença de fendas na interface, inclusão de bolhas de ar ou outros defeitos foram excluídos da análise.

A área da interface adesiva A (mm^2) foi calculada pela área da secção transversal do cilindro, $A = \pi r^2$, onde r é o raio do círculo obtido. Assim sendo, a área da interface adesiva foi de $0,72 \text{ mm}^2$.

Envelhecimento e condução do teste de microcisalhamento

O teste de microcisalhamento (μSBS) dos grupos sem envelhecimento foi executado logo após a remoção dos tubos de amido. Os demais grupos foram armazenados em água destilada a 37°C por 60 dias e submetidos à 10.000 ciclos térmicos (Ethic Technology, Vargem Grande Paulista, Brasil), entre 5°C e 55°C, com imersão de 30s por banho²¹.

Para a condução do teste de microcisalhamento (μSBS), os espécimes foram montados em dispositivo específico e fixados em uma máquina de ensaios universal (EMIC DL1000, Equipamentos e Sistemas de Ensaio; São José dos Pinhais, PR, Brasil). Um fino laço de arame em aço inox (0,16 mm de diâmetro) foi posicionado rente à superfície livre da zircônia, em contato com o semicírculo inferior do

microcilindro de cimento resinoso, e então foi aplicada uma carga de cisalhamento a uma velocidade de carregamento de 1 mm/min até ocorrer a falha.

A resistência de união R (MPa) foi calculada a partir da fórmula $R=F/A$, onde F é a carga que levou o espécime à fratura (N) e A é a área da interface adesiva ($0,72 \text{ mm}^2$).

Análise do modo de falha

Todos os corpos de prova foram analisados sob estereomicroscopia com aumento de 10-60x a fim de identificar o tipo de falha (Estereomicroscópio Discovery V20, Zeiss; Oberkochen, Germany).

As falhas foram classificadas da seguinte maneira: 1) Adesiva: na interface cimento/cerâmica, sem ocorrência de resíduos de cimento na superfície da cerâmica; 2) Predominantemente adesiva, quando a falha se deu mais de 50% adesivamente, mas houveram resquícios de cimento na superfície de cimentação.

Além disso, fraturas representativas de cada grupo foram selecionadas e analisadas em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) (Jeol-JSM-T330A, JeolLtd, Tokyo, Japan).

Análises complementares

Difração de Raios-X

A difratometria foi realizada na superfície livre da Y-TZP, em uma amostra adicional de cada grupo (D8 Advanced XDR, Bruker AXS GmbH, Alemanha). O espectro foi obtido para 2θ com varredura de 20° a 34.988° , passo de $0,02^\circ$, tempo de 175 s por passo. A fonte de radiação usada $K\alpha\text{Cu}$ com $\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$.

A quantidade de fase monoclinica foi calculada de acordo com a fórmula de Garvie & Nicholson²⁴

$$X_m = \frac{I_{m(-1\ 1\ 1)} + I_{m(1\ 1\ 1)}}{I_{m(1\ 1\ 1)} + I_{m(-1\ 1\ 1)} + I_{t(1\ 0\ 1)}} \quad (1)$$

Onde I_m (-111) e I_m (111) correspondem à intensidade dos picos de fase monoclinica ($2\theta \approx 28^\circ$ e $2\theta \approx 31,2^\circ$, respectivamente) e I_t (101) corresponde à intensidade do pico de fase tetragonal ($2\theta \approx 30^\circ$).

A fração volumétrica de fase monoclinica foi calculada de acordo com Toraya et al⁵⁰

$$F_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (2)$$

A profundidade das transformações foi calculada de acordo com Kosmač et al³⁴

$$TZD = \frac{\sin \theta}{2\mu} \ln \frac{1}{1 - X_M} \quad (3)$$

Onde $\theta = 15^\circ$ é o ângulo de reflexão, $\mu = 0.0642$ é o coeficiente de reabsorção e X_m é a quantidade de fase monoclinica calculada através da Eq. (1).

Análise micromorfológica

A análise micromorfológica de uma amostra por tratamento foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Jeol-JSM-T330A, Jeol Ltd, Tokyo, Japan) com aumento de 200x a 2000x.

Análise Estatística

Como os pressupostos de normalidade da distribuição e homogeneidade das variâncias não foram atendidos mesmo após transformações dos dados, foi realizado o teste não-paramétrico de Kruskal Wallis para os grupos sem envelhecimento ($p < 0.001$) e para os grupos com envelhecimento ($p < 0.001$). Então, foram feitos múltiplos testes Mann-Whitney aos pares para verificar entre quais grupos havia diferença estatística.

Para o fator envelhecimento, o pressuposto de homogeneidade das variâncias não foi atendido mesmo após transformações dos dados. Cada

tratamento de superfície foi comparado com presença e ausência de envelhecimento por meio do teste não-paramétrico Mann-Whitney, considerando-se um $p < 0.05$ para diferença estatística.

RESULTADOS

Médias e desvio padrão estão descritos na tabela 1. O teste de Kruskal Wallis demonstrou significância estatística para os diferentes tipos de tratamento após 24 h ($p < 0.001$) e após envelhecimento ($p < 0.001$).

Os grupos TBS e AAP proporcionaram os melhores resultados de resistência de união, seguidos dos grupos FSSN, FS e SN. Assim, a primeira hipótese de que os diferentes tipos de tratamento de superfície proporcionariam uma resistência de união superior à da zircônia sem tratamento foi aceita.

A segunda hipótese, de que os tratamentos testados teriam efeito semelhante ao tratamento triboquímico, foi parcialmente rejeitada, pois os tratamentos resultaram em resistência de união inferiores ao do padrão ouro, com única exceção para AAP.

A terceira hipótese, de que o envelhecimento traria uma redução nos valores de resistência de união, foi parcialmente aceita, pois o envelhecimento diminuiu significativamente ($p < 0.05$) a resistência adesiva à Y-TZP para todos os grupos, exceto para o grupo FS ($p = 0.816$), em que o valor se manteve estável. O grupo AS não foi passível de teste, pois todos os microcilindros foram perdidos durante a termociclagem.

As falhas adesivas foram predominantes nos grupos sem envelhecimento AS e FS e nos grupos com envelhecimento AS, FS e SN (TABELA 2). TBS, AAP e FSSN apresentaram falhas predominantemente adesivas na maior parte dos corpos de prova, com visualização de resquícios de cimento em menos de 50% da superfície adesiva da cerâmica, geralmente nas bordas dos microcilindros (FIGURA 1).

A análise da difração de raios-X (TABELA 3; FIGURA 2) revelou presença de conteúdo monoclinico na superfície da zircônia para todos os grupos, inclusive o AS. Nos grupos TBS e AAP o percentual de fase monoclinica aumentou em cerca de 10%, em relação ao AS.

As análises de micrografias (FIGURA 3) demonstram claramente as diferenças de topografia dos diversos métodos testados. Os protocolos de jateamento demonstraram ranhuras similares em escala micrométrica. As micropartículas de zircônia fusionadas à superfície da Y-TZP após o tratamento FS podem ser claramente visualizadas. A deposição de nanofilmes não parece ter

modificado a topografia em comparação com seus equivalentes sem deposição (AS e FS).

DISCUSSÃO

Uma das primeiras preocupações metodológicas desta pesquisa foi a determinação do tamanho da amostra. O fato de ter sido verificada diferença significativa entre os tratamentos indica que o tamanho da amostra foi adequado, fato comprovado pelo poder estatístico mínimo obtido no estudo, que foi de 99%.

O uso do microcisalhamento para o teste de resistência de união foi eleito devido à facilidade de execução em comparação ao teste de microtração, por ser a cerâmica extremamente resistente ao corte^{36,46,48}. O teste foi considerado mais sensível na detecção dos efeitos dos diferentes tratamentos de superfície da zircônia, quando comparado ao seu correspondente macro³¹. Entretanto, uma das limitações do mesmo é o desenvolvimento de tensões não homogêneas na interface, com ocorrência de fraturas coesivas nos substratos^{12,21}. Segundo o princípio de Saint Venant, quando a carga é aplicada a menos de 1 mm da interface, tensões de tração e cisalhamento aumentam na região de interesse^{12,45}. Como os microcilindros apresentavam 1 mm de altura, o posicionamento do fio obrigatoriamente se deu em distâncias menores. Como resultado, observou-se apenas pequenos traços de fratura no cimento no lado oposto à aplicação da carga, caracterizando falhas predominantemente adesivas nos grupos com maior resistência de união. Este tipo de falha é clinicamente preferível à totalmente adesiva, porque as últimas estão frequentemente associadas com baixos valores de resistência de união²⁵, como constatado no presente estudo.

Outra limitação do teste é a inclusão de bolhas de ar e fendas marginais durante a inserção do cimento no molde, que levam à falhas prematuras^{22,48}. No presente trabalho, os microcilindros que apresentaram falhas pré-teste foram excluídos da análise estatística. A utilização de tubos de amido, facilmente removidos após 24h de imersão em água, permitiu a confecção de microcilindros uniformes sem concentração de tensões prévias à condução do teste⁴⁸.

