



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José dos Campos
Instituto de Ciência e Tecnologia

MARINA AMARAL

**INFLUÊNCIA DE TRÊS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE
PARA CERÂMICAS A BASE DE ZIRCÔNIA NA
RESISTÊNCIA ADESIVA E NO COMPORTAMENTO À
FADIGA DO MATERIAL**

2014

MARINA AMARAL

**INFLUÊNCIA DE TRÊS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE PARA
CERÂMICAS A BASE DE ZIRCÔNIA NA RESISTÊNCIA ADESIVA E NO
COMPORTAMENTO À FADIGA DO MATERIAL**

Tese apresentada ao curso de Odontologia do Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista, Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA, Especialidade Prótese dentária.

Orientador: Prof. Adj. Dr. Luiz Felipe Valandro
Co-orientador: Prof. Ass. Dr. Paulo Francisco Cesar

São José dos Campos

2014

Apresentação gráfica e normalização de acordo com:
Alvarez S, Coelho DCAG, Couto RAO, Durante APM. Guia prático para
Normalização de Trabalhos Acadêmicos do ICT. Rev. São José dos Campos:
ICT/UNESP; 2013.

A13i Amaral, Marina

Influência de três tratamentos de superfície para cerâmicas a base de zircônia na resistência adesiva e no comportamento à fadiga do material / Marina Amaral. - São José dos Campos: [s.n.], 2014. 96 f.: il.

Tese (Doutorado em Odontologia Restauradora) – Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Felipe Valandro

1. Cerâmica. 2. Propriedades de superfície. 3. Fadiga. I. Valandro, Luiz Felipe. II. Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista. III. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. IV. UNESP – Univ Estadual Paulista. V. Título

tD15

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do
Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos – UNESP

AUTORIZAÇÃO

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

São José dos Campos, 05 de junho de 2014.

E-mail: marinamaral_85@yahoo.com.br

Assinatura: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Adj. Dr. Luiz Felipe Valandro (Orientador)

Faculdade de Odontologia

Universidade Federal de Santa Maria - UFSM

Prof. Tit. Dr. Marco Antonio Bottino

Instituto de Ciência e Tecnologia

UNESP - Univ Estadual Paulista

Campus de São José dos Campos

Prof^a. Dr^a. Renata Marques de Melo Marinho

Instituto de Ciência e Tecnologia

UNESP - Univ Estadual Paulista

Campus de São José dos Campos

Prof. Dr. Estevam Augusto Bonfante

Faculdade de Odontologia de Bauru

Universidade de São Paulo - USP

Prof. Adj. Dr. Nelson Renato França Alves da Silva

Faculdade de Odontologia

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

São José dos Campos, 05 de junho de 2014.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai, Olacir Amaral, e à minha mãe, Vera Lúcia Amaral, por todo o apoio que me deram durante o doutorado, com minha saída de casa, a mudança para São José dos Campos, e o ano passado na Alemanha. Sem esse apoio, eu não seria capaz, nem psicologicamente, nem fisicamente, de ter concluído minha pesquisa. Ficar longe de vocês foi muito difícil.

E às minhas irmãs, Renata, Eliana e Camila, pela amizade, pelas conversas, pelas ligações sem motivo e por toda a força dada durante estes 4 anos longe de casa e da família.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Campus de São José dos Campos, por ter me recebido ainda como aluna de mestrado sanduíche, e por ter me possibilitado seguir com o doutorado nesta instituição. Estendo o agradecimento ao programa de Pós Graduação em Odontologia Restauradora, na pessoal da Prof. Tit. Marcia Carneiro Valera, e à secretaria de Pós Graduação, em especial à Rose, ao Bruno e ao Ivan, por tornarem possível a realização deste doutorado.

Agradeço, ainda, pelo empenho de seus funcionários e servidores, em sempre estarem me ajudando, além da amizade de pessoas muito especiais, como o Fernando, a Lílian e o Marco Alfredo, a Eliane, a Juliana e ao Airton, que tornam os momentos de corredor muito mais animados.

À CAPES pela bolsa de mestrado sanduíche (PROCAD 171/2007), que me possibilitou o início em São José dos Campos, assim como pela bolsa no início do doutorado.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela base intelectual que me possibilitou executar o doutorado, além do auxílio contínuo do Prof. Dr. Aleir Antonio Fontana de Paris, do departamento de Engenharia Mecânica da UFSM.

À FAPESP, pela bolsa de doutorado (processo 2010/20077-0), possibilitando minha vida em São José dos Campos, e a execução deste trabalho, assim como a ida á congressos da área.

À CAPES pela bolsa concedida para execução do doutorado sanduíche no exterior (processo 8746-11-7).

Ao Prof. Dr. Luiz Felipe Valandro, pela confiança depositada em mim, a 7 anos atrás. Pela orientação durante a iniciação científica, mestrado e doutorado; e pela amizade.

Ao Prof. Tit. Dr. Marco Antonio Bottino, em primeiro lugar pela amizade, pela consideração, e pela confiança depositada, além de todo o apoio dado durante a execução deste trabalho e de trabalhos paralelos, possibilitando meu crescimento intelectual e pessoal.

Ao Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar, pela co-orientação deste trabalho, pela viabilização d doutorado sanduíche. Agradeço, mais uma vez, pela sua visita e de sua esposa, na Alemanha durante este período, que foram de grande importância pra mim e alegraram muito meu aniversário, passado longe de casa e da família.

Ao Dr. Ulrich Lohbauer, pela orientação do meu estágio na Alemanha, pelo aprimoramento deste trabalho, e pela abertura de diversas portas durante o ano de 2012. Agradeço também à sua equipe de laboratório, pela ajuda e orientação durante a execução dos trabalhos, pelas conversas na hora do café, além da amizade e dos momentos de descontração, Lisa, Grit, Martina, Gudrun, Renan, Andrea, Susane, e em especial, ao Herbert, por toda a atenção e carinho comigo durante o ano de 2012.

À Michele Manuet, por ter me recebido em sua casa no ano de 2012, e me permitido fazer um pouquinho parte da sua família.

Ao Prof. Estevão Kimpára e à Carol Bacci, pela amizade, confiança e pelos ótimos momentos que passamos juntos. Prezo muito a amizade de vocês, e tenho muito carinho por vocês.

Aos demais professores da UNESP, em especial à Renata Melo, pela paciência, amizade, e por todo o aprendizado disponibilizado, por me receberem e me ensinarem odontologia nesta instituição.

Aos meus colegas, Gabriel Kalil e Gabriela Freitas, por estarem ao meu lado nessa caminhada de pesquisa e descobertas (boas e ruins). Sem vocês, teria sido muito mais difícil!

Ao, o Pedro Corazza, a Mayra Cardoso, a Marília P. Rippe, a Lílíana G. May, a Susana S. Marocho, e ao Humberto L. de Castro, por terem sido minha família em algum momento; por terem me ajudado de forma indescritível e impagável; por terem feito parte da minha vida e tornado os dias mais felizes. Também à Priscila, à Vanessa e à Carolina Martinelli pela enorme amizade e carinho. Ter tido a oportunidade de ser colega de vocês fez grande diferença na minha vida.

Ao Marcos Vestalli e à Thais Cachuté Paradella, pelo apoio diário com as atividades de laboratório, pela amizade, pelo carinho, pela companhia para o café e pelas conversas descontraídas.

Aos meus colegas, Caroline Cotes, Alessandro Moura, Fernanda Campos, Natalia Ramos, Aline Lima, Sâmia Mota, Sarina Maciel e Ronaldo Luís, pela

amizade, companhia e ajuda nos mais diversos momentos. Estendo o agradecimento aos demais colegas de pós graduação, que sempre me ajudaram e foram amigos.

*“Gib jeden Tag die Chance, der
schönste deines Lebens zu werden.“*

*“Give every day the chance to become
the most beautiful day of your life.”*

Mark Twain

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 Adesão à zircônia	20
2.2 Propriedades mecânicas VS. alterações superficiais	29
2.3 Envelhecimento artificial e tempo de vida	35
3 PROPOSIÇÃO	43
4 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 Adesão	45
4.2 Resistência mecânica	53
4.3 Análise dos dados	60
5 RESULTADOS	62
5.1 Padrão de superfície	62
5.2 Mudança de fase	64
5.3 Adesão	66
5.4 Resistência mecânica e limite de fadiga	68
6 DISCUSSÃO	79
6.1 Adesão	79
6.2 Resistência mecânica e limite de fadiga	82
7 CONCLUSÃO	88
8 REFERENCIAS	89

Amaral M. Influência de três tratamentos de superfície para cerâmicas a base de zircônia na resistência adesiva e no comportamento à fadiga do material [tese]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2014.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de dois diferentes métodos de deposição de sílica na superfície de uma cerâmica a base de zircônia estabilizada por ítria na adesão a um cimento resinoso e no limite de fadiga do material. A hipótese testada é que ambos os tratamentos de superfície promoverão aumento da adesão entre zircônia e cimento resinoso, e de que a adição de uma camada de sílica reduzirá a resistência à flexão biaxial de discos Y-TZP, antes e após ciclagem mecânica; já o jateamento aumentará a resistência da cerâmica nas duas condições, seguindo o mesmo padrão para o limite de fadiga. Para o teste de adesão, 45 barras receberam um dos seguintes tratamentos de superfície ($n = 15$): controle: grupo controle, sem tratamento adicional após sinterização; silicatização: jateamento com partículas de SiO_2 30 μm (Rocatec Soft, 3M ESPE); glaze: aplicação de uma única camada de vidro amorfo (Glaze Vita Akzent – Vita Zanhfabrik) e condicionamento com HF por 1 min. As amostras foram cimentadas (cimentação resinosa) à secções de cerâmica de dissilicato de lítio e, após 2500 ciclos térmicos, o teste de resistência adesiva à tração foi executado. Para avaliação das propriedades mecânicas, corpos de prova em forma de disco da cerâmica VITA In-Ceram 2000 YZ cubes for InLab foram confeccionados de acordo com as normas do ensaio de flexão biaxial. Os tratamentos de superfície avaliados são: controle; silicatização; e Glaze/HF. Os corpos de prova foram submetidos a flexão biaxial antes e após ciclagem mecânica (2×10^6 ciclos, 100 N, biaxial, imersão em água 37 °C, 4 Hz). O método de escada foi utilizado para determinação do limite de fadiga dos corpos de prova, com 10^2 , 10^3 , 10^4 e 10^5 ciclos. A resistência adesiva foi maior para o grupo silicatização, seguido pelo grupo Glaze/HF e por ultimo o grupo controle, o qual não resistiu à ciclagem térmica. A ciclagem mecânica não exerceu influência sobre a resistência a flexão biaxial; já o tratamento de superfície alterou os valores: o grupo silicatização apresentou os maiores valores de resistência. Na análise de Weibull, o menor valor de m foi apresentado pelo grupo silicatização sem ciclagem, e o maior valor de m foi apresentado pelo grupo Glaze/HF ciclado. A análise pelo método de escada mostrou que os três tratamentos de superfície mostram uma queda no limite de fadiga com o aumento do número de ciclos, sendo que

o grupo silicatização manteve valores significativamente maiores de limite de fadiga em todas as etapas (número de ciclos aplicados). A silicatização promoveu maiores valores de adesão entre cimento resinoso e Y-TZP, assim como de resistência inicial e limites de fadiga maiores, em relação aos grupos controle e Glaze/HF.

Palavras-chave: Cerâmica. Propriedades de Superfície. Fadiga.

Amaral, M. Bond strength and fatigue behavior of Y-TZP ceramic after surface treatments [doctorate thesis]. São José dos Campos (SP): Institute of Sciences and Technology, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2014.

ABSTRACT

The aim of this study is to evaluate the effect of different silica deposition methods on the surface of a zirconia ceramic on the adhesion to a resin cement and on the fatigue limit of the materials. The tested hypothesis is that surface treatments enhance the adhesion of resin cement to zirconia, and that the application of a silica layer reduces the flexural strength of zirconia discs, before and after mechanical cycling, and that air abrasion enhance the strength in both situations, following this patter also to fatigue limits. For the adhesive test, 45 bars received the following surface treatments (n = 15): control: without surface treatment after sintering; air-abrasion: 30 µm SiO₂ particles (Rocated Soft, 3M ESPE); glaze: application of a thin layer of glaze (Glaze Vita Akzent – Vita Zanhfabrik), HF etching during 1 min plus silane. Samples were resin cemented to lithium disilicate slices, and after 2,500 cycles of thermocycling, the tensile test was performed. Disc-shaped specimens were used for the evaluation of mechanical properties. The same surface treatments were performed on the tensile side of the samples. Specimens were submitted to biaxial flexural strength before and after mechanical cycling (2 x 10⁶ cycles, 100 N, water immersion 37 °C, 4 Hz). Stair case method was used to determine the fatigue limit of samples at 10², 10³, 10⁴ and 10⁵ cycles. Adhesive strength was higher for air abraded group, compared to glaze group; control group did not survived thermocycling. Mechanical cycling had no effect on flexural strength. Air abrasion presented the highest values of flexural strength. Weibull analysis showed the highest m value for air abraded group without mechanical cycling, and the highest value was presented by glazed and mechanical cycled group. In stair case analysis, all groups presented a decrease in fatigue limit according to increase in number of cycles; air abraded group presented higher values in any number of cycles applied, compared to control and glazed groups. The best values of adhesion and fatigue limits were presented by air abrasion group, compared to the other two groups.

Keywords: Ceramics. Surface properties. Fatigue.

1 INTRODUÇÃO

Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, cerâmicas a base de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) se tornaram uma alternativa para a confecção de próteses fixas (Bona et al., 2003; Fairhurst et al., 1993; Karakoca, Yilmaz, 2009; Spohr et al., 2003). Inconvenientes estéticos relacionados às próteses metalocerâmicas, como coloração acinzentada da margem gengival e possível exposição do metal no caso de recessão gengival, impulsionaram o desenvolvimento de cerâmicas mais resistentes e de melhor estética.

A zircônia pode apresentar três diferentes grades cristalinas: exposta à temperatura ambiente, até 1170 °C, o material se encontra em fase monoclinica; acima desta temperatura, até 2370 °C, a estrutura encontrada é a tetragonal; e acima disso, até o ponto de fusão do material (2680°C), a fase encontrada é a cúbica (Qeblawi et al., 2010; Collins, 1993). Durante o resfriamento, na passagem da fase tetragonal para monoclinica ($t \rightarrow m$), existe um aumento de volume em torno de 4%. A fim de estabilizar a fase tetragonal em temperatura e pressão ambientes, óxidos - principalmente CaO, MgO, Y₂O₃ ou CeO₂ (Mair, Padipatvuthikul, 2010; Scherrer et al., 2011) - podem ser adicionados à composição do material (Kim et al., 2007; Karakoca, Yilmaz, 2009; Bona et al., 2003), controlando a indução de tensões pelo aumento de volume (Kim et al., 2007; Curtis et al., 2006; Ardlin, 2002).

A transformação de fase ($t \rightarrow m$) também se dá pela aplicação de algum tipo de tensão proveniente de alguns estímulos (desgaste, impacto, variação de temperatura, etc.) sobre o material, o que resulta em um mecanismo de aumento da tenacidade, pelo aumento em torno de 4% no volume, criando uma região de compressão ao redor do

defeito, impedindo a propagação de trincas (Chevalier, 2006; Chong et al., 2002).

Kobayashi et al. (1980) mostraram que as cerâmicas podem sofrer uma lenta transformação $t \rightarrow m$ superficial quando em ambiente úmido, seguida da formação de micro-trincas e perda de resistência. O aumento das tensões internas associado com a penetração da água entre os cristais acelera a transformação (Wiskott et al., 2007); a qual se inicia dentro de um grão (Deville et al., 2006), e então se propaga na superfície do material (Cattell et al., 2009). Esse processo pode levar ao crescimento lento de trincas, que antes eram de tamanho insignificante, e passam a possuir tamanhos críticos, que levam à fratura do material (Deville, Chevalier, 2003; Rauchs et al., 2001).

Além das propriedades mecânicas, o desempenho clínico de restaurações livres de metal está relacionado à sua adesão aos substratos envolvidos (cerâmica e estrutura dental) durante a restauração de elementos dentais (Guess et al., 2010). Para isso, o tratamento adequado deve ser realizado nas diferentes superfícies envolvidas.

Segundo Valandro et al. (2006), as cerâmicas podem ser classificadas, quanto a adesão, em: (1) ácido sensíveis – susceptíveis ao condicionamento ácido devido à presença de fase vítrea considerável em sua estrutura, a qual confere características estéticas favoráveis a este tipo de material, estas cerâmicas possuem alto potencial adesivo; e (2) ácido resistentes: a ausência, ou mínima quantidade de fase vítrea confere características mecânicas mais favoráveis a estas cerâmicas, porém este mesmo fato as torna resistentes ao condicionamento ácido, resultando em baixo potencial adesivo. Atualmente, novos materiais tem surgido no mercado, como compósitos reforçados por cerâmica, e uma nova classificação será necessária.

A fim de possibilitar um ganho de adesão para estas cerâmicas de maior resistência, algumas alternativas tem sido sugeridas para tratamento de superfície (Chevalier et al., 1999; Valandro et al.,

2005), como a silicatização (jateamento interno com partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica e posterior aplicação de silano associado a um agente cimentante resinoso e protocolo clínico adesivo), e o uso de materiais (adesivos, primers e cimentos) que contenham monômeros fosfatados, os quais apresentam união química a óxidos metálicos.

No caso da silicatização, a alta energia necessária para o jateamento, proveniente da aceleração das partículas em até 1.000 km/h (dependendo da configuração geométrica do jateador e de uma pressão mínima de jateamento de 2,8 bar) causa forte impacto na superfície cerâmica, podendo prejudicar suas propriedades mecânicas (Spohr et al., 2003; Chevalier et al., 1999; Ban et al., 2007) e induzir a formação de trincas na superfície da zircônia. Por outro lado, o jateamento da superfície da zircônia pode levar a aumento da resistência imediata do material por estimular a transformação $t \rightarrow m$ (Hjerppe et al., 2010). Além disso, o jateamento com partículas de sílica 30 μm parece não gerar dano nas propriedades de fadiga de cerâmicas Y-TZP (Scherrer et al., 2011). Portanto, os efeitos do jateamento sobre a cerâmica Y-TZP ainda aparecem de forma contraditória na literatura.

Nesse sentido, uma nova proposta de modificação da superfície de cerâmicas de Y-TZP, almejando melhor adesão, seria a aplicação de uma camada vítrea na superfície de cimentação (vitrificação), aumentando seu potencial adesivo através desta camada ácido sensível. Porém este material, quando sob tensão de tração, pode favorecer o início e propagação da trinca (Fairhurst et al., 1993; Vandelei, 2011), além de alterar a confiabilidade e o modo de falha da estrutura (Fairhurst et al., 1993). A redução da resistência biaxial de discos de Y-TZP foi atribuída à aplicação de uma camada de glaze (vidro amorfo), posicionada no lado de tração, por Hjerppe et al. (2010), justificado pelo fato de que a propagação de trincas se dá de forma mais facilitada em matriz vítrea (Subasi, Inan, 2012; Taskonak et al., 2008), principalmente em meio úmido. Com a melhora na adesão à Y-TZP, poderíamos

umentar suas indicações, para preparos não retentivos mecanicamente, por exemplo, visto que materiais monolíticos em Y-TZP tem sido desenvolvidos e indicados atualmente.

Devido à possibilidade de transformação de fase sob diferentes situações, a zircônia é chamada “metaestável”. Sendo as tensões superficiais consideradas uma das causas de transformação $t \rightarrow m$, os tratamentos de superfície que focam na melhoria da adesão do material à estrutura dental devem ser avaliados quanto ao dano causado em estruturas de Y-TZP. O aumento de volume gerado por esta transformação de fase cria uma superfície de tensão compressiva, que pode resultar na melhoria das propriedades mecânicas, mas também pode alterar a integridade do material e sua suscetibilidade à fadiga (Chevalier et al., 1999; Denry, Kelly, 2008).

No que diz respeito a ensaios mecânicos, testes monotônicos são amplamente utilizados para a caracterização de materiais e a influência de diversas variáveis nas propriedades mecânicas destes; porém muitos estudos observam que carga cíclica é o tipo mais comum de tensão que atua no ambiente bucal (Baran et al., 2001; Vanderlei, 2011). Os testes monotônicos consistem da aplicação única de uma carga crescente, até a fratura do corpo-de-prova. Desta forma, os materiais não falham através de dano cumulativo (fadiga), como o ocorrido quando os materiais estão em função. Por outro lado, nos testes de fadiga mecânica, além da aplicação cíclica de carga, ainda deve ser considerado o número de ciclos aplicados, tanto para envelhecimento quanto para fadiga completa do material (Luthardt et al., 2002).

Um tipo de teste baseado na aplicação de carga cíclica é o estabelecimento do “limite de fadiga” através do método de escada (Luthardt et al., 2002), onde um número de ciclos é pré-determinado para a aplicação de uma carga inicial, se o corpo-de-prova sobreviver aos ciclos, outra amostra é submetida à aplicação do mesmo número de ciclos, porém sob aplicação de uma carga maior; contrariamente, se o

primeiro corpo-de-prova falhar antes do término dos ciclos, outro espécime é submetido à ciclagem sob carga menor.

Dentro desse contexto, este estudo se propõe avaliar o efeito de três tratamentos de superfície no comportamento adesivo e mecânico de uma cerâmica Y-TZP.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Denry e Kelly (2008) e Kelly e Denry (2008) apresentaram de forma clara as características da zircônia como material para aplicação dental. O primeiro artigo atribui às suas excelentes propriedades mecânicas a posição de “única” entre as cerâmicas a base de óxidos. A adição de óxidos estabilizantes à zircônia pura permite a manutenção da estrutura tetragonal à temperatura ambiente, controlando a transformação $t \rightarrow m$ induzida por stress, o que impede de forma eficiente a propagação de trincas e eleva a tenacidade à fratura do material.