No presente estudo foram testados diferentes tratamentos de superfície da zircônia e a estabilidade da união após o envelhecimento. O envelhecimento artificial tem um importante papel na estimativa da longevidade da união entre cimento e cerâmica^{10,13,21,40,54}. Segundo Wegner et al⁵⁴, somente o armazenamento em água parece ser um método inadequado para o envelhecimento das interfaces adesivas, sendo a termociclagem mais apropriada. Diante disto, foram utilizados 10.000 ciclos

térmicos variando de 5°C a 55°C, somados ao armazenamento em água por 60 dias para aferição da estabilidade das ligações.

No grupo AAP seguiu-se a recomendação do fabricante da zircônia em estudo (IPS e.max ZirCAD for inLab®, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein), que indica o jateamento de partículas de alumina (máximo de 50 µm) e a aplicação de um primer universal (Monobond®Plus, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein). Os valores de resistência de união para tal grupo foram semelhantes ao TBS. Este achado parece apontar a AAP como uma alternativa viável para o tratamento de superfície da zircônia, visto que o CoJet-Sand® (3M ESPE), produto utilizado para o TBS, não é disponível no Brasil atualmente.

Estes achados vão de encontro aos estudos de Magne et al³⁶, Perdigião et al⁴³, Tsuo et al⁵¹ e Inokoshi et al²⁹. Em sua metanálise sobre efetividade da adesão à zircônia, Inokoshi et al²⁹ verificaram uma tendência ao aumento da resistência de união quando a cerâmica foi submetida à abrasão por Al₂O₃ e tratamento triboquímico. Também encontraram um efeito positivo sobre a adesão à Y-TZP e a estabilidade da união, quando a abrasão por Al₂O₃ foi seguida da aplicação de um primer contendo MDP. Entretanto, no presente trabalho, após o envelhecimento, ambos os grupos apresentaram um decréscimo significativo na resistência de união. Apesar disso, mantiveram valores superiores aos dos demais grupos e acima de 10 MPa, valor considerado por Behr et al¹¹ como clinicamente aceitável.

Um aspecto controverso a respeito do jateamento da superfície da zircônia é seu efeito nas suas propriedades mecânicas. Alguns estudos relatam que a indução de transformação de fase tetragonal para monoclinica pelo jateamento aumenta a resistência flexural da zircônia, pela criação de uma zona superficial de tensões compressivas residuais^{26,33}. Outros estudos relatam que a presença de conteúdo monoclinico pode resultar em alterações superficiais, com a criação de defeitos estruturais que deixam a zircônia suscetível à degradação hidrotérmica e trincas radiais durante a função^{3,14,23,56}. Mais um aspecto a ressaltar sobre os protocolos de jateamento seria a criação de microrretenções na superfície como resultado da alta energia de impacto das partículas. Observamos ranhuras afiadas e um padrão de lascamento superficial (FIGURA 3, imagens I-J e K-L). Autores relatam que a extensão dos danos produzidos não se limita à superfície por si só, mas estende-se a 30 a 50 µm de profundidade subsuperficial do material, resultando em perdas de

grãos e microtrincas, reduzindo significativamente a resistência à fadiga do material^{33,56}.

Nesse estudo, mesmo no grupo AS, algum conteúdo monoclinico pode ser encontrado (TABELA 3). Segundo Subaşı et al⁴⁷, este conteúdo pode ser dependente do tipo do material. Diferentes quantidades de conteúdo monoclinico (com índices variando de 1,37% a 12,8%) também foram encontradas nos grupos controle por outros estudos^{9,17,30,47}. Nos grupos AAP, TBS e FS houve um aumento no conteúdo monoclinico de 10,47%, 9,64% e 3,52%, respectivamente, em comparação com o grupo AS. Esses picos podem ser visualizados no gráfico de difração, e são mais evidentes para os grupos AAP e TBS (FIGURA 2). Nos demais grupos observou-se uma redução deste conteúdo. Os grupos jateados e o fusion sputtering também tiveram uma profundidade de transformação ligeiramente superior.

Dentre as alternativas ao jateamento, o método *fusion sputtering* (FS) é aparentemente simples de ser conduzido e de baixo custo, considerando-se que, no presente estudo, os materiais utilizados para tal protocolo seriam descartados. Entretanto, as etapas laboratoriais demonstraram-se bastante complexas. A obtenção do pó requer equipamentos especializados, como um moinho de bolas e peneiras de malhas extremamente finas. A mistura do pó ao álcool deve ser empregada imediatamente, pois ocorre a decantação no fundo do recipiente, o que pode entupir a passagem da solução pelo fino canalículo do aerógrafo. Além disso, se os jatos não forem bem padronizados, podem ocasionar uma deposição bastante espessa, o que poderia influenciar na adaptação de coroas. Tais dificuldades podem não ter sido encontradas no método original, pois o autor utilizou um pó não sinterizado de zircônia², enquanto que no presente estudo o pó foi obtido a partir de um material pré-sinterizado. Outra diferença refere-se ao tamanho das partículas. Aboushelib² utilizou pó de granulação variando de 7 a 12 µm, enquanto na presente pesquisa foram empregadas partículas de até 45 µm, pela indisponibilidade de peneiras com malha inferior.

FS resultou em resistência de união superior ao grupo sem tratamento, mas muito inferiores ao TBS (padrão ouro). Os achados não estão de acordo com o estudo de Aboushelib², no qual FS proporcionou resultado semelhante ao grupo jateado com partículas de alumina. Entretanto, esta comparação não foi possível

neste trabalho, pois no grupo AAP, além do jateamento, foi aplicado primer com MPA.

A pulverização e fusão de partículas de zircônia resultou grânulos retentivos os quais podem ser claramente visualizados (FIGURA 3, imagens E-F). Em um aumento mais aproximado, observamos o contorno dos grãos de zircônia tanto na superfície quanto no aglomerado fundido (FIGURA 3, imagem F).

Apesar dos resultados indicarem uma fraca ligação entre zircônia e cimento, o método FS merece atenção, pois após o envelhecimento, a resistência de união manteve-se estável. No entanto, a técnica precisa ser aprimorada em estudos subsequentes, na tentativa de obter resultados mais promissores.

O grupo com deposição de nanofilmes de sílica também proporcionou valores de resistência adesiva superior ao grupo sem tratamento, mas muito inferior ao TBS. Após a condução da termociclagem, quase todos os espécimes foram perdidos em falhas pré-teste, demonstrando pouca estabilidade do método com o passar do tempo. Esses achados não estão de acordo com Druck et al²¹, que encontraram elevada e estável resistência de união, semelhante ao padrão ouro, para o grupo com deposição de 5 nm de sílica. Essas diferenças podem ter sido ocasionadas por uma falha na refrigeração do sistema de deposição, que pode ter provocado a contaminação das amostras com óleo de alto vácuo. Diante dessa possível introdução de erro experimental, novos estudos devem ser conduzidos para que se determine o efeito real desse tratamento na adesão à zircônia. A deposição de nanofilmes parece não ter modificado a topografia em comparação com seus equivalentes sem deposição (AS e FS) (FIGURA 3, imagens C-D e G-H).

No grupo FSSN, a tentativa de unir o embricamento micromecânico com a união química, através do *fusion sputtering* seguido da deposição de nanofilme de sílica, resultou em valor de resistência adesiva inferior ao grupo TBS. Em um primeiro momento, aparentemente houve a soma dos efeitos dos dois tratamentos aplicados. Mas após o envelhecimento, a resistência de união reduziu drasticamente, mantendo, muito provavelmente, somente os valores decorrentes do embricamento proporcionado pelo *fusion sputtering*. Entretanto, os achados do presente estudo foram bastante inconclusivos, em virtude da possível contaminação das amostras durante a deposição do nanofilme de sílica. Diante disto, os testes deverão ser repetidos. Caso os tratamentos anteriores sejam aperfeiçoados, ainda

há a expectativa que os mesmos possam ser alternativas aos protocolos de jateamento.

Outra limitação do presente estudo trata-se da conformação geométrica dos espécimes. Apesar de quantificar a resistência de união a um cimento resinoso, não se pode afirmar que em um ambiente clínico estes valores sejam correspondentes. Uma conformação em coroas ou retentor em inlay talvez aproximasse mais os achados da realidade clínica. Análises adicionais de rugosidade e energia livre de superfície também poderiam indicar os tratamentos mais promissores em termos de resistência de união.

CONCLUSÕES

Considerando-se os resultados obtidos e as limitações do estudo:

1. Todos os tratamentos resultaram em valores de resistência adesiva superiores à ausência de tratamento.

2. O jateamento de partículas de alumina seguido da aplicação de um primer com MPA apresentou-se tão efetivo quanto o tratamento triboquímico aliado ao silano, para o pré-tratamento da superfície da Y-TZP, no que diz respeito à resistência de união ao cimento resinoso, tanto antes quanto após o envelhecimento;

3. O envelhecimento afeta negativamente os valores de resistência de união do cimento à Y-TZP, exceto para o método *fusion sputtering*.

AGRADECIMENTOS

À Ivoclar Vivadent pela doação do material cerâmico em estudo.

RELEVÂNCIA CLÍNICA

A perda de retenção das restaurações de Y-TZP é uma das causas de suas falhas clínicas. A busca de métodos que otimizem a união com os cimentos é fundamental para a longevidade clínica desses materiais.