O segundo, Kelly e Denry (2008), coloca duas linhas nas quais os estudos devem focar, a fim de aumentar a confiabilidade estrutural das cerâmicas a base de zircônia: o controle de inclusão de falhas, e a tolerância do material a elas. Quando submetidas à fadiga cíclica, o tempo de vida das cerâmicas é menor quando comparados à força estática equivalente. As taxas de crescimento de trinca sob carga cíclica podem ser até 7 vezes maiores comparadas ao crescimento de trinca por ação química (água), onde a intensidade de tensão na extremidade da trinca é equivalente nos dois casos. Os autores concluem que as previsões para tempo de vida podem ser sensíveis ao tamanho do defeito inicial e às tensões quando em função (*in-service stresses*).

Guazzato et al. (2004) concluíram que, cerâmicas a base de zircônia estabilizada por ítrio são mais resistentes e mais tenazes que cerâmicas vítreas convencionais, e que estas melhores propriedades podem levar à influência positiva no desempenho clínico de restaurações totalmente cerâmicas. O padrão de trinca se mostra transgranular para grãos de zircônia, enquanto, para grãos de alumina, é intergranular. As investigações através de microscopia e difração de raios X mostraram a

enorme importância da transformação sofrida pelos cristais de zircônia ($t \rightarrow m$) no aumento de resistência e no mecanismo de aumento da tenacidade destas cerâmicas.

2.1 Adesão à zircônia

A adesão entre cerâmicas com alto conteúdo vítreo e cimentos resinosos utilizando-se ácido fosfórico e agente de união silano parece estar bem estabelecida, porém conforme a quantidade de cristais aumenta e a porção vítrea da cerâmica diminui, menos eficiente é a adesão. Bottino et al. (2005) testaram a adesão entre cimento resinoso e uma cerâmica cristalina a base de alumina infiltrada por vidro, reforçada por zircônia (In-Ceram Zirconia for CEREC in Lab, Vita Zahnfabrik), e encontraram, através do teste de resistência adesiva à micro-tração, resultados maiores de adesão quando a cerâmica foi jateada com partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) revestido por sílica, nas granulações 110 ou 30 μm , comparados aos resultados de adesão encontrados quando a cerâmica foi apenas jateada com Al_2O_3 , mostrando que a presença de sílica foi fundamental para aumento da adesão. A camada de sílica depositada na superfície da cerâmica pelo jateamento interage quimicamente com o agente silano, que por sua vez possibilita a formação de ligações siloxanas com a matriz orgânica dos cimentos resinosos, gerando uma união química, além da retenção micro mecânica gerada pelo embricamento do cimento com a superfície jateada.

Um trabalho semelhante (Valandro et al., 2005) avaliou a influência da deposição de sílica e do tipo de cerâmica na união destas ao cimento resinoso. Foi utilizada uma cerâmica cristalina a base de alumina infiltrada por vidro, reforçada por zircônia (In-Ceram Zirconia) e uma cerâmica puramente cristalina a base de alumina (Procera AllCeram), que

foram tratadas com jateamento de Al_2O_3 e silano, ou Al_2O_3 modificado por sílica e silano. Blocos de resina composta foram cimentados na superfície tratada com cimento resinoso contendo monômeros fosfatados (Panavia F) e o teste de micro tração foi executado para mensuração da resistência adesiva dos sistemas. O jateamento executado com Al_2O_3 modificado por sílica promoveu maiores resultados de resistência adesiva, assim como a cerâmica que possuía infiltração por vidro (In-Ceram Zirconia). Um trabalho muito semelhante (Valandro et al., 2006) incluiu uma cerâmica a base de alumina infiltrada por vidro (In-Ceram Alumina) na avaliação de resistência adesiva após jateamento com Al_2O_3 ou Al_2O_3 modificado por sílica, e os resultados para Al_2O_3 modificado por sílica também foram superiores neste caso, assim como para as duas cerâmicas infiltradas por vidro (In-Ceram Zirconia e In-Ceram Alumina). Esses fatos sugerem fortemente que a presença de óxido de silício, depositado na superfície por jateamento e/ou na composição do material, deve ser considerada quando uma adesão eficiente entre cerâmica e cimento resinoso for desejada.

Dentro deste mesmo assunto (presença de sílica na superfície da zircônia), Nishigawa et al. (2008) avaliaram o efeito da limpeza sônica da superfície cerâmica Y-TZP (Lava, 3M ESPE) após jateamento com partículas de óxido de silício (Rocatec Plus, 3M ESPE) na resistência adesiva a um cimento resinoso (Panavia F 2.0, Kuraray). Foram testados diferentes protocolos de jateamento, variando-se a pressão utilizada, a distância de jateamento, e o tempo. Após jateamento, as amostras foram submetidas a banho sônico, exceto o grupo controle (amostras jateadas, não submetidas a banho sônico). A resistência ao cisalhamento do grupo revestido por sílica, sem limpeza, foi significativamente superior aos outros grupos, mas não houve influência da variação dos protocolos de jateamento. A análise em EDS revelou que a limpeza ultra-sônica diminuiu o teor de sílica sobre a superfície tratada. Portanto, mais uma vez, os resultados mostraram que é necessário haver

presença de sílica na superfície da zircônia, para que valores mais altos de adesão sejam alcançados.

Diante da dificuldade em se estabelecer uma união confiável à zircônia, mesmo após jateamento com partículas contendo sílica, e sendo esta a limitação para a confecção de restaurações adesivas em zircônia, Aboushelib et al. (2011) avaliaram a resistência de união entre a zircônia (Procera Zircônia, NobelBiocare) e um cimento resinoso assim como sua durabilidade de união. Esse estudo utilizou uma técnica de condicionamento por infiltração seletiva (SIE) a fim de tornar a superfície densa e sem retenções da zircônia em uma superfície porosa capaz de se unir a adesivos resinosos. Nessa técnica, a superfície é coberta por uma camada de vidro, o conjunto é aquecido acima do ponto de transição vítrea (750 °C), onde o vidro fundido começa a difundir na região do limite dos grãos. Após a remoção deste material, a superfície fica porosa e permite o embricamento micro mecânico com adesivos e cimentos resinosos. Discos de zircônia (19.4 mm x 3 mm) foram confeccionados e divididos em três grupos (n = 12) de acordo com o tratamento de superfície: (1) sem tratamento; (2) abrasão com partículas óxido de alumínio 50 µm (2 bar de pressão, 10 mm de distância, durante 15 s); (3) a superfície da cerâmica foi recoberta com vidro de baixa fusão. Após, os espécimes condicionados com ácido fluorídrico 5%, e cimentados a discos da resina composta (Filtek Z 250, 3M ESPE) com o sistema Panavia F 2.0. A resistência de união foi avaliada através do teste de micro tração (MTBS), que foi realizado depois de cada um dos seguintes protocolos de envelhecimento: termociclagem (10.000 ciclos entre 5 e 55 °C), 4 semanas, 26 semanas, 52 semanas e finalmente 104 semanas de armazenamento de água (37 °C). Foram encontradas diferenças significativas nos valores de micro tração entre os três grupos de estudo e em cada um dos intervalos de envelhecimento ($p < 0,001$). Após dois anos de envelhecimento artificial, todas as amostras do grupo controle sofreram falha espontânea, enquanto que houve uma redução

significativa na resistência de união do grupo jateado com partículas de óxido de alumínio (21,3 MPa). A resistência de união do grupo tratado com recobrimento de vidro foi relativamente estável (44,1 MPa), após a conclusão do envelhecimento. Dentro das limitações deste estudo, as retenções micro mecânicas e a presença de sílica são pré-requisitos para o estabelecimento de uma união forte e durável para materiais a base de zircônia.

Aboushelib et al. (2008) avaliaram a resistência de união entre cimento resinoso (Panavia F 2.0) e uma cerâmica a base de Zircônia (Procera Zircônia, NobelBiocare) em função de um condicionamento por infiltração seletiva associado a diferentes tipos de primers. Para isso, os autores utilizaram discos de zircônia (19,5 mm x 3 mm) em duas condições experimentais: (1) controle – apenas sinterizados; (2) superfície da cerâmica recoberta com vidro de baixa fusão, sinterização (750 °C), condicionamento com ácido fluorídrico 5% por 15 min. As amostras foram cobertas com um dos cinco primers experimentais, compostos por etanol (95%) e água deionizada (5%), onde foram misturados, após 24 h, 1% de 5 diferentes monômeros de silano. Após, discos de resina (Tetric Ivo Ceram, Ivoclar Vivadent) foram cimentados na superfície cerâmica tratada utilizando cimento resinoso contendo MDP (Panavia F 2,0), e após 24 h, o conjunto foi submetido ao corte para ensaio de resistência adesiva à micro tração. A combinação entre condicionamento por infiltração seletiva de vidro, condicionamento ácido e primers experimentais promoveu aumento significativo nos resultados de resistência de união, em comparação aos grupos controle com aplicação dos mesmos primers. Análises em MEV revelaram que os tratamentos de cobertura com vidro / condicionamento ácido apresentaram nano-retenções na superfície onde o primer experimental para zircônia pode penetrar, explicando os maiores valores de resistência de união, e salientando a importância da morfologia superficial, além da união química promovida nessa interface.

Kitayama et al. (2009) avaliaram aplicação de uma camada de 100 µm de cerâmica a base de silício na resistência a tração de uma zircônia unida a cimento resinoso. Discos de zircônia (Cercon Base, Degudent) tiveram suas superfícies tratadas com: (1) jateamento com óxido de alumínio 70 µm (pressão de 0,5 Mpa, durante 5 s, distância de 10 mm); (2) jateamento + aplicação de uma camada de cerâmica a base de sílica (Cercon Ceram Kiss, Degudent) + sinterização; (3) esse grupo foi composto por discos de cerâmica à base de silício (cerâmica à base de sílica (GN -1 Ceramic Block) + jateamento. As superfícies foram unidas a dois cimentos resinosos: Panavia F (Kuraray) e Superbond C & B (Sun Medical) e o conjunto foi testado quanto à resistência à tração da interface formada. O silano promoveu aumento de resistência adesiva para os dois cimentos testados. Quando o cimento Panavia F foi utilizado, os maiores valores de resistência adesiva foram apresentados após os tratamentos de superfície (2) e (3), enquanto que para o cimento Superbond C & B, os maiores valores foram atingidos com o tratamento de superfície (1). Os autores concluíram que a aplicação de uma camada de cerâmica vítrea na superfície da zircônia parece promover melhores resultados de adesão.

Com a intenção de criar uma união micro mecânica e química mais favorável entre zircônia e cimento resinoso, Ntala et al. (2010) desenvolveram 4 diferentes glazes tentando melhorar a adesão da cerâmica zircônia a um cimento resinoso. As amostras (16 mm x 1 mm) de Y-TZP (ZS-Blanks, Kavo) foram confeccionadas e jateadas com partículas de óxido de alumínio 50 µm (durante 13 s, a 10 mm de distância). Os espécimes foram divididos em 5 grupos de acordo com o tratamento de superfície: (1) Controle jateado; (2) Hidroxiapatita (10%) + glaze P25 (90%) + ácido fosfórico 37% (60 s); (3) IPS Empress 2 glass-ceramic (20%) + IPS e-max Ceram glaze (80%) + ácido fluorídrico 5% (120 s); (4) IPS Empress 2 glass (20%) + IPS e-max Ceram glaze (80%); (5) IPS Empress 2 glass (30%) + IPS e.max Ceram glaze (70%). A

espessura do glaze foi verificada com auxílio de um micrômetro. Após a sinterização, foi aplicada uma camada de Monobond-S (Ivoclar-Vivadent) e realizada a cimentação utilizando cimento resinoso (Variolink II, Ivoclar-Vivadent) de acordo com as instruções do fabricante. Após armazenagem em água por 7 dias, as amostras foram testadas através do teste de cisalhamento. Fibras de dissilicato de lítio foram encontradas (MEV) nos grupos 3, 4 e 5, e fibras de menor escala foram observadas penetrando o glaze após um ciclo de queima da porcelana, nos grupos 4 e 5. Os autores concluíram que a aplicação de um novo material, contendo cerâmica vítrea associada a um glaze, com maior parte em dissilicato de lítio, pode ser um passo importante no avanço da pesquisa para melhora da adesão entre zircônia e cimento resinoso.

Em um trabalho semelhante ao anterior, Cattell et al. (2009) pesquisaram o desenvolvimento de um “*overglaze*” para aplicação na superfície de cerâmicas a base de zircônia, que poderia ser condicionado e favorecer o processo adesivo, além de aumentar a resistência a flexão do substrato cerâmico. Os materiais experimentais foram desenvolvidos a partir de pós comerciais (P25 e P54, Pemco) em diferentes proporções: (P25 90% + P54 10%), (P54 90% + P25 10%), e (P25 90% + 10% de um vidro experimental). Cilindros de resina composta (Marathon v, Dent-Mat) foram construídos sobre as superfícies experimentais após jateamento ou condicionamento com ácido fluorídrico 9,5%, e a união destes materiais foi testada através de cisalhamento. Além disso, amostras em forma de disco, jateadas ou com cobertura (P25 90% + 10% de um vidro experimental), foram testadas em flexão biaxial para determinar a resistência do material após estas alterações. Para a resistência de união, o grupo que recebeu aplicação de (P25 90% + 10% de um vidro experimental) apresentou maiores valores de resistência adesiva; e também apresentou resistência estatisticamente superior ao grupo jateado.

O presente estudo segue a linha de proposta de tratamento de superfície sugerido por Vanderlei (2011), onde a autora avaliou 6 tratamentos de superfície de uma cerâmica a base de zircônia (VITA In-Ceram 2000 YZ cubes for inLab, VITA Zahnfabrik) na resistência ao cisalhamento, quando unida a cimento resinoso dual. Os autores executaram os seguintes tratamentos de superfície: 1) controle – sem tratamento; 2) silicatização - jateamento com Al_2O_3 30 μm modificado por sílica (4 s, 2,5 bar); 3) Aplicação de glaze spray (Glaze Spray VITA Akzent, VITA Zahnfabrik) + ácido fluorídrico (HF); 4) Aplicação de glaze spray + silicatização; 5) Aplicação de glaze (Glaze VITA Akzent, VITA Zahnfabrik) + ácido fluorídrico (HF); e 6) Aplicação de glaze + silicatização. Para resistência adesiva, os grupos 5 e 3 apresentaram os maiores valores de resistência adesiva, os grupos 4 e 6 apresentaram valores intermediários; o grupo controle apresentou os piores resultados; sendo que os valores diminuíram de forma semelhante para todos os grupos após ciclagem térmica. Ou seja, a aplicação de uma camada contendo sílica, seguida do condicionamento com HF, padrão para cerâmicas com conteúdo vítreo, apresentaram os melhores resultados para adesão. A autora ainda avaliou o desajuste marginal em função dos tratamentos propostos, e observou que os grupos 1 e 2 apresentaram em média 55 μm de desadaptação marginal, contra 110,5 μm para os demais grupos, estando estes valores dentro de uma faixa de valores clinicamente aceitáveis. Neste estudo não foi testado o efeito destes tratamentos de superfície sobre as propriedades mecânicas da cerâmica.

Aboushelib et al. (2007) testaram uma técnica que utiliza a infiltração de vidro de baixa fusão, como descrito anteriormente, para o tratamento superficial de Y-TZP que almeja torná-la mais suscetível a adesão: “maturação termo-induzida seguida por condicionamento por infiltração seletiva” (HIM/SIE). Essa proposta consiste no tratamento térmico da zircônia, onde os limites dos grão são submetidos a estresse pela aplicação de dois ciclos térmicos curtos, com energia abaixo da

necessária para permitir o crescimento ou transformação dos grãos. Os limites dos grãos passam a ser pré-estressados, o que os torna mais facilmente infiltráveis por outros materiais. Inicialmente, discos de zircônia Cercon, (DeguDent hanau) foram jateados com óxido de alumínio 110 µm. O grupo 1 recebeu HIM/SIE e o cimento Panavia F (Kuraray) foi utilizado, enquanto nos outros grupos, os cimentos Panavia F, RelyX ARC (3M ESPE) e Bistec II DC (J Morita) foram utilizados (grupos 2, 3 e 4, respectivamente) para a cimentação de discos de resina composta Filtec Z250 (3M ESPE). O teste de micro tração foi utilizado para medir a resistência adesiva do conjunto nos tempos: imediatamente, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas e 1 mês após a cimentação. A armazenagem foi realizada em água destilada a 37 °C. Dos valores de resistência adesiva imediata, o mais alto foi encontrado para o grupo que recebeu HIM/SIE e cimento Panavia F; os grupos que receberam apenas jateamento apresentaram valores semelhantes e inferiores de resistência adesiva. O grupo que recebeu HIM/SIE + Panavia F também foi o único a não ser afetado pela armazenagem. Observações executadas em microscópio eletrônico de varredura mostraram que o cimento resinoso foi capaz de infiltrar na rede tridimensional criada pelo HIM/SIE e de se ligar com a cerâmica abaixo, enquanto que o jateamento não foi efetivo em criar aspecto superficial adequado para retenção. E de acordo com uma avaliação das propriedades mecânicas (resistência a flexão de 4 pontos) feita pelos autores após os tratamentos de superfície sugeridos, estas foram comparáveis entre a cerâmica tratada com HIM/SIE e a cerâmica jateada, o que reflete a integridade do material, indicando que a infiltração seletiva é puramente superficial e limitada a uma profundidade mínima.

Ainda associando adesão e avaliação das propriedades mecânicas em um mesmo estudo, Qeblawi et al. (2010) testaram o efeito do tratamento de superfície na adesão entre zircônia e cimento resinoso e na resistência a flexão do material. Para o teste de resistência a flexão de 3 pontos, barras de zircônia (IPS e.max ZirCAD B40 Blocks; Ivoclar

Vivadent) foram confeccionadas e receberam 1) nenhum tratamento de superfície, 2) jateamento com Al_2O_3 50 μm , a 3 bar de pressão, a 10 mm de distancia, 3) jateamento com Al_2O_3 30 μm modificado por sílica, a 3 bar de pressão, e 4) desgaste com broca diamantada granulação 30 μm , e o teste de flexão foi aplicado. Para o teste de adesão (resistência ao cisalhamento), cilindros de zircônia receberam um dos tratamentos citados acima, e adicionalmente 1) nenhum tratamento, 2) condicionamento com ácido fluorídrico 4,5% + silanização, 3) apenas silanização, e 4) aplicação de zircônia primer; e foram cimentados em dentina humana com um cimento auto adesivo (Multilink Automix, Ivoclar Vivadent). Quanto à resistência à flexão, o grupo controle e o que recebeu jateamento com partículas de 30 μm apresentaram resultados semelhantes e inferiores aos resultados de resistência apresentados pelos grupos que receberam desgaste ou jateamento com partículas de 50 μm (resultados também semelhantes estatisticamente). Quanto a adesão, tanto os tratamentos mecânicos da superfície, quanto os químicos, aumentaram os valores de resistência adesiva quando comparados aos controles (sem nenhum tratamento). O resultado do teste de resistência adesiva foi o seguinte (em ordem decrescente): jateamento com Al_2O_3 modificado por sílica + silano > desgaste com broca diamantada + zircônia primer > jateamento com Al_2O_3 + silanização > zircônia primer > jateamento com Al_2O_3 zircônia primer. Também foi executado envelhecimento artificial (armazenagem em água 37°C por 90 dias), que resultou em diminuição dos valores de resistência adesiva para os grupos que receberam jateamento com Al_2O_3 modificado por sílica + silano e zircônia primer. O que importa salientar deste estudo, é que duas das alterações superficiais tiveram a capacidade de aumentar a resistência a flexão imediata do material, e que a combinação de tratamentos mecânicos e químicos para a superfície da zircônia foram essenciais para a obtenção de uma adesão durável entre zircônia - cimento resinoso - dentina

2.2 Propriedades mecânicas vs. alterações superficiais

Queimas repetidas da infra-estrutura de zircônia, referentes ao ciclo de queima de uma cerâmica feldspática, não afetaram os valores de resistência biaxial de discos de zircônia, em uma pesquisa executada por Hjerpe et al. (2010). Porém, a aplicação de uma fina camada de glaze ou cerâmica feldspática, quando voltadas para o lado de tração do corpo-de-prova, diminuiu a resistência a flexão biaxial dos discos. Durante a sinterização do glaze e da cerâmica feldspática, estes passam por estado líquido visco-elástico, que pode penetrar nas falhas e micro trincas da superfície da Y-TZP. Visto que a taxa de resfriamento dos materiais envolvidos é diferente, há acúmulo de tensão nessas regiões de infiltração, resultando em aumento da probabilidade de ocorrência de fratura, iniciada nestes pontos, durante aplicação de carga. Quantidades relativas de fase monoclinica foram encontradas apenas em corpos de prova que receberam aplicação de glaze ou cerâmica feldspática, porém estas não foram suficientes para afetar as propriedades mecânicas da zircônia.

Curtis et al. (2006) testaram o efeito do jateamento da superfície da cerâmica Y-TZP com diferentes tamanhos de partícula de alumina (25, 50 e 110 μm), e não encontraram diferença nos valores de flexão biaxial, porém um aumento no módulo de Weibull foi observado, em comparação com o grupo controle – sem alteração superficial após sinterização. Além disso, quanto maior a partícula de alumina, menor a rugosidade superficial resultante após jateamento. Os autores concluíram que a combinação da diminuição da rugosidade superficial com a camada de tensão de compressão formada pelo jateamento aumentaram a confiabilidade da resistência a flexão biaxial dos discos de zircônia, em comparação com o grupo controle.