BIBLIOGRAFIA

1. Abi-Rached FO, Martins SB, Campos JA, Garcia Fonseca R. Evaluation of roughness, wettability, and morphology of an yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic after different airborne-particle abrasion protocols. *J Prosthet Dent* 2014;112:1385-1391.
2. Aboushelib, MN. Fusion sputtering for bonding to zirconia-based materials. *J Adhes Dent* 2012;14:323-328.
3. Aboushelib MN, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. Bonding to zirconia using a new surface treatment. *J Prosthodont* 2010;19:340–346.
4. Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *J Prost Dent* 2007;98:379–388.
5. Aboushelib MN, Mirmohamadi H, Matinlinna JP, Kukk E, Ounsi HF, Salameh Z. Innovations in bonding to zirconia-based materials. Part II: focusing on chemical interactions. *Dent Mater* 2009;25:989-993.
6. Akin H, Ozkurt Z, Kirmali O, Kazazoglu E, Ozdemir AK. Shear bond strength of resin cement to zirconia ceramic after aluminum oxide sandblasting and various laser treatments. *Photomed Laser Surg* 2011;29:797-802.
7. Al-Amleh B, Lyons K, Swain M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehabil* 2010;37:641-652.
8. Amaral R, Özcan M, Valandro LF, Bottino MA. Effect of conditioning methods on the microtensile bond strength of phosphate monomer-based cement on zirconia ceramic in dry and aged conditions. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2008;85:1-9.
9. Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza RO. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2013;101:1387-1392.
10. Attia, A. Bond strength of three luting agents to zirconia ceramic – influence of surface treatment and thermocycling. *J Appl Oral Sci* 2010;19:388-395.
11. Behr M, Proff P, Kolbeck C, Langrieger S, Kunze J, Handel G, Rosentritt M. The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. *J Mech Behav Biomed Mater* 2011;4:2–8.
12. Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier TA. Adhesion to tooth structure: a critical review of “macro” test methods. *Dent Mater* 2010;26:e38-49.

13. Blatz MB, Chiche G, Holst S, Sadan A. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. *Quintessence Int* 2007;38:745-753.
14. Casucci A, Monticelli F, Goracci C, Mazzitelli C, Cantoro A, Papacchini F, Ferrari M. Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic–resin cement microtensile bond strength. *Dent Mater* 2011;27:1024-1030.
15. Casucci A, Osorio E, Osorio R, Monticelli F, Toledano M, Mazzitelli C, Ferrari M. Influence of different surface treatments on surface zirconia frameworks. *J Dent* 2009;37:891-897.
16. Cheung GCK, Botelho MG, Matinlinna JP. Effect of surface treatments of zirconia ceramics on the bond strength to resin cement. *J Adhes Dent* 2014;16:49–56.
17. Chai J, Chu FC, Chow TW, Liang BM. Chemical solubility and flexural strength of zirconia-based ceramics. *Int J Prosthodont* 2007;20:587-595.
18. Cura C, Özcan M, Isik G, Saracoglu A. Comparison of alternative adhesive cementation concepts for zirconia ceramic: glaze layer vs zirconia primer. *J Adhes Dent* 2012;14:75-82.
19. 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;112:568-575.
20. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 2008;24:299-307.
21. 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;103:143-150.
22. Foong J, Lee K, Nguyen C, Tang G, Austin D, Ch'ng C, Burrow MF, Thomas DL. Comparison of microshear bond strengths of four self-etching bonding systems to enamel using two test methods. *Aust Dent J* 2006;51:252-257.
23. 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;110:510-514.
24. Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc* 1972;55:303-305.
25. Gomes AL, Castillo-Oyagüe R, Lynch CD, Montero J, Albaladejo A. Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental prosthetic frameworks. *J Dent* 2013;41:31-41.

26. Guazzato M, Quach L, Albakry M, Swain MV. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. *J Dent* 2005;33:9-18.
27. Guess PC, Zhang Y, Kim J-W, Rekow ED, Thompson VP. Damage and reliability of Y-TZP after cementation surface treatment. *J Dent Res* 2010;89:592–596.
28. Inokoshi M, Van Meerbeek B. Adhesively Luted Zirconia Restorations: Why and How? *J Adhes Dent* 2014;16:294.
29. Inokoshi M, De Munck J, Minakuchi S, Van Meerbeek B. Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics. *J Dent Res* 2014;93:329-334.
30. 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;91:930-937.
31. 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;72:745-752.
32. Kitayama S, Nikaido T, Maruoka R, Zhu L, Ikeda M, Watanabe A, Foxton RM, Miura H, Tagami J. Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin cements to zirconia ceramics. *Dent Mater J* 2009;28:446–453.
33. Kosmač T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater* 1999;15:426–433.
34. Kosmač T, Wagner R, Claussen N. Determination of transformation depths in ceramics containing tetragonal ZrO₂. *J Am Ceram Soc* 1981;64:C72–C73.
35. Maeda F, Bello-Silva MS, de Paula Eduardo C, Miranda Junior WG, Cezar PF. Association of different primers and resin cements for adhesive bonding to zirconia ceramics. *J Adhes Dent* 2014;16:261-265.
36. Magne P, Paranhos MP, Burnett LH Jr. New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements. *Dent Mater* 2010;26:345-352.
37. Matinlinna JP, Heikkinen T, Özcan M, Lassila LV, Vallittu PK. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. *Dent Mater* 2006;22:824-831.
38. Ntala P, Chen X, Niggli J, Cattell M. Development and testing of multi-phase glazes for adhesive bonding to zirconia substrates. *J Dent* 2010;38:773-781.

39. Örtorp A, Kihl ML, Carlsson GE. A 5-year retrospective study of survival of zirconia single crowns fitted in a private clinical setting. *J Dent* 2012;40:527-530.
40. Passos SP, May LG, Barca DC, Özcan M, Bottino MA, Valandro LF. Adhesive quality of self-adhesive and conventional adhesive resin cement to Y-TZP ceramic before and after long-term storage and thermal cycling. *Oper Dent* 2010;35:689-696.
41. Paranhos MP, Burnett LH Jr, Magne P. Effect of Nd:YAG laser and CO₂ laser treatment on the resin bond strength to zirconia ceramic. *Quintessence Int* 2011;42:79-89.
42. Phark JH, Duarte S, Blatz M, Sadan A. An in vitro evaluation of the long-term resin bond to a new densely sintered high-purity zirconium-oxide ceramic surface. *J Prosthet Dent* 2009;101:29-38.
43. Perdigão J, Fernandes SD, Pinto AM, Oliveira FA. Effect of artificial aging and surface treatment on bond strengths to dental zirconia. *Oper Dent* 2013;38:168-176.
44. Piascik JR, Swift EJ, Braswell K, Stoner BR. Surface fluorination of zirconia: adhesive bond strength comparison to commercial primers. *Dent Mater* 2012;28:604-608.
45. Placido E, Meira JB, Lima RG, Muench A, de Souza RM, Ballester RY. Shear versus micro-shear bond strength test: a finite element stress analysis. *Dent Mater* 2007;23:1086-1092.
46. Sadek FT, Cury AH, Monticelli F, Ferrari M, Cardoso PE. The influence of cutting speed on bond strength and integrity of microtensile specimens. *Dent Mater* 2005;21:1144-1149.
47. 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;6:462-467.
48. Tedesco TK, Montagner AF, Skupien JA, Soares FZ, Susin AH, Rocha RO. Starch tubing: an alternative method to build up microshear bond test specimens. *J Adhes Dent* 2013;15:311-315.
49. 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: 71-82.
50. Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction. *J Am Ceram Soc* 1984;67:C119-121.

51. Tsuo Y, Yoshida K, Atsuta M. Effects of alumina-blasting and adhesive primers on bonding between resin luting agent and zirconia ceramics. *Dent Mater J* 2006;25:669–674.
52. Valandro LF, Özcan M, Bottino MC, Bottino MA, Scotti R, Bona AD. Bond strength of a resin cement to high-alumina and zirconia-reinforced ceramics: the effect of surface conditioning. *J Adhes Dent* 2006;8:175-181.
53. Vanderlei A, Bottino MA, Valandro LF. Evaluation of resin bond strength to yttria-stabilized tetragonal zirconia and framework marginal fit: comparison of different surface conditionings. *Oper Dent* 2014;39:50-63.
54. Wegner SM, Gerdes W, Kern M. Effect of different artificial aging conditions on ceramic-composite bond strength. *Int J Prosthodont* 2002;15:267–272.
55. Yun J-Y, Ha S-R, Lee J-B, Kim S-H. Effect of sandblasting and various metal primers on the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic. *Dent Mater* 2010;26:650-658.
56. Zhang Y, Lawn BR, Malament KA, Van Thompson P, Rekow ED. Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. *Int J Prosthodont* 2006;19:442-448.

Tabela 1. Resistência de união (MPa) da Y-TZP ao cimento resinoso, de acordo com o tratamento de superfície antes e após envelhecimento.