Karakoca e Yilmaz (2009) investigaram a alteração causada pelo jateamento (partículas de Al_2O_3 110 μm , 15 s, 4 bar, distancia de 30 mm) e pelo desgaste (broca diamantada de granulação 100 μm , dry, 20.000 rpm) de três marcas comerciais de zircônia, medindo a rugosidade superficial, a mudança de fase dos cristais e a resistência à flexão biaxial do material após os tratamentos citados. O jateamento apresentou os maiores valores de rugosidade (R_a), em relação ao controle e ao grupo que sofreu desgaste por broca diamantada, para as cerâmicas Cercon e DentaCad, porém diminuiu para a cerâmica Zircozahn, provavelmente por promover uma superfície mais regular. A quantidade de fase monoclinica para os grupos jateados também foi a maior, em todos os casos. Quanto à resistência a flexão biaxial, o jateamento promoveu valores mais elevados, e o desgaste levou à diminuição da resistência. Apesar de elevar os valores de resistência, o jateamento diminuiu o valor do módulo de Weibull (m), o que, segundo os autores, pode-se supor que, sob condições clínicas, os defeitos causados pelo impacto do jateamento podem agir como intensificadores de tensões, diminuindo a resistência do material ao longo do tempo.

Os efeitos do desgaste e do jateamento na resistência à flexão na cerâmica Y-TZP são discutidos por Kosmac et al. (2000), quanto à atuação dos defeitos criados na superfície: estes podem gerar uma camada de compressão, que levaria a um aumento na resistência do material, ou, em função da profundidade e formato, pontos de concentração de tensão que levariam a diminuição na resistência do material. Os autores utilizaram amostras usinadas a partir de duas cerâmicas Y-TZP de composição semelhante, porém com grãos de tamanho diferente, e uma contendo pequena quantidade de alumina. Após sinterizadas, as amostras foram submetidas à abrasão com broca diamantada de granulação 150 μm e 50 μm , com ou sem refrigeração, ou ao jateamento com partículas de alumina 110 μm a uma distância de 30 mm, durante 15 s, a 4 bar de pressão. Além da resistência, mensurada

através do teste de flexão biaxial, e a tenacidade do material, através de indentação (aplicação de 200 N de carga), os autores ainda avaliaram a estabilidade do material, através de extração em ácido acético 4%, ou amônia, durante 16 h, e posterior aplicação de teste de flexão biaxial. Os resultados revelaram que o desgaste com broca diminuiu a resistência à flexão, em ambas as granulações, em comparação com o controle (sem tratamento de superfície), enquanto que o jateamento promoveu aumento da resistência; porém ambos os tratamentos aplicados levaram à diminuição do módulo de Weibull. O desgaste com broca de menor granulação promoveu maior resistência do material. A maior quantidade de fase monoclinica foi encontrada após jateamento, enquanto quantidades inexpressivas de fase monoclinica foram encontradas após desgaste; podendo ser um resultado causado pelo aquecimento gerado durante o desgaste com broca, que excederia a temperatura de transformação cristalina, e causaria uma transformação a reversa ($m \rightarrow t$). Apesar de não ter sido realizada uma mensuração da massa perdida, grande porcentagem de fase monoclinica foi encontrada nos 3 tipos de zircônia, após extração com os dois meios utilizados. A zircônia que continha pequena quantidade de alumina exibiu estabilidade superior em ambiente ácido (ácido acético), e menor, ou nenhuma transformação dos grãos de $t \rightarrow m$ após os tratamentos de superfície, exceto para o jateamento. Devido a estes últimos resultados citados, a presença de alumina na composição da Y-TZP parece ser efetiva em controlar a transformação desta cerâmica em meio ácido.

Em um artigo muito semelhante, Kosmac et al. (1999) avaliaram a resistência à flexão biaxial e a confiabilidade de amostras de duas cerâmicas a base de Y-TZP (grãos pequenos – 0,31 μm - e de tamanho padrão – 0,44 μm) após 1) nenhum tratamento; 2) desgaste a seco (broca diamantada de granulação 150 μm , 30 s); 3) desgaste sob refrigeração; 4) jateamento (Al_2O_3 110 μm , 4 bar); 5) desgaste a seco + jateamento; e 6) jateamento + desgaste a seco. Nos resultados obtidos,

os autores puderam observar que, após sinterizadas, as amostras apresentaram microestrutura densa e uniforme. A maior porcentagem de fase monoclinica foi encontrada para as amostras jateadas, e as desgastadas seguidas de jateamento. Quando o desgaste foi executado após jateamento, a quantidade de fase monoclinica foi menor em comparação ao grupo apenas jateado. O tamanho do grão dos materiais não interferiu na resistência à flexão, apenas quando as cerâmicas foram desgastadas com broca, então a resistência foi afetada para a cerâmica de grão pequeno. O fator refrigeração durante desgaste com broca não alterou os valores de resistência. O jateamento apresentou os maiores valores de resistência à flexão, porém o maior módulo de Weibull foi atribuído ao grupo controle, assim como descrito no artigo anterior.

Em uma tentativa de diminuir os efeitos deletérios causados pelas alterações superficiais da zircônia após sinterização, Aboushelib, Wang (2010) testaram a aplicação de 3 protocolos para restauração das superfícies (1- polimento com ponta diamantada de óxido de alumínio de granulação 2 mm, associada a pasta diamantada de polimento de granulação 0,5 μm ; 2- aplicação de uma fina camada de glaze; e 3- aplicação de sistema adesivo contendo monômeros fosfatados) na resistência à flexão de 4 pontos de barras de zircônia (Procera Zirconia, Nobel Biocare) submetidas à jateamento (Al_2O_3 110 μm , 10 mm de distância, 2 bar de pressão) ou desgaste por broca diamantada (granulação 100 μm , durante 10 s, sob carga de 2 N). Como controle, foram utilizadas barras de zircônia sinterizadas e polidas apenas. Como resultados, tanto o jateamento quando o desgaste com broca apresentaram diminuição nos valores de resistência à flexão (50% em média). O polimento foi o procedimento de restauração superficial que mais recuperou (72%) a resistência, em relação ao controle, para as amostras que sofreram desgaste com broca diamantada, já para as amostras jateadas, a aplicação de sistema adesivo foi mais efetivo (42% de recuperação da resistência). Os autores atribuíram a diminuição na

resistência à flexão após as alterações superficiais à criação de trincas agudas que agiram como locais de crescimento de trincas radiais durante a aplicação de carga. A recuperação de resistência proporcionada pelo adesivo após o jateamento foi atribuída a sua capacidade de selar e modificar os defeitos de superfície, e provavelmente devido à contração de polimerização, que poderia ter criado forças compressivas nas extremidades da trinca.

Afirmando que tenacidade e resistência inicial de cerâmicas de uso odontológico não são fatores que determinam a sobrevivência de peças protéticas em longo prazo, Taskonak et al. (2008) testaram a hipótese de que a resistência à flexão e falhas de tamanho crítico seriam afetadas pelo meio onde o teste seria realizado e a taxa de tensão aplicada, porém sem variação da tenacidade de fratura dos materiais. Os autores avaliaram uma cerâmica vítrea de cobertura (Vitadur Alpha; VITA Zahnfabrik) e uma cerâmica de alumina infiltrada por vidro, reforçada por zircônia, de infra-estrutura (In-Ceram® Zirconia; VITA Zahnfabrik) a fim de poder prever o comportamento do sistema. As amostras foram fraturadas em água deionizada à 37 °C nas taxas de tensão de 0.1 a 100 MPa/s para a cerâmica de cobertura, e de 0.01 a 10 MPa/s para a cerâmica de infra-estrutura. Um grupo também foi testado em ambiente inerte (óleo) com taxa de tensão de 100 MPa/s para a cerâmica de cobertura e 1000 MPa/s para a cerâmica de infra-estrutura. A análise fractográfica foi utilizada para mensuração da tenacidade à fratura. Como resultado, os autores encontraram que as amostras testadas em ambiente inerte apresentaram maior resistência à fratura e para a cerâmica de cobertura, falhas críticas de tamanho menor. Quanto à taxa de tensão aplicada, as amostras testadas a taxas mais rápidas apresentaram maior resistência, porém a tenacidade à fratura não foi afetada. Longos prazos, ou cargas baixas aplicadas de forma repetitiva podem causar o crescimento de trincas de tamanho subcrítico, pré-existent, até a ocorrência de fratura; enfatizando que, para testes *in-*

vitro, a dependência da resistência à taxa de tensão aplicada está relacionada ao crescimento subcrítico de trincas. Os autores concluíram que a resistência à flexão, o tamanho considerado crítico para falhas, e os padrões de fratura dos materiais testados sofre pela ação do meio em que o teste foi conduzido, e a taxa de tensão aplicada, porém a tenacidade à fratura é uma propriedade característica de cada material, independentemente dos fatores avaliados no estudo.

A fim de avaliar o aumento de superfície disponível para adesão em cerâmicas a base de zircônia, Subasi e Inan (2012) avaliaram a rugosidade (Ra) e as características superficiais (através de MEV e AFM) de três tratamentos de superfície em uma cerâmica Y-TZP (VITA In-Ceram 2000 YZ for inLab, VITA Zahnfabrik). Como tratamento de superfície, os autores testaram 1) controle (sem tratamento de superfície); 2) aplicação de laser Er:YAG (400 mJ, 10 Hz, 4W, MPS 100 μm); 3) jateamento com Al_2O_3 30 μm modificado por sílica (10 mm de distância, durante 15 s, a 3 bar de pressão); e 4) jateamento com Al_2O_3 110 μm (10 mm de distância, durante 15 s, a 3 bar de pressão). Quanto à rugosidade, todos os tratamentos de superfície apresentaram rugosidade estatisticamente superior à rugosidade apresentada pelo grupo controle, sendo o jateamento com partículas de 110 μm o grupo com resultados estatisticamente mais elevados. A microscopia de força atômica revelou superfícies semelhantes para o grupo controle e o grupo tratado com aplicação de laser, sendo que o último apresentava alguns pico e vales isolados; já ambos os jateamentos proporcionaram superfícies mais heterogêneas e irregulares. A observação por microscopia eletrônica de varredura foi bem semelhante à anterior, destacando apenas as micro retenções observadas nas superfícies que receberam jateamento. Os autores concluem que, para fins de cimentação, qualquer um dos tratamentos de superfície avaliados pode ser usado para tornar a superfície da zircônia mais rugosa, porém o jateamento com Al_2O_3 110 μm se mostrou o tratamento mais efetivo.

Luthardt et al. (2002) também avaliaram o efeito das alterações de superfície na resistência, confiabilidade e rugosidade superficial de discos de zircônia (Metoxit AG); porém as alterações causadas por diferentes parâmetros de usinagem dos blocos em CAD/CAM em uma superfície simulando a superfície de cimentação de peças protéticas. Os autores também levantaram a hipótese de dependência entre rugosidade e resistência. Foram variadas as velocidades longitudinal e transversal, em três níveis (100, 75 e 50 mm x mm⁻¹) e a profundidade de usinagem, também em três níveis (0,1; 0,06 e 0,02 mm), além do grupo controle, superfície polida, formando 10 grupos. A usinagem aumentou a rugosidade de superfície em relação às amostras polidas, e houve diminuição da resistência à flexão biaxial quando comparados grupos usinados e grupo controle. Os parâmetros de Weibull (m e σ_0) apresentaram diminuição após a usinagem, em relação ao grupo controle, ao contrario da dureza Vickers, que não apresentou variação significativa entre grupos usinados e controle. Os autores concluíram que a usinagem de blocos de Y-TZP em CAD/CAM deve ser otimizada.

2.3 Envelhecimento artificial e tempo de vida

Para avaliar a influência do acabamento de superfície da zircônia, e da tensão residual acumulada por este, na suscetibilidade ao envelhecimento, Deville et al. (2006) submeteram amostras de zircônia (TZ3Y, Tosh) a ciclos de autoclave (140 °C a 3 bar de pressão), onde 20 min nessas condições corresponderiam a 1 ano de função clínica (de acordo com a taxa de ativação térmica de em torno de 106 kJ/mol). As amostras foram observadas por microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM) e difração de raios-X. O autor não descreve claramente os procedimentos de acabamento; relata que todas as amostras foram

polidas utilizando-se pastas diamantadas até uma rugosidade de 2 μm , e algumas amostras foram polidas com pastas de maior granulação para obtenção de rugosidades a fim de modificar a tensão residual induzida pelo polimento. Ainda, metade das amostras recebeu tratamento térmico após polimento (2 h a 1200 °C) para relaxamento das tensões residuais. O estado de tensão ao redor das ranhuras de polimento favorece a transformação dos grãos de t \rightarrow m nestas regiões, e conseqüentemente favorece o envelhecimento. Através da observação em AFM, os autores perceberam que pontos com cristais em fase monoclinica surgiram preferencialmente ao redor das ranhuras. Porém isso só parece afetar as superfícies mais lisas, pois nas superfícies mais rugosas existe a formação de uma camada de tensão compressiva, benéfica à resistência ao envelhecimento. Também a profundidade da ranhura parece influenciar a transformação deletéria dos cristais, sendo que ranhuras mais profundas apresentam pior efeito sobre a transformação. As amostras submetidas ao tratamento térmico apresentaram a mesma cinética de transformação t \rightarrow m. Estes resultados demonstram que a sensibilidade da zircônia ao envelhecimento não está apenas relacionada à condição morfológica da superfície, mas também ao estado de tensão induzida pelo tratamento ao qual foi submetida esta superfície.

Kim et al. (2007) utilizaram a fadiga para estabelecer o modo de falha de estruturas bilaminadas (infra-estrutura em zircônia a recobrimento em cerâmica feldspática). As amostras eram formadas por retângulos de zircônia (LAVA, 3M ESPE) ou metal (ouro infiltrado – P/Au – Captk, Precious Chemicals; e Prata-paládio – IPS d.SIGN 59, Ivoclar), recobertos por cerâmica feldspática. Os conjuntos foram cimentados (Variolink II, Ivoclar) a blocos de resina composta (Z100, 3M ESPE). A carga cíclica foi aplicada por uma ponta esférica (R = 3,18 mm), com as amostras imersas em água; a carga máxima aplicada foi de 200 N, na frequência em torno de 1,5 Hz. Cada ciclo consistia em a ponta encostar-se à amostra, aplicar a carga máxima, manter por 0,2 s, remover a carga

e se afastar (0,5 mm), cessando totalmente a aplicação de carga. O teste era interrompido a 10 mil, 15 mil, 25 mil, 50 mil, 75 mil, 100 mil ciclos, etc., para observação de ocorrência ou não de fratura. No mínimo 3 amostras foram utilizadas para cada conjunto de materiais. Os autores observaram que, em todos os casos, *cone-cracks* externos se formaram após vários ciclos, indicando que, a uma carga de fadiga máxima de 200 N, a tensão local próxima ao contato com a ponta aplicadora de carga excedia o limite elástico da porcelana, porém, este tipo de falha era superficial sob cargas inferiores a 200 N. Os achados deste estudo indicaram que porcelanas com infra-estrutura (IE) de menor rigidez (ouro) foram vulneráveis tanto a fraturas oclusais por contato quanto a fraturas radiais na sua porção inferior (interface porcelana-IE); enquanto que quando suportada por estruturas mais rígidas (prata-paládio e zircônia) as fraturas partiram apenas da superfície oclusal. Fraturas de corpo não foram encontradas para as amostras com IE em zircônia.

Fadiga em longo prazo e o crescimento lento de trincas em ambiente úmido sob carga cíclica podem diminuir a resistência dos componentes de uma restauração totalmente cerâmica. Por este motivo, Studart et al. (2007) investigaram a fadiga em água de 3 cerâmicas utilizadas para confecção de infra-estruturas, entre elas: Cercon (Y-TZP), Inceram-Zirconia (alumina infiltrada por vidro reforçada por zircônia) e Empres-2 (dissilicato de lítio). As cerâmicas que continham zircônia em sua formulação se mostraram mais propensas à fadiga cíclica em água, provavelmente devido à degradação do mecanismo de transformação para aumento da tenacidade. Porém estas cerâmicas também apresentaram maior fator de intensidade de tensão crítica (KIC), o que significa que os efeitos da fadiga sobre materiais que contêm zircônia só aparecem sob altos valores de intensidade de tensão.

Guess et al. (2010) lançaram a hipótese de que abrasão (granulação 600 – 30 μm) e jateamento com alumina (50 μm , 5 s) afetariam a forma de dano e a confiabilidade da zircônia. Para isso, os

autores utilizaram discos de zircônia (IPS e.max ZirCAD; Ivoclar Vivadent), de espessura semelhante à de uma infra-estrutura (0,5 mm). A superfície de cimentação recebeu abrasão ou jateamento, como descrito anteriormente, e um grupo “*as received*” foi usado para controle. Os discos receberam uma camada de primer metálico (Alloy Primer, Kuraray) e foram cimentados (Panavia F, Kuraray) em blocos de resina composta (Z100, 3M ESPE). Um teste monotônico (*Single-load-to-failure Hertzian contact testing*) foi aplicado em 3 amostras de cada grupo para definir os parâmetros a serem utilizados para o teste de fadiga. O teste de fadiga uniaxial “*step-stress*” foi utilizado, onde vários níveis de tensões são aplicados em sequência sob um número predeterminado de ciclos em cada nível. As amostras (21) foram divididas para os níveis de tensão na razão 4:2:2, do mais ameno para o mais agressivo nível de tensão. Ao final de cada ciclo, as amostras foram inspecionadas quanto à fratura, sendo esta classificada em cone de superfície, na superfície de aplicação da carga, ou fratura radial, na superfície de cimentação. A confiabilidade foi calculada para uma missão de 100 mil ciclos a 200 N de carga, onde o grupo controle apresentou confiabilidade significativamente maior que os outros dois grupos. O modo de falha também mudou entre os grupos com superfície tratada — fratura radial - e o grupo controle – cone de superfície. Além disso, a fratura radial ocorreu sob níveis de tensão menores nas amostras que receberam tratamento de superfície, comparados com os níveis de tensão exigidos para fratura no grupo controle. A menor confiabilidade das amostras com tratamento de superfície se deve à aplicação de carga cíclica, que leva pequenos defeitos a se unirem e aumentarem de tamanho até um tamanho crítico, onde ocorre a fratura; o alto módulo de Weibull encontrado para as amostras do grupo controle caracteriza a baixa densidade de falhas inerentes e a consequente maior confiabilidade encontrada para este grupo.

Scherrer et al. (2011) testaram o comportamento de fadiga de barras de três marcas diferentes de Y-TZP (Lava e Lava Colored, da 3M ESPE; Everest, da Kavo Dental GmbH; e Zeno, da Wieland), jateadas ou não jateadas com partículas de 30 μm de alumina revestidas por sílica. Encontraram aumento nos limites de fadiga, para as três marcas testadas, após o jateamento. A análise de Kaplan-Meier foi conduzida a fim de se estimar a probabilidade de sobrevivência dos corpos que ultrapassaram a janela de observação, onde o efeito benéfico do jateamento foi claramente mostrado para todos os materiais, exceto para a Y-TZP Zeno (Wieland, Dental). Esse efeito benéfico do jateamento foi atribuído à formação de uma camada de compressão, gerada pela transformação de fase tetragonal para monoclinica, onde um aumento de volume em torno de 4% ocorre nos grãos do material. Após análise fractográfica, os autores relataram, ainda, que a maior parte das falhas encontradas foi devido ao procedimento de jateamento, ou seja, o defeito iniciador da fratura encontrava-se na superfície das barras.

Zhang et al. (2004) fizeram um estudo sobre os efeitos do jateamento (Al_2O_3 50 μm , 5 s, 10 mm de distância, 2,76 bar) na resistência de uma cerâmica a base de Y-TZP (Prozylr Y-TZP, Norton) e uma a base de alumina (AD995, CoorsTek), unidas a um substrato polimérico (policarbonato - Hyzod, AIN Plastics). Foram aplicados um teste dinâmico com aplicação de taxa de tensão constante, e um teste dinâmico a uma frequência de 10 Hz, porém detalhes sobre a carga utilizada para o teste cíclico e a taxa de tensão utilizada para o teste dinâmico não são esclarecidos. Em ambos os testes, o tempo para a ocorrência de fratura radial (da superfície sob tração) foram registrados. Quando os testes duravam mais que 10^6 s, a taxa de tensão (teste dinâmico) ou a tensão máxima aplicada (teste cíclico) eram alteradas. O módulo de Young também foi mensurado, através de endentação, revelando que o valor de E para as amostras jateadas (231 ± 29 GPa) foi inferior ao valor de E para as amostras controle (270 ± 3 GPa). A maior

dispersão dos dados referentes às amostras jateadas refletem as variações superficiais entre diferentes pontos da mesma amostra, e a diferença nos valores de E sugerem um significativo aumento na densidade de micro-falhas na superfície jateada. Para as amostras jateadas, o teste dinâmico mostra menor redução na resistência (10%) em relação aos grupos controles de ambos os materiais, porém para o teste cíclico, a redução na resistência é maior: 30% para a zircônia, e 20% para a alumina. Essa redução é condizente com a introdução de falhas de maior tamanho proporcionada pelo jateamento. O fato dos dados cíclicos apresentarem valores inferiores aos dados dinâmicos indica o aumento das falhas causado pela carga repetitiva, porém graficamente, os dados das superfícies polidas e jateadas permaneceram paralelos, indicando que o mesmo mecanismo de crescimento lento de trincas governou a cinética da fratura. Além disso, pelos resultados apresentados no artigo, coroas com IE em alumina ou Y-TZP jateadas suportam forças mastigatórias até 400 N em longo prazo.

Nemli et al. (2011) avaliaram a tenacidade à fratura de duas cerâmicas Y-TZP, Cercon e Lava, após aplicação de carga mecânica cíclica (20.000 ciclos, 200 N, 2 Hz). A mudança de fase foi analisada através de difração de raios X. Para as duas cerâmicas, a tenacidade à fratura, medida através do método de indentação, aumentou após a ciclagem mecânica: Cercon: de 6,8 para 6,9 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$; Lava: de 6,9 para 7,3 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, sendo significativo para Lava. A quantidade de fase monoclinica aumentou de forma significativa após ciclagem mecânica, nos dois casos: Cercon: de 0 para 0,44%; e Lava: de 0 para 2,22%. Considerando-se que o aumento da tenacidade à fratura, causado pela transformação de fase $t \rightarrow m$, se dá em função da maior concentração de fase monoclinica, o aumento na tenacidade à fratura, verificado através das indentações após fadiga cíclica seria causado pela maior quantidade de fase monoclinica presente após fadiga.