Grupo (n=10)	Tratamento de Superfície da Y-TZP	Envelhecimento	Resistência de União*	p-Valor**
AS	Sem tratamento ("as-sintered")		0,19 (0,16) ^D	
TBS	Tratamento Triboquímico ("tribochemical sílica coating")		26,97 (1,21) ^A	0.007
AAP	Abrasão com partículas de Alumina + Primer ("alumina abraded" + "primer")		24,67 (0,8) ^A	0.010
FS	Pulverização de micropartículas de zircônia ("fusion sputtering")	Não envelhecidos	3,37 (0,44) ^C	0.806
SN	Deposição de nanofilme de sílica ("5 nm SiO ₂ nanofilm")		4,84 (1,06) ^C	0.001
FSSN	FS + SN ("fusion sputtering + 5 nm SiO ₂ nanofilm")		8,5 (0,78) ^B	0.000
AS (a)	Sem tratamento ("as-sintered")		-	
TBS (a)	Tratamento Triboquímico ("tribochemical sílica coating")		22,55 (1,02) ^a	
AAP (a)	Abrasão com partículas de Alumina + Primer ("alumina abraded" + "primer")		21,83 (0,62) ^a	
FS (a)	Pulverização de micropartículas de zircônia ("fusion sputtering")	Envelhecidos	2,97 (0,22) ^b	
SN (a)	Deposição de nanofilme de sílica ("5 nm SiO ₂ nanofilm")		0,21 (0,12) ^c	
FSSN (a)	FS + SN ("fusion sputtering + 5 nm SiO ₂ nanofilm")		3 (0,19) ^b	

Diferentes letras maiúsculas indicam diferença estatística entre os grupos após 24h. Diferentes letras minúsculas indicam diferença estatística entre os grupos após envelhecimento.

* Médias (desvio-padrão) dos valores de resistência de união ao microcisalhamento (MPa) - Testes de Kruskal-Wallis e Mann-Whitney .

** p-Valor (testes de Mann-Whitney) para comparação dos grupos com a mesma condição de tratamento de superfície sob diferentes condições de envelhecimento (p<0.05).

Tabela 2 – Classificação dos modos de falha após o teste de resistência de união ao microcisalhamento

Grupo	Modo de Falha	
	Adesiva (%)	Predominantemente Adesiva (%)
AS	100	0
TBS	10	90
AAP	10	90
FS	100	0
SN	50	50
FSSN	20	80
AS (a)	100	0
TBS (a)	0	100
AAP (a)	10	90
FS (a)	100	0
SN (a)	100	0
FSSN (a)	30	70

*(a) grupos submetidos a armazenamento em água por 60 dias e 10.000 ciclos térmicos

Tabela 3 – Análise da difração de raios-X (% de fase monoclinica e profundidade da camada de transformação em μm).

Tratamento de Superfície	Fase Monoclínica (%)	Profundidade da Camada de Transformação (μm)
AS	7,53	0,40
TBS	17,17	0,95
AAP	18,00	1,01
FS	11,05	0,59
SN	6,59	0,35
FSSN	7,30	0,38

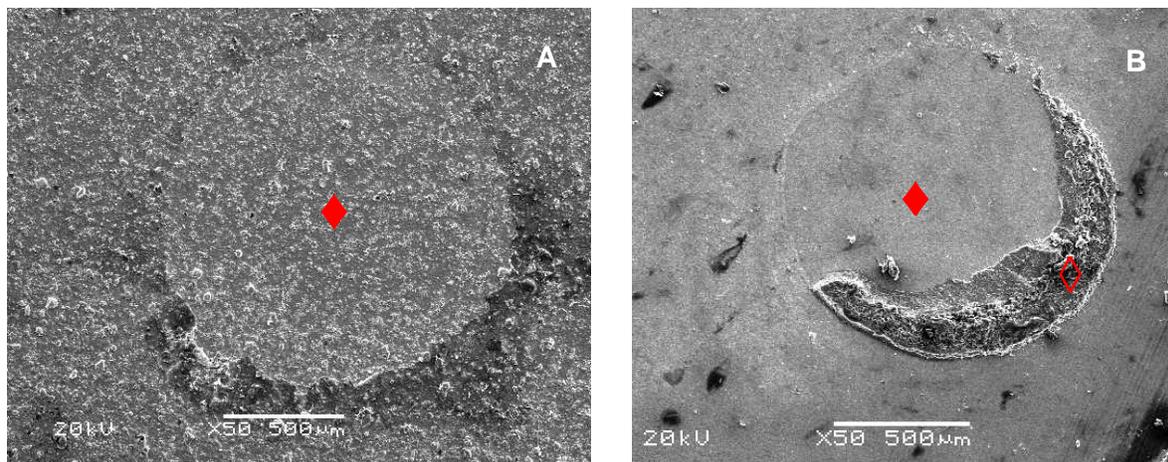
FIGURAS

Figura 1 – Micrografias representativas (MEV) dos modos de falha após o teste de microcisalhamento. A imagem **A** representa o modo de falha adesivo na interface cerâmica/cimento em um espécime do grupo FS, enquanto a imagem **B** demonstra o modo de falha predominantemente adesivo em um espécime do grupo TBS. O símbolo (◆) representa a superfície cerâmica livre de cimento, enquanto o símbolo (◊) representa a superfície com presença de cimento resinoso.

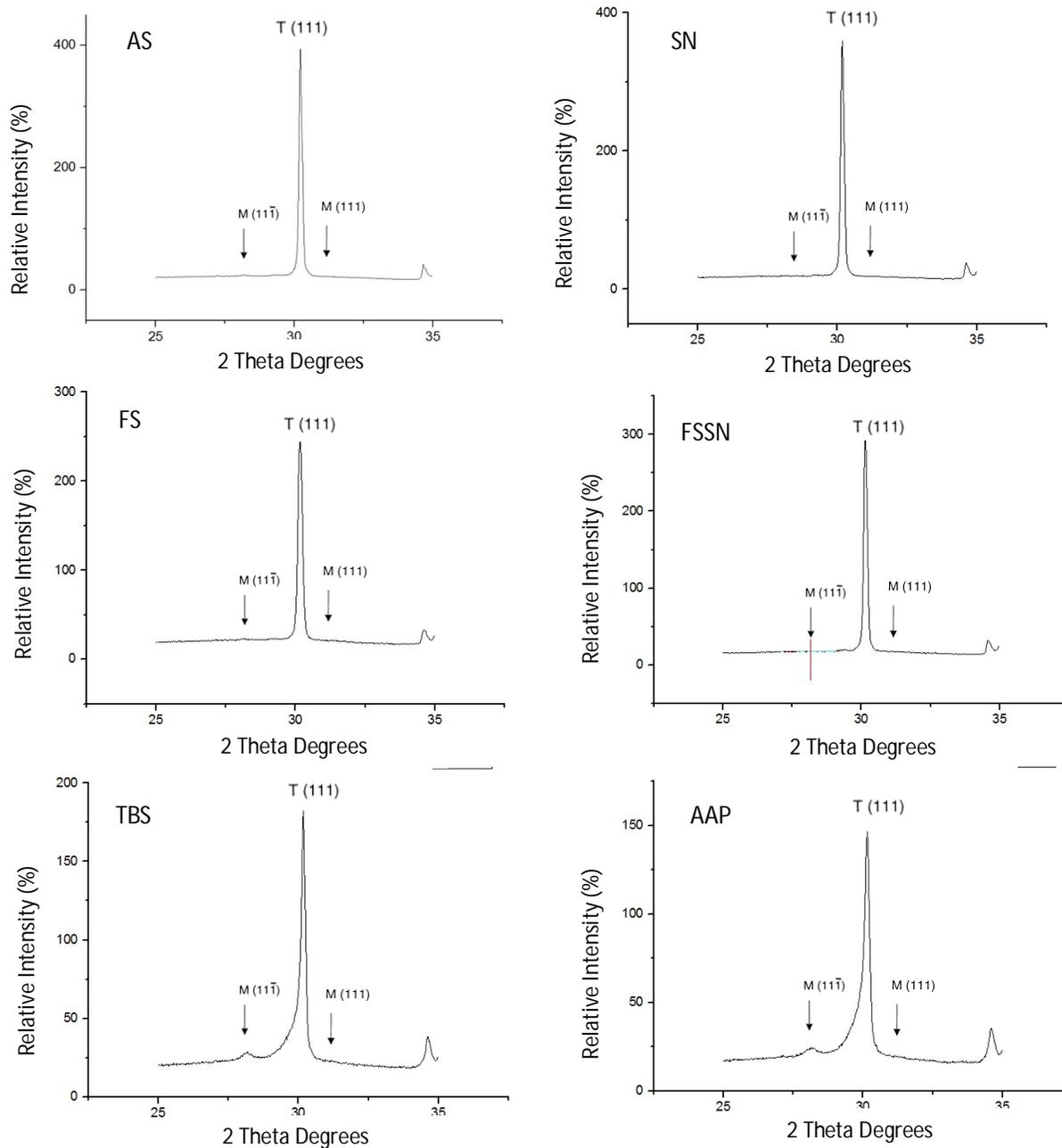
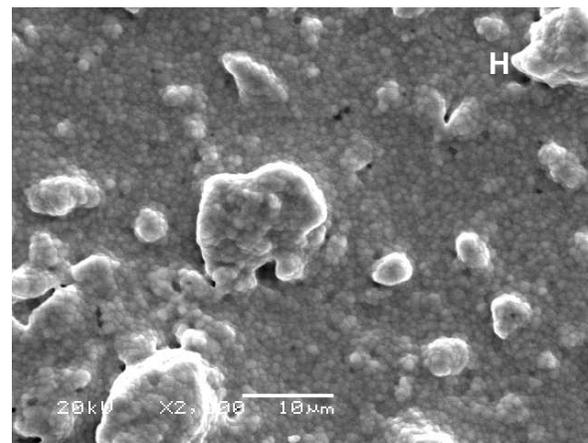
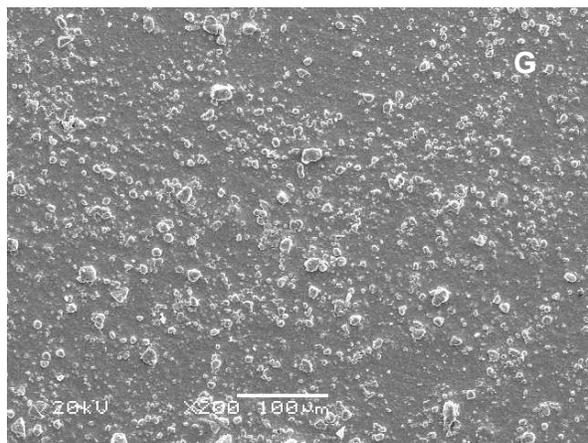
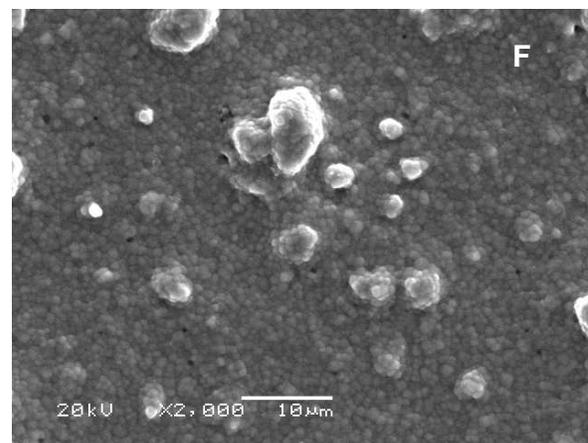
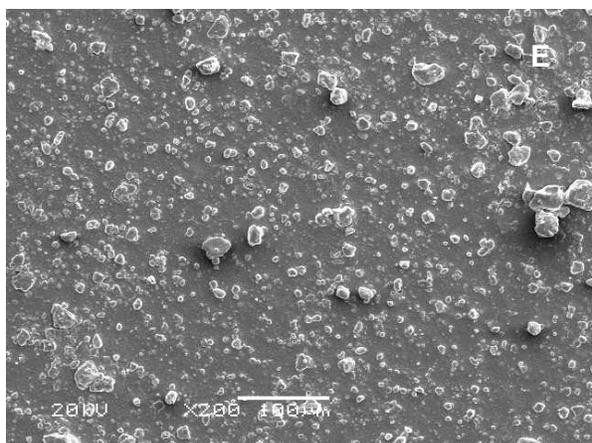
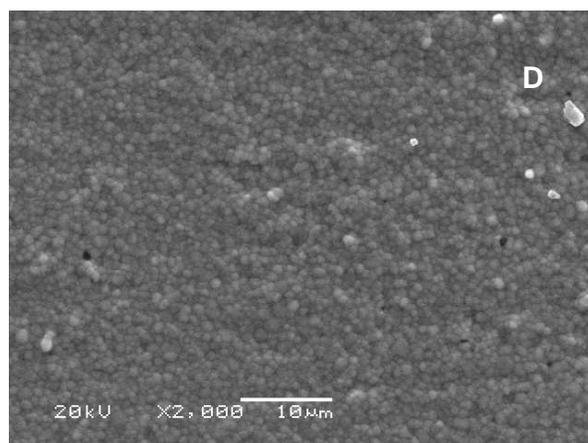
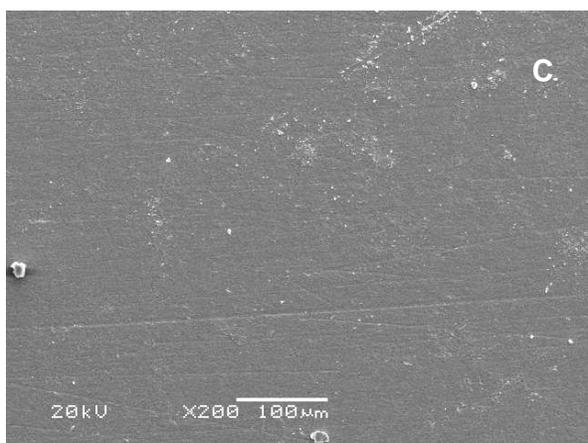
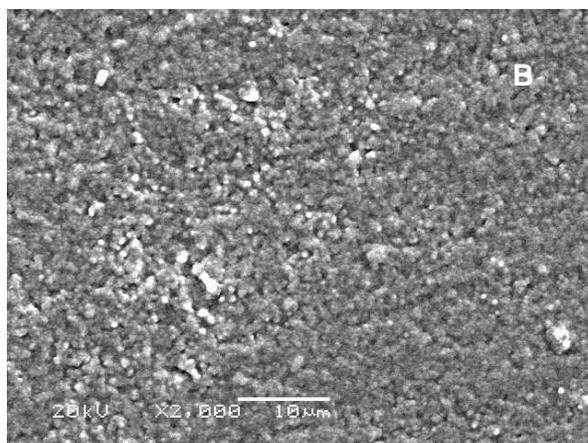
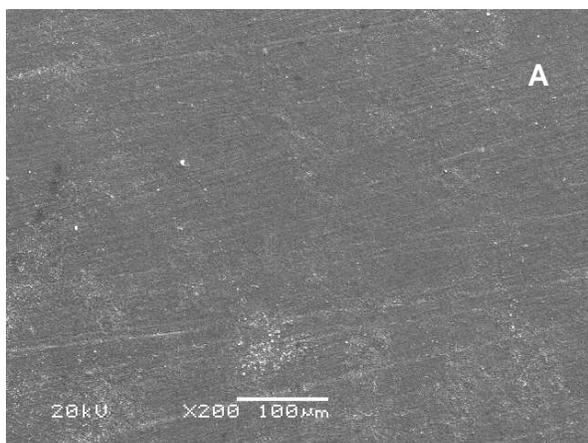


Figura 2 – Gráficos de difração de raios-X. A localização dos picos foi comparada aos valores disponíveis para a zircônia tetragonal e zircônia monoclinica na ficha do padrão difratométrico mantida pelo *International Center Diffraction Data/Joint Committee for Powder Diffraction Studies*, representados pelos símbolos M (-111) e (111) (picos monoclinicos), $2\theta \approx 28^\circ$ e $2\theta \approx 31,2^\circ$, respectivamente, e T (111) (tetragonal), $2\theta \approx 30^\circ$.



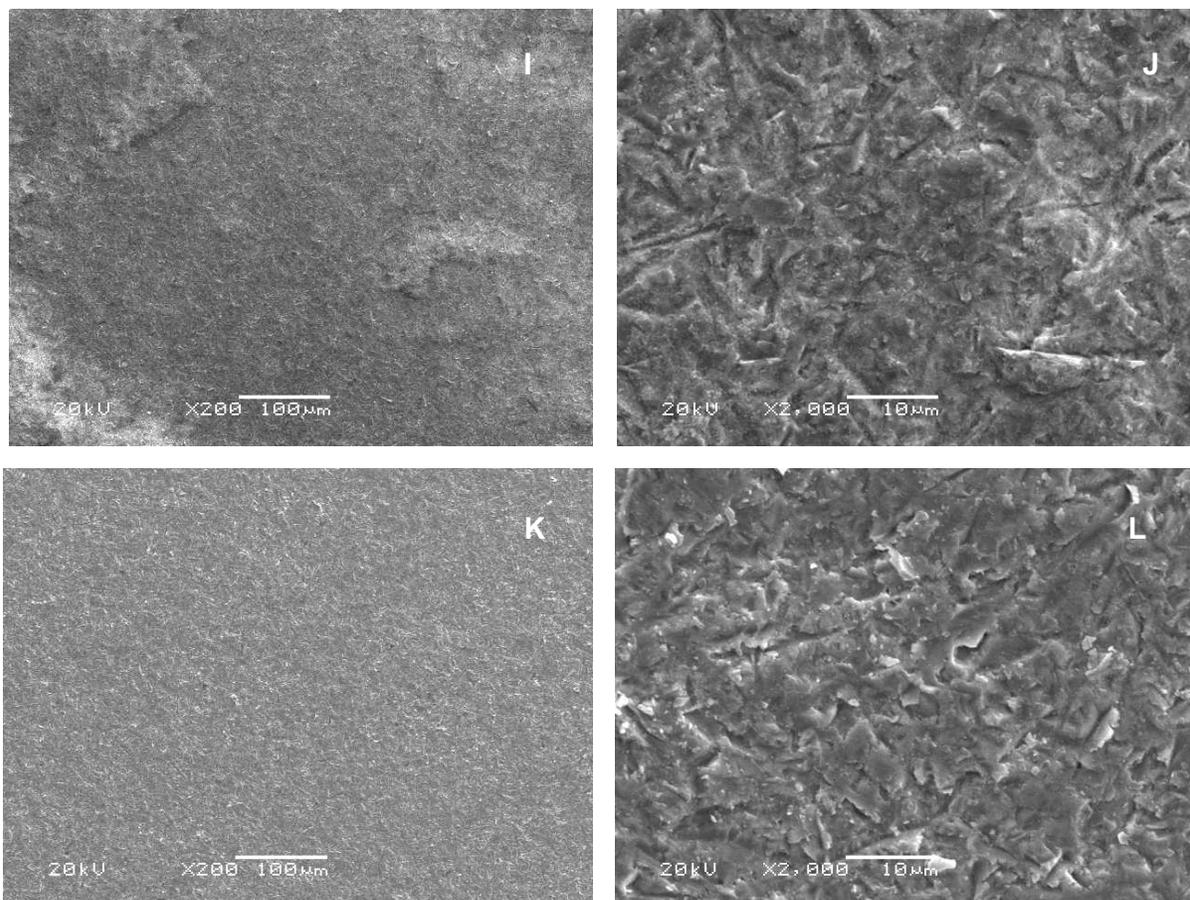


Figura 3 – Micrografias representativas da superfície da Y-TZP após diferentes tratamentos de superfície comparados com a superfície não tratada (direita: aumento de 200x; esquerda: aumento de 2000x). (A-B): sem tratamento; (C-D): deposição de nanofilme; (E-F): fusion sputtering; (G-H): fusion sputtering seguido de deposição de sílica; (I-J): tratamento triboquímico; (K-L): abrasão com partículas de alumina.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho se propôs a avaliar recentes métodos de tratamento de superfície propostos para a Y-TZP e compará-los a métodos difundidos e bem estabelecidos na literatura através de testes de resistência de união ao microcisalhamento, antes e após o envelhecimento.