A estabilidade em longo prazo de cerâmicas Y-TZP é determinada por dois fatores: o crescimento lento de trincas subcríticas (*slow crack growth* - SCG) e a degradação em meio úmido, sob baixas temperaturas. A combinação de altas tensões e na extremidade das trincas e da presença de água ou fluidos corporais reduz a energia de superfície na extremidade da trinca, e favorece a sua propagação quando cargas abaixo da K_{IC} (tensão crítica) são aplicadas. Com a intenção de avaliar o SCG em cerâmicas Y-TZP, Mitov et al. (2011) determinaram os parâmetros “ n ” (inverso do grau de susceptibilidade do material ao SCG) e “ A ” para uma cerâmica Y-TZP pré sinterizada e uma cerâmica Y-TZP “*hot isostatic pressed*”, aplicando um teste de fadiga dinâmica sob 4 taxas de carregamento: 110 MPa/s, 11 MPa/s, 1,1 MPa/s e 0,11 MPa/s. O comportamento em longo prazo das cerâmicas também foi avaliado através de um diagrama SPT (*strength-fracture probability-life time*). Barras dos dois materiais foram confeccionadas e o teste foi aplicado sob flexão de 3 pontos, em meio úmido. A Y-TZP apresentada sob forma pré sinterizada apresentou menor tendência de SCG, e nenhuma diferença significativa foi encontrada no seu comportamento em longo prazo. Quando os valores de resistência à fratura foram calculados em diferentes intervalos de tempo (1 s, 1 dia, 1 ano, 5 anos e 10 anos), observou-se que a maior queda ocorreu no período inicial; entre 1 s e 1 dia.

O crescimento lento de trincas em cerâmicas Y-TZP também foi investigado por Borba et al. (2011), através da determinação do parâmetro “ n ”. Foram confeccionadas barras de uma cerâmica Y-TZP, uma cerâmica a base de alumina e uma cerâmica a base de alumina reforçada por zircônia, as quais foram testadas em flexão de três pontos, em meio úmido, utilizando-se 5 taxas de carregamento diferentes: 10^{-2} , 10^{-1} , 10^0 , 10^1 e 10^2 MPa/s. A Y-TZP apresentou o maior valor de n , e a menor queda na resistência na simulação de 1 ano e 10 anos de uso clínico (9 %), indicando menor suscetibilidade ao SCG. A cerâmica a base de alumina apresentou uma queda de 11% na resistência após 10 anos, e

a cerâmica a base de alumina reforçada por zircônia, 13%. Mais uma vez, a maior queda na resistência foi observada no período inicial da simulação, entre 1 dia e 1 ano, para os três materiais avaliados: 7,1%, 6,66% e 10,8% respectivamente. Os autores atribuíram os altos valores de resistência à flexão, a baixa suscetibilidade ao SCG e a baixa degradação da resistência ao longo do tempo, apresentados pela cerâmica Y-TZP e pela cerâmica a base de alumina, à seu alto conteúdo cristalino e baixa porosidade.

A fadiga dos materiais dentários é influenciada tanto pelo ataque corrosivo da água, quanto pela aplicação de cargas cíclicas durante a mastigação. O método de escada (*stair-case approach*) dará a determinação do limite de fadiga à flexão do material a ser avaliado, e é considerado um método efetivo para se estimar a resistência à fadiga (Wallin, 2011). Este método é uma boa alternativa para o cálculo do limite de fadiga e permite que se calcule também, o desvio padrão. Os dados se concentram ao redor da média, o que faz com que o número de amostras necessárias seja menor do que o exigido por outros métodos (Draughn, 1979). Este método foi mais utilizado no passado e principalmente para se avaliar o limite de fadiga de compósitos. Lohbauer et al. (2003) avaliaram o comportamento de 10 diferentes resinas compostas através de resistência à flexão em 4 pontos em meio úmido, e determinação do limite de fadiga à 10^5 ciclos. A resistência inicial dos materiais testados variou de 55,4 MPa (Solitaire®) à 105,2 MPa (Filtek Z 250®), e os limites de fadiga à flexão variaram entre 37 e 67 % da resistência inicial. Porém, não foi observada uma relação direta entre resistência inicial e limite de fadiga à flexão, provavelmente devido ao diferente comportamento de degradação em água dos materiais testados.

3 PROPOSIÇÃO

Este estudo se propôs a avaliar três tratamentos de superfície – controle, jateamento e aplicação de glaze – na cerâmica Y-TZP, nos seguintes aspectos:

- a) Resistência adesiva a um cimento resinoso dual;
- b) Resistência à flexão biaxial da cerâmica, submetida ou não à ciclagem mecânica;
- c) Limite de fadiga, pelo método de escada, com 10^2 , 10^3 , 10^4 e 10^5 ciclos.

As hipóteses a serem testadas foram:

- a) A resistência adesiva é maior para o grupo que recebeu silicatização seguida de aplicação de silano;
- b) A aplicação de glaze causa diminuição da resistência à flexão biaxial; já a silicatização promove valores mais elevados de resistência.
- c) A ciclagem mecânica diminui os valores de resistência à flexão biaxial independentemente do tratamento de superfície realizado;
- d) O limite de fadiga é influenciado pelos tratamentos de superfície, sendo esperada uma diminuição dos limites de fadiga após silicatização.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais que serão utilizados para a realização dos experimentos são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Materiais, respectivos fabricantes, abreviatura utilizada e lote dos materiais utilizados neste estudo

Materiais	Nome comercial/Fabricante	Abreviatura	Lote
Cerâmica a base de zircônia (zircônia)	VITA In-Ceram 2000 YZ cubes for InLab (Vita Zahnfabrik, Bad Sachingen, Alemanha)	Y-TZP	17340
Glaze	Glaze VITA AKZENT (Vita Zahnfabrik, Bad Sachingen, Alemanha)	Glaze	24880
Ácido Fluorídrico 10%	Condicionador de Porcelanas (Dentsply, York, USA)	HF	510698 D
Partículas de Óxido de Alumínio revestidas por sílica	Rocatec Soft (3M ESPE AG, Seefeld, Germany)	Rocatec	424975
Cimento resinoso Dual	Variolink II (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)	Cimento resinoso	P52020
Cerâmica a base de dissilicato de lítio	IPS e.max Press (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)	e.max	J18904
Agente de União	Monobond Plus (Ivoclar Vivadent AG, Schann, Liechtenstein)	MP	
Agente de União (Silano)	Porcelain Primer (Bisco, Schaumburg, USA)	Silano	

Abaixo segue a descrição dos métodos utilizados neste estudo.

4.1 Adesão

Confecção dos corpos-de-prova

Foram confeccionadas 45 barras retangulares de Y-TZP, de medidas 3 x 3 x 9 mm, através do corte (Isomet 1000, Buehler, Estados Unidos) de blocos pré-sinterizados (Vita In Ceram 2000 YZ Cubes for inLab) e sinterização (conforme Quadro 2) das amostras. A Figura 1 representa o aspecto final da amostra de Y-TZP para este teste.

Quadro 2 - Ciclo de sinterização da cerâmica Y-TZP

Temp. inicial °C	min.	min.	°C/min.	Temp. Aprox. °C	min.	VAC min.
40	-	87:38	17	1530	120	-

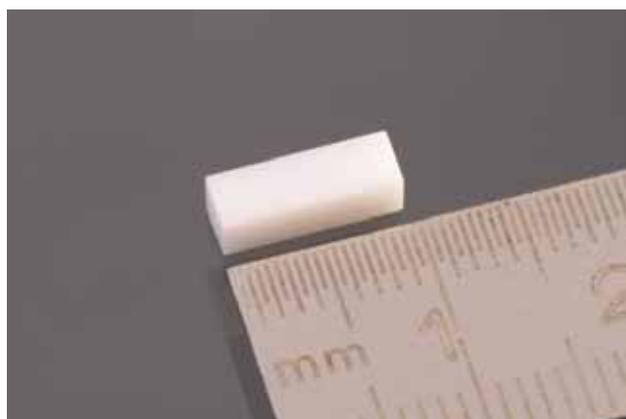


Figura 1- Amostra de Y-TZP para teste de resistência adesiva.

A superfície da Y-TZP recebeu 3 tratamentos de superfície (n = 15):

- a) Controle – sem nenhuma alteração após sinterização;
- b) Silicatização – jateamento com partículas de 30 μm de Al_2O_3 modificadas por sílica (Rocatec®), a 10 mm de distância, durante 10 s, seguido de banho em ultra-som com álcool isopropílico por 5 min, e aplicação de silano (Porcelain primer);
- c) Glaze/HF – a mistura do pó de glaze (VITA AKZENT) e líquido (Vita Modelling Liquid) foi aplicada em uma única e fina camada, com o auxílio de um pincel, seguida de sinterização (conforme Quadro 3). Foi realizado condicionamento com ácido fluorídrico (HF) por 1 min, banho em ultra-som com álcool isopropílico por 5 min, e aplicação de agente de união (Monobond Plus).

Quadro 3 - Ciclo de sinterização do Glaze

Temp. inicial °C	min.	min.	°C/min.	Temp. Aprox. °C	min.	VAC min.
500	4.00	5.00	80	900	1.00	-

Após os tratamentos de superfície, as seguintes análises foram realizadas na superfície de corpos de prova em cada condição:

- a) Padrão de superfície – a avaliação da rugosidade da superfície foi executada utilizando-se um profilometro confocal de luz branca, de não contato (CyberSCAN CT 100, Cyber Technologies GmbH, Ingolstadt, Alemanha) - resolução vertical de até 3 nm . Nesta técnica, os picos são

detectados sob uma faixa de medição definida pelos diferentes comprimentos de onda obtidos pela incidência do espectro de luz branca. As mudanças na intensidade e no comprimento de onda são analisadas pelo espectômetro, que define os picos assim que eles atingem o nível máximo de intensidade para o comprimento de onda específico. Cinco corpos de prova de cada condição foram analisados. Cada corpo-de-prova sofreu 4 leituras em diferentes locais, gerando um total de 20 valores de rugosidade para cada parâmetro avaliado ($n=20$). Os parâmetros avaliados foram Ra (parâmetro de rugosidade regular, representa a média de valores absolutos de picos e vales a partir de uma superfície plana; μm) e Rz (média dos valores absolutos dos cinco picos de maior altura e dos cinco vales de maior profundidade, a partir de uma superfície plana; μm). Microscopia eletrônica de varredura – Para observação do padrão de superfície gerado, as amostras foram posicionadas em uma plataforma de alumínio, com o auxílio de uma fita dupla face e levadas ao MEV (Inspect S50 – FEI, Rep. Tcheca). A obtenção das imagens foi conseguida pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons secundários que é projetado sobre a superfície a ser observada.