Este estudo apresentou algumas limitações. Uma delas refere-se à conformação geométrica dos espécimes. Apesar de quantificar a resistência de união a um cimento resinoso, não se pode afirmar que em um ambiente clínico estes valores sejam correspondentes. Uma conformação em coroas ou retentor em inlay talvez aproximasse mais esses achados da realidade clínica. Análises adicionais de rugosidade e energia livre de superfície poderiam ter sido conduzidas na tentativa de correlação com os achados de resistência adesiva.

Diante de todas as limitações e dos resultados obtidos, observou-se que os tratamentos de superfície da cerâmica Y-TZP resultaram em valores de resistência de união superiores aos da zircônia sem tratamento.

O envelhecimento diminuiu os valores de resistência de união do cimento à Y-TZP, exceto para o método *fusion sputtering*. A estabilidade deste tratamento, apesar dos baixos valores encontrados, sugere que seria pertinente aprimorar e pesquisar a técnica.

Além deste, em face da possibilidade de contaminação das amostras, o método de deposição de nanofilmes de sílica deve ser investigado novamente.

O jateamento de partículas de alumina seguido da aplicação de um primer com MPA apresentou-se tão efetivo quanto o tratamento triboquímico aliado ao silano, para o pré-tratamento da superfície da Y-TZP, no que diz respeito à resistência de união ao cimento resinoso, em ambas as condições de armazenamento testadas. Os demais métodos testados não resultaram em valores considerados clinicamente aceitáveis, conforme a recomendação mínima de 10 MPa, sugerida por Behr et al (2011).

Diante disso, conclui-se que, atualmente, os protocolos de jateamento de partículas continuam sendo as técnicas mais recomendáveis para o tratamento de superfície da Y-TZP, em corroboração com os achados apontados pela literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUSHELIB, M. N. Evaluation of zirconia/resin bond strength and interface quality using a new technique. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 13, p. 255–260, 2011.

ABOUSHELIB, M. N. Fusion sputtering for bonding to zirconia-based materials. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 14, p. 323-328, 2012.

ABOUSHELIB, M. N., KLEVERLAAN, C. J., FEILZER, A. J. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 98, p. 379–388, 2007.

ABOUSHELIB, M. N., KLEVERLAAN, C. J., FEILZER, A. J. Bonding to zirconia using a new surface treatment. **Journal of Prosthodontics**, v. 19, p. 340-346, 2010.

ABOUSHELIB, M. N.; MATINLINNA, J. P.; SALAMEH, Z.; OUNSI, H. S. Innovations in bonding to zirconia-based materials: Part I. **Dental Materials**, v. 24, p. 1268-1272, 2008.

ABOUSHELIB, M. N.; MIRMOHAMADI, H.; MATINLINNA, J. P.; KUKK, E., OUNSI, H. F.; SALAMEH, Z. Innovations in bonding to zirconia-based materials. Part II: focusing on chemical interactions. **Dental Materials**, v. 25, p. 989-993, 2009.

AKIN, H.; OZKURT, Z.; KIRMALI, O.; KAZAZOGLU, E.; OZDEMIR, A. K. Shear bond strength of resin cement to zirconia ceramic after aluminum oxide sandblasting and various laser treatments. **Photomedicine and Laser Surgery**, v. 29, n. 12, p. 797-802, 2011.

AKYIL, M. S.; UZUN, I. H.; BAYINDIR, F. Bond strength of resin cement to yttrium-stabilized tetragonal zirconia ceramic treated with air abrasion, silica coating, and laser irradiation. **Photomedicine and Laser Surgery**, v. 28, n. 6, p. 801-808, 2010.

AL-AMLEH, B.; LYONS, K.; SWAIN, M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 37, p. 641-652, 2010.

AMARAL, R.; ÖZCAN, M.; VALANDRO, L. F.; BOTTINO, M. A. Effect of conditioning methods on the microtensile bond strength of phosphate monomer-based cement on

zirconia ceramic in dry and aged conditions. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 85, p. 1-9, 2008.

ANUSAVICE, KJP. **Materiais Dentários**. 11^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. 764p.

ATSU, S. S.; LILICARSLAN, M. A.; KUCUKESMEN, H. C., AKA, P. S. Effect of zirconium-oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 95, p. 430–436, 2006.

BEHR, M.;PROFF, P.;KOLBECK, C.;LANGRIEGER, S.;KUNZE, J.;HANDEL, G.;ROSENTRITT, M. The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, p. 2-8, 2011.

BEUER F.; AGGSTALLER H.; EDELHOFF D.; GERNET W.; SORENSEN J. Marginal and internal fits of fixed dental prostheses zirconia retainers. **Dental Materials**, v. 25, p. 94-102, 2009.

BLATZ, M. B.; CHICHE, G.; HOLST, S.; SADAN, A. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. **Quintessence International**, v. 38, n. 9, p. 745-753, 2007.

BLATZ, M. B.; RICHTER, C.; SADAN, A.; CHICHE, G. J. Resin bond to dental ceramics, part II: high-strength ceramics. **Journal of esthetic and restorative dentistry**, v. 16, n. 5, p. 324, 2004.

BLATZ, M. B., SADAN, A., KERN, M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 89, p. 268-274, 2003.

CASUCCI, A.; MONTICELLI, F.; GORACCI, C.; MAZZITELLI, C.; CANTORO, A.; PAPANICHI, F.; FERRARI, M. Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic–resin cement microtensile bond strength. **Dental Materials**, v. 27, p. 1024-1030, 2011.

CHEN, C.; KLEVERLAAN, C. J.; FEILZER, A. J. Effect of an experimental zirconia-silica coating technique on micro tensile bond strength of zirconia in different priming conditions. **Dental Materials**, v. 28, p. e127-e134, 2012.

CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, v. 27, p. 535-543, 2006.

CURA, C.; ÖZCAN, M.; ISIK, G.; SARACOGLU, A. Comparison of alternative adhesive cementation concepts for zirconia ceramic: glaze layer vs zirconia primer. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 14, p. 75-82, 2012.

DENRY, I.; KELLY, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, v. 24, p. 299-307, 2008.

DERAND, P.; DERAND, T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 13, n. 2, p. 131–135, 2000;

DERAND, T.; MOLIN, M.; KVAM, K. Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces. **Dental Materials**, v. 21, p. 1158-1162, 2005.

DRUCK, C. C.; POZZOBON, J. L.; CALLEGARI, G. L.; DORNELES, L. S.; VALANDRO, L. F. Adhesion to Y-TZP ceramic: Study of silica nanofilm coating on the surface of Y-TZP. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 103, n. 1, p. 143-150, 2015.

EBEID, K.; WILLE, S.; HAMDY, A.; SALAH, T.; EL-ETREBY, A.; KERN, M. Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia. **Dental Materials**, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2014.09.003>>. Acesso em: 11 nov. 2014.

GARVIE, R. C.; HANNINK, R.H.; PASCOE, R. T. Ceramic steel? **Nature**, v. 258, p. 703-704, 1975.

GIORDANO, R. Materials for chairside CAD/CAM-produced restorations. **The Journal of The American Dental Association**, v. 137, 9 supplement, p. 14S-21S, 2006.

HEUER, A. H.; RÜHLE, M. Overview no. 45 on the nucleation of the martensitic transformation in zirconia (ZrO₂). **Acta Metallurgica**, v. 33, n. 12, p. 2101-2112, 1985.

HUTCHINSON, J. W. Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 7, p. 1605-1619, 1987.

INOKOSHI, M.; ZHANG, F.; DE MUNK, J.; MINAKUCHI, S.; NAERT, I.; VLEUGELS, J.; VAN MEERBEEK, B.; VANMEENSEL, K. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. **Dental Materials**, v. 30, p. 669-678, 2014.

INOKOSHI, M.; VAN MEERBEEK, B. Adhesively Luted Zirconia Restorations: Why and How? **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 16, n. 3, p. 294, 2014.

ISO 4287: Geometrical Product Specifications (GPS) - **Surface Texture: Profile Method, Terms, Definitions and Surface Texture Parameters**. Geneva: International Organization for Standardization; 1997.

IVOCLAR VIVADENT: IPS e-max® ZirCADScientificDocumentation (pdf file), Liechtenstein, 2005. Disponível em: <<http://www.roedentallab.com/downloads/emaxZirconiaData.pdf>>. Acesso em: 24 out. 2014.

JANDA, R.; ROULET, J. -F., WULF, M.; TILLER, H. -J. A new adhesive technology for all-ceramics. **Dental Materials**, v. 19, p. 567-573, 2003.

JEVNIKAR, P.; KRNEL, K.; KOCJAN, A.; FUNDUK, N.; KOSMAČ, T. The effect of nano-structured alumina coating on resin-bond strength to zirconia ceramics. **Dental Materials**, v. 26, p. 688-696, 2010.

KELLY, J. R. Ceramics in restorative and prosthetic dentistry. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, p. 443-68, 1997.

KELLY, J. R. Dental ceramics: current thinking and trends. **The Dental Clinic of North America**, v.48, p. 513-530, 2004.

KELLY, J. R. Dental ceramics: what is this stuff anyway? **The Journal of The American Dental Association**, v. 139, p. 4S-7S, 2008.

KELLY, J. R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. **Dental Materials**, v. 24, p. 289-298, 2008.

KERN, M.; WEGNER, S. M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. **Dental Material**, v. 14, p. 64-71, 1998.

KIM, M. J.; KIM, Y. K., KIM, K. H., KWON, T. Y. Shear bond strengths of various luting cements to zirconia ceramic: Surface chemical aspects. **Journal of Dentistry**, v. 39, p. 795-803, 2011.

KITAYAMA S.; NIKAIDO T.; MARUOKA R.; ZHU L.; IKEDA M.; WATANABE A. Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin cements to zirconia ceramics. **Dental Materials Journal**, v.28, p.446–53, 2009.

KOSMAČ, T.; OBLAK, C.; JEVNIKAR, P.; FUNDUK, N.; MARION, L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. **Dental Materials**, v. 15, p. 426-433, 1999.

LORENZONI, F. C.; LEME, V. P.; SANTOS, L. A.; DE OLIVEIRA, P. C. G.; MARTINS, L. M.; BONFANTE, G. Evaluation of chemical treatment on zirconia surface with two primer agents and an alkaline solution on bond strength. **Operative Dentistry**, v. 37-6, p. 625-633, 2012.

LUGHI, V.; SERGO, V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. **Dental Materials**, v. 26, n. 8, p. 807- 820, 2010.

LUNG, C. Y. K.; MATINLINNA, J. P. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: an overview. **Dental Materials**, v. 28, p. 467-477, 2012.

MAEDA, F.; BELLO-SILVA, M. S.; EDUARDO, C. P.; MIRANDA JUNIOR, W. G., CEZAR, P. F. Association of different primers and resin cements for adhesive bonding to zirconia ceramics. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 16, n. 3, p. 261-265, 2014.

MANICONE, P. F.; IOMMETTI, P. R.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry**, v. 35, p. 819-826, 2007.

MATINLINNA J.P.; HEIKKINEN T.; ÖZCAN M.; LASSILA L.V.; VALLITTU P.K. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. **Dental Materials**, v.22, n.9, p.824-831, 2006.

MAY L.G.; PASSOS S.P.; CAPELLI D.B.; OZCAN M.; BOTTINO M.A.; VALANDRO L.F. Effect of silica coating combined to a MDP-based primer on the resin bond to Y-TZP ceramic. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v.95 n.1, p. 69-74, 2010.

McCRORY, P. V.; PIDDOCK, V.; COMBE, E.C.; TINSTON, S.; ARNELL, R. D.; WEGLICKI, P.; OWEN, J. Evaluation of a potential dental application of vapour deposition techniques for coating alumina with tin oxide. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 5, p. 543–550, 1994.

MONACO, C.; CALDARI, M.; SCOTTI, R. Clinical evaluation of 1,132 zirconia-based single crowns: a retrospective cohort study from the AIOF Clinical Research Group. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 26, p. 435-442, 2013.

NTALA P.; CHEN X.; NIGGLI J.; CATTELL M. Development and testing of multi-phase glazes for adhesive bonding to zirconia substrates. **Journal of Dentistry**, v.38, n.10, p.773-781, 2010.

ÖRTORP, A.; KIHLE, M. L.; CARLSSON, G. E. A 5-year retrospective study of survival of zirconia single crowns fitted in a private clinical setting. **Journal of Dentistry**, v. 40, p. 527-530, 2012.

PAPIA, E.; LARSSON, C.; DU TOIT, M.; VULT VON STEYERN, P. Bonding between oxide ceramics and adhesive cements systems: a systematic review. **J Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials** v. 102B, p. 395–413, 2014.

PARANHOS, M. P. G.; BURNET JR., L. H.; MAGNE, P. Effect of Nd:YAG laser and CO₂ laser treatment on the resin bond strength to zirconia ceramic. **Quintessence International**, v. 42, p. 79-89, 2011.

PASSOS, S.P.; MAY, L. G.; BARCA, D. C.; ÖZCAN, M.; BOTTINO, M. A.; VALANDRO, L. F. Adhesive quality of self-adhesive and conventional adhesive resin cement to Y-TZP ceramic before and after long-term storage and thermal cycling. **Operative Dentistry**, v. 35, n. 6, p. 689-696, 2010.

PHARK, J. H.; DUARTE, S.; BLATZ, M.; SADAN, A. An in vitro evaluation of the long-term resin bond to a new densely sintered high-purity zirconium-oxide ceramic surface. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 101, p. 29-38, 2009.

PIASCIK, J. R.; SWIFT, E. J.; THOMPSON, J. Y.; GREGO, S.; STONER, B. R. Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. **Dental Materials**, v. 25, p. 1116-1121, 2009.

PIASCIK, J.R.; WOLTER, S. D.; STONER, B. R. Development of a novel surface modification for improved bonding to zirconia. **Dental Materials Journal**, v. 27, p. e99-e105, 2011.

PIASCIK J.R.; SWIFT E.J.; BRASWELL K.; STONER B.R. Surface fluorination of zirconia: adhesive bond strength comparison to commercial primers. **Dental Materials**, v.28, p.604-608, 2012.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, p. 1-25, 1999.

PIWOWARCZYK, A.; LAUER, H. C.; SORENSEN, J. A. The shear bond strength between luting cements and zirconia ceramics after two pre-treatments. **Operative Dentistry**, v. 30 p. 382–388, 2005.

QUEIROZ, J. R. C.; DUARTE, D. A.; SOUZA, R. O. A.; FISSMER, S. F.; MASSI, M.; BOTTINO, M. A. Deposition of SiO_x thin films on Y-TZP by reactive magnetron sputtering: influence of plasma parameters on the adhesion properties between Y-TZP and resin cement for application in dental prosthesis. **Materials Research**, v. 14, n. 2, p. 212-216, 2011.

RAIGRODSKI, A. J. Contemporary all-ceramic fixed partial dentures: a review. **The Dental Clinic of North America**, v. 48, p. 531-544, 2004.

RAMESH, T. R.; GANGAIAH M.; HARISH, P. V.; KRISHNAKUMAR, U.; NANDAKISHORE, B. Zirconia ceramics as a dental biomaterial – an over view. **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, v. 26, n. 3, p. 154-160, 2012.

TEDESCO, T. K.; MONTAGNER, A. F.; SKUPIEN, J. A.; SOARES, F. Z. M.; SUSIN, A. H.; ROCHA, R. O. Starch tubing: an alternative method to build up microshear bond test specimens. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 15, n. 4, p. 311-315, 2013.

THOMPSON, J. Y.; STONER, B. R.; PIASCIK, J. R.; SMITH, R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? **Dental Materials**, v.27, p. 71-82, 2011.

VALANDRO, L. F.; ÖZCAN, M.; BOTTINO, M. C.; BOTTINO, M. A.; SCOTTI, R.; DELLA BONA, A. Bond strength of a resin cement to high-alumina and zirconia-reinforced ceramics: the effect of surface conditioning. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 8, p. 175-181, 2006.

VALANDRO, L. F.; ÖZCAN, M.; AMARAL, R.; VANDERLEI, A.; BOTTINO, M. A. Effect of testing methods on the bond strength of resin to zirconia-alumina ceramic: microtensile x shear test. **Dental Materials Journal**, v. 27, n. 6, p. 849-855, 2008.

VANDERLEI A.; BOTTINO M.A.; VALANDRO L.F. Evaluation of resin bond strength to yttria-stabilized tetragonal zirconia and framework marginal fit: comparison of different surface conditionings. **Operative Dentistry**, v.39, n. 1, p. 50-63, 2014.

WEGNER, S.M., GERDES, W., KERN, M. Effect of different artificial aging conditions on ceramic-composite bond strength. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 15, p. 267–272, 2002.

WEGNER, S. M.; KERN, M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 2, p. 139–147, 2000.

WEGNER S. M.; KERN, M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 16, p. 327-328, 2004.

ZHANG, S.; KOCJAN, A.; LEHMANN, F.; KOSMAČ, T.; KERN, M. Influence of contamination on resin bond strength to nano-structured alumina-coated zirconia ceramic. **European Journal of Oral Sciences**, v. 118, p. 396-406, 2010.

ZHANG, Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. **Dental Materials**, v. 30, p. 1195-1203, 2014.

ZHANG, Y.; LAWN, B. R.; MALAMENT, K. A.; THOMPSON, V. P.; REKOW, E. D. Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 19, p. 442-448, 2006.

ZHANG, Y.; LAWN, B. R.; REKOW, E. D.; THOMPSON, V. P. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 71B, p. 381-386, 2004.

3M DENTAL PRODUCTS LABORATORY, **3M RelyX ARC Adhesive Resin Cement System Technical Product Profile**, USA, 1998. Disponível em: <http://portal.daledental.com/files/proddocs/11/RelyX%20ARC%20Technical%20Profile.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2014.

ANEXO A – Normas para publicação no periódico *The Journal of Adhesive Dentistry*

The Journal of Adhesive Dentistry

GUIDELINES FOR AUTHORS

The Journal of Adhesive Dentistry is a bi-monthly journal that publishes scientifically sound articles of interest to practitioners and researchers in the field of adhesion to hard and soft dental tissues. The Journal publishes several types of peer-reviewed original articles:

1. **Clinical and basic science research reports**—based on original research in adhesive dentistry and related topics.
2. **Reviews topics**— on topics related to adhesive dentistry.
3. **Short communications**— of original research in adhesive dentistry and related topics. Max. 4 printed pages, including figures and references (max. characters 18,000). High priority will be given to their view of these papers to speed publication.
- 4a. **Invited focus articles**— presenting a position or hypothesis on a basic science or clinical subject of relevant related topics. These articles are not intended for the presentation of original results, and the authors of the articles are selected by the Editorial Board.
- 4b. **Invited commentaries**— critiquing a focus article by addressing the strong and weak points of the focus article. These are selected by the Editorial Board in consultation with the focus article author, and the focus article and the commentaries on it are published in sequence in the same issue of the Journal.
5. **Invited guest editorials**— may periodically be solicited by the Editorial Board.
6. **Proceedings of symposia, workshops, or conferences**— covering topics of relevance to adhesive dentistry and related topics.
7. **Letters to the Editor**— may be submitted to the editor-in-chief; these should normally be no more than 500 words in length.

SUBMISSION INSTRUCTIONS

Submission of manuscripts in order of preference:

1. Submission via online submission service (www.manuscriptmanager.com/jadd). Manuscript texts should be uploaded as PC-word files with tables and figures preferably embedded within the PC-word document. A broad range of file formats are acceptable. No paper version required but high resolution photographs or illustrations should be sent to the editorial office (see below). Online submissions are automatically uploaded into the editorial office's reviewer assignment schedule and are therefore processed immediately upon upload.
2. Submission via e-mail as a PC-word document (wintonowycz@quintessenz.de). Illustrations can be attached in any format that can be opened using Adobe Photoshop, (TIF, GIF, JPG, PSD, EPS etc.) or as Microsoft PowerPoint Documents

(ppt). No paper version required but high resolution photographs or illustrations should be sent to the editorial office.

3. One paper copy of the manuscript plus a floppy diskette or CD-ROM (mandatory) containing a PC word file of the manuscript text, tables and legends. Figures should be included on the disk if possible in any format that can be opened using Adobe Photoshop, (Tif, Gif, JPG, PSD, EPS etc.) or as a Microsoft PowerPoint Document (ppt)

Mailing address:

**Quintessenz Verlags-GmbH, Karin Wintonowycz
The Journal of Adhesive Dentistry,
Ifenfad 2-4, D-12107 Berlin, Germany**

Illustrations that cannot be sent electronically will be scanned at the editorial office so that they can be sent to reviewers via e-mail along with the manuscript to expedite the evaluation process.

Resubmitted manuscripts should also be submitted in the above manner. Please note that supplying electronic versions of your tables and illustrations upon resubmission will assure a faster publication time if the manuscript is accepted.

Review/editing of manuscripts. Manuscripts will be reviewed by the editor-in-chief and at least two reviewers with expertise within the scope of the article. The publisher reserves the right to edit accepted manuscripts to fit the space available and to ensure conciseness, clarity, and stylistic consistency, subject to the author's final approval.

Adherence to guidelines. Manuscripts that are not prepared in accordance with these guidelines will be returned to the author before review.

MANUSCRIPT PREPARATION

- The Journal will follow as much as possible the recommendations of the International Committee of Medical Journal Editors (Vancouver Group) in regard to preparation of manuscripts and authorship (Uniform requirements for manuscripts submitted to biomedical journals. *Ann Intern Med* 1997;126: 36-47).

- Title page.** The first page should include the title of the article (descriptive but as concise as possible) and the name, degrees, job title, professional affiliation, contribution to the paper (e.g., idea, hypothesis, experimental design, performed the experiments in partial fulfillment of requirements for a degree, wrote the manuscript, proofread the manuscript, performed a certain test, consulted on and performed statistical evaluation, contributed substantially to discussion, etc.) and full address of all authors. Phone, fax, and e-mail address must also be provided for the corresponding author, who will be assumed to be the first listed author unless otherwise noted. If the paper was presented before an organized group, the name of the organization, location, and date should be included.

- **3-8 keywords.**

- Structured abstract.** Include a maximum 250-word structured abstract (with headings *Purpose, Materials and Methods, Results, Conclusion*).

- Introduction.** Summarize the rationale and purpose of the study, giving only pertinent references. Clearly state the working hypothesis.

- **Materials and Methods.** Present materials and methods in sufficient detail to allow confirmation of the observations. Published methods should be referenced and discussed only briefly, unless modifications have been made. Indicate the statistical methods used, if applicable.
- **Results.** Present results in a logical sequence in the text, tables, and illustrations. Do not repeat in the text all the data in the tables or illustrations; emphasize only important observations.
- **Discussion.** Emphasize the new and important aspects of the study and the conclusions that follow from them. Do not repeat in detail data or other material given in the Introduction or Results section. Relate observations to other relevant studies and point out the implications of the findings and their limitations.
- **Acknowledgments.** Acknowledge persons who have made substantive contributions to the study. Specify grant or other financial support, citing the name of the supporting organization and grant number.
- **Abbreviations.** The full term for which an abbreviation stands should precede its first use in the text unless it is a standard unit of measurement.
- **Trade names.** Generic terms are to be used whenever possible, but trade names and manufacturer should be included parenthetically at first mention.
- **Clinical Relevance.** Please include a very brief (2 sentences or 3 lines) clinical relevance statement.

REFERENCES

- **All references must be cited in the text**, according to the alphabetical and numerical reference list.
- **The reference list** should appear at the end of the article, in alphabetical and numerical sequence.
- **Do not include unpublished** data or personal communications in the reference list. Cite such references parenthetically in the text and include a date.
- **Avoid using abstracts as references.**
- **Provide complete information for each reference**, including names of all authors. If the reference is part of a book, also include title of the chapter and names of the book's editor(s).

Journal reference style:

1. Turp JC, Kowalski CJ, Stohler CS. Treatment- seeking patters of facial pain patients: Many possibilities, limited satisfaction. J Orofacial Pain 1998;12:61-66.

Book reference style:

1. Hannam AG, Langenbach GEJ, Peck CC. Computer simulations of jaw biomechanics. In: McNeill C(ed). Science and Practice of Occlusion. Chicago:Quintessence, 1997:187-194.

ILLUSTRATIONS

- All illustrations must be numbered and cited in the text in order of appearance.
- Submitted figures should meet the following minimum requirements:
 - High-resolution images should have a width of 83 mm and 300 dpi (for column size).
 - Graphics (bar diagrams, schematic representations, drawings) wherever possible should be produced in Adobe Illustrator and saved as AI or EPS files.
 - All figures and graphics should be separate files –not embedded in Word or Power

Point documents. Upon article acceptance, high-resolution digital image files must be sent via one of the following ways:

1. As an e-mail attachment, if the files are not excessively large (not more than 10 MB), to our production department: Steinbrueck@quintessenz.de
2. Online File Exchange Tool: Please send your figures with our Online File Exchange Tool. This web tool allows you to upload large files (< 350.0 MB) to our server.

Please archive your figures with a maximum size of 350 MB first. Then upload these archives with the following link: <http://files.qvnet.de/JAD/>, password:IAAD. Please name the archive with your name and article number so we can identify the figures.

Line drawings—Figures, charts, and graphs should be professionally drawn and lettered large enough to read after reduction. Good-quality computer-generated laser prints are acceptable (no photocopies); also provide electronic files (eps, ai) if possible. Lines within graphs should be of a single weight unless special emphasis is needed.

Legends—Figure legends should be grouped on a separate sheet and typed double-spaced.

TABLES

- Each table should be logically organized, on a separate sheet, and numbered consecutively.
- The title and footnotes should be typed on the same sheet as the table.

MANDATORY SUBMISSION FORM

The Mandatory Submission Form, signed by all authors, must accompany all submitted

manuscripts before they can be reviewed for publication.

Electronic submission: scan the signed form and submit as JPG or TIF file.

PERMISSIONS & WAIVERS

- Permission of author and publisher must be obtained for the direct use of material (text, photos, drawings) under copyright that does not belong to the author.
- Waivers must be obtained for photographs showing persons. When such waivers are not supplied, faces will be masked to prevent identification. For clinical studies the approval of the ethics committee must be presented.

PAGE CHARGE

The first 8 printed pages in an article are free of charge. For excess pages, the charge is €140 per printed page. The approximate number of characters on a printed page is approximately 6,800. Please also consider the number and size of illustrations.