- b) Difração de raios X - Foi realizada para aferição da transformação de fase sofrida pela Y-TZP ($t \rightarrow m$) durante a silicatização e aplicação do glaze. Esta análise consiste na irradiação da superfície

da cerâmica com um feixe de Cu-K α , 40 kV e 45 mA, atingindo 5 μ m em profundidade. A leitura foi realizada no intervalo angular 25° a 35° (2 θ) com passo angular 0,03° e tempo por passo 1 s, cobrindo a localização dos picos mais altos das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio (ZrO₂). As análises foram realizadas em um difratômetro de Raios-X (X'Pert PRO MPD 3060, Philips/Panalytical), e os espectros obtidos foram lidos pelo programa computacional Origin Pro 8.0. A porcentagem de fase monoclinica foi calculada pela fórmula (Toraya et al., 1984):

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

Onde

$$X_m = \frac{(-111)_M + (+111)_M}{(-111)_M + (111)_M + (111)_M} \quad (2)$$

onde (-111)_M e (111)_M representam a intensidade dos picos monoclinicos (2 θ = 28° e 2 θ = 31.2°, respectivamente) e (101)_T indica a intensidade do pico tetragonal (2 θ = 30°).

Como substrato oposto para o teste de adesão entre Y-TZP e cimento resinoso, uma cerâmica a base de dissilicato de lítio foi utilizada, devido à sua comprovada capacidade de união a cimentos resinosos duais. Para isso, 45 secções de 3 x 12 x 9 mm foram

produzidas através do corte (Isomet 1000, Buehler, Estados Unidos) de 23 lingotes (*ingots*) de IPS e.max Press (Figura 2). Uma das superfícies da secção (3 x 12 mm) foi condicionada com HF durante 20 s, lavada e seca e recebeu aplicação de Monobond Plus (Figura 2).



Figura 2 - Obtenção e preparo das amostras de dissilicato de lítio.

Após, os dois substratos foram unidos de forma perpendicular, com cimento resinoso dual. A secção de dissilicato de lítio foi posicionada em uma matriz de silicone, com a superfície tratada voltada para cima, as pastas base e catalisadora do cimento resinoso dual Variolink II foram proporcionadas, misturadas e colocadas sobre a superfície tratada da secção já posicionada na matriz, e a barra de Y-TZP foi posicionada de forma perpendicular à secção de dissilicato de lítio (Figura 3A). A matriz de silicone assegurou o correto posicionamento dos substratos em 90°. Um peso de 700 g foi posicionado sobre o conjunto, os excessos de cimento foram removidos, e foi executada fotoativação (Elipar Trilight, 3M ESPE, 750 mW/cm²) durante 3 s nos lados expostos da interface formada, o conjunto foi removido da matriz, os excessos de cimento foram novamente removidos com colher de dentina, e o conjunto foi fotoativado durante 40 s de cada lado. A Figura 3B mostra o aspecto final do corpo-de-prova.

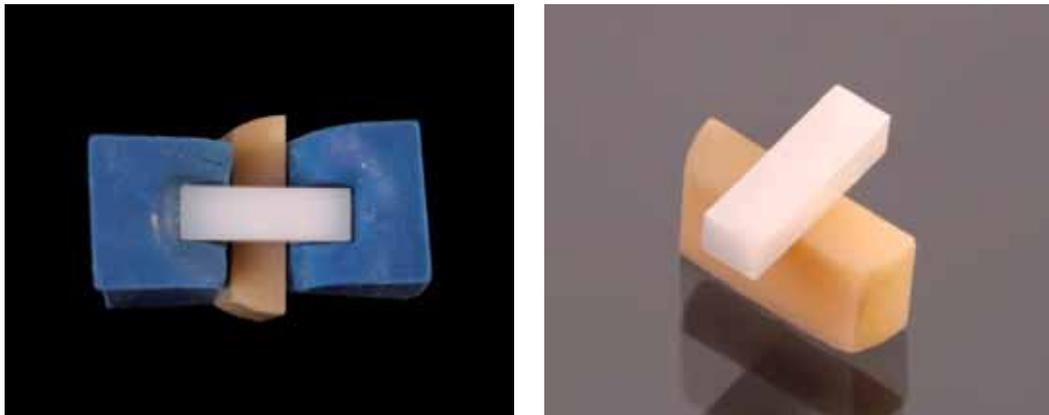


Figura 3 - Confeção dos corpos de prova para o teste de resistência à tração.

A interface adesiva formada era de $3 \times 3 \text{ mm}$ (9 mm^2) e possuía limites bem definidos, como pode ser observado após o teste, ilustrado na Figura 4.

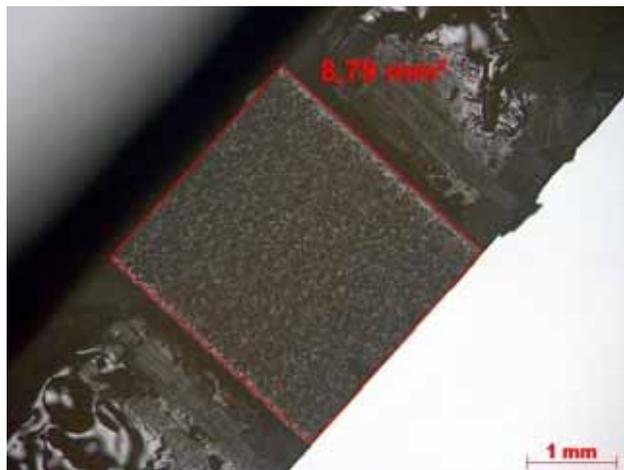


Figura 4 - Observação em estereomicroscópio da interface adesiva bem definida, após o teste.

Termociclagem

Todos os corpos-de-prova (n = 15) foram submetidos a 2.500 ciclos de termo-ciclagem, entre 5 °C e 55 °C, com banhos de 30 s e intervalo de 5 s entre os banhos, previamente ao teste de tração.

Teste de tração

Para avaliar a resistência adesiva, um teste de tração foi executado em uma máquina de ensaios universais (Z 2.5, Zwick, Ulm, Germany). A porção inferior do corpo-de-prova (secção de dissilicato de lítio) foi fixada, e a porção superior (barra de Y-TZP) foi tracionada até fratura do corpo-de-prova, através de um fio de alto módulo elástico, suspenso por uma roldana, para que suas extremidades fossem tracionadas ao mesmo tempo, não gerando forças de torção (Figura 5). A carga de fratura foi registrada (N) e a resistência adesiva (σ_A) foi calculada através da fórmula:

$$\sigma_A = \frac{F}{A} \quad (3)$$

onde:

F = carga de fratura (N);

A = área adesiva (mm), medida com paquímetro digital, após o teste.

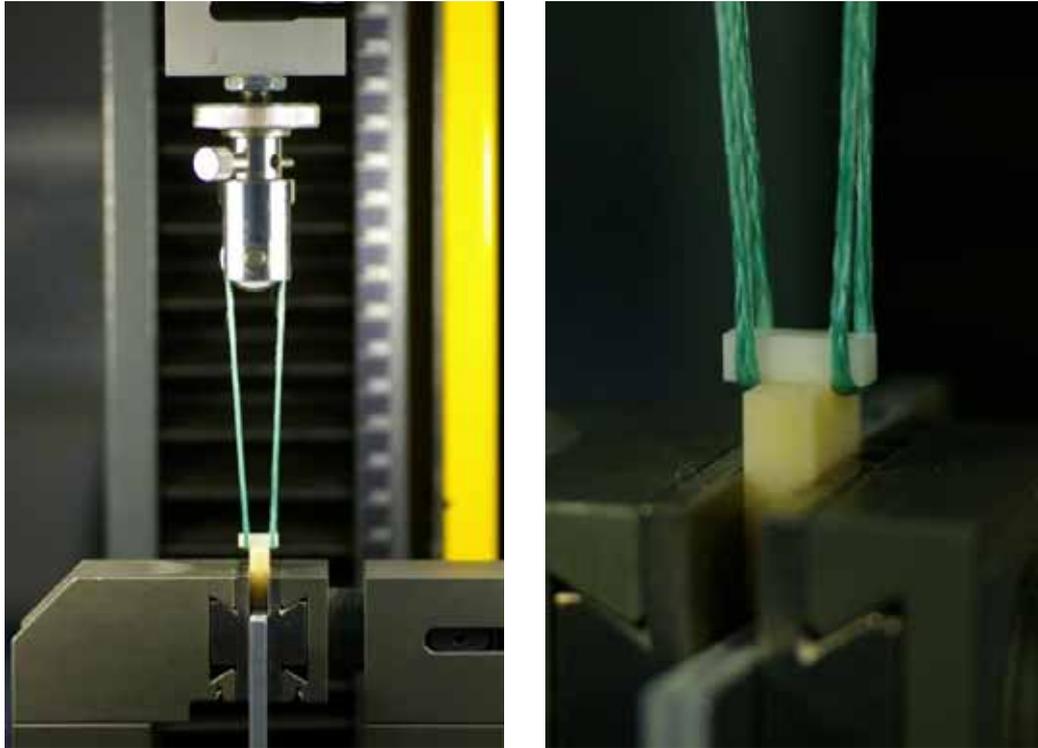


Figura 5 - a) Teste de tração; b) aumento da região da amostra.

Análise de Falha

Após o teste da tração, as amostras foram observadas em estereomicroscópio (Stemi SV 6, Carl Zeiss Microscopy, Jena, Alemanha) e classificadas em: PT – prévias ao teste de tração (durante termociclagem); AD - falha adesiva na superfície da zircônia; MX1 – falha adesiva na superfície da zircônia + falha coesiva do cimento; e MX2 – falha adesiva na superfície da zircônia + falha coesiva da cerâmica de dissilicato de lítio. Amostras significativas foram escolhidas para análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Leitz ISI-SR-50, Akashi, Japão).

4.2 Resistência mecânica

Confecção dos corpos-de-prova

Para esta análise, os corpos-de-prova foram confeccionados na forma de discos: cada bloco de cerâmica de Y-TZP de dimensões 40 mm x 19 mm x 15 mm (Vita In Ceram 2000 YZ Cubes for inLab) foi desgastado com lixas d'água até atingir formato cilíndrico de diâmetro de 15 mm com o auxílio de lixas d'água granulação 400 fixadas a uma politriz (PSK-2V, Skill-Tec, São Paulo, Brasil). Já com formato cilíndrico, os blocos de Y-TZP foram fixados com adesivo cianoacrilato gel (SuperBonder, Loctite, Henkel, Brasil) em uma base metálica para ser fixado à máquina de corte (IsoMet 1000, Buehler, EUA). As secções foram executadas de forma perpendicular ao cilindro de Y-TZP, com disco diamantado (Series 15LC Diamond Wafering Blade, Buehler, EUA) sob refrigeração constante. A primeira secção de aproximadamente 0,5 mm foi descartada para uniformizar a superfície, e as secções seguintes serão de aproximadamente 1,6 mm de espessura, posteriormente regularizados com lixas d'água granulação 1200 sob refrigeração.

Os discos foram, então, submetidos à limpeza em uma cuba ultra-sônica com álcool 96°, por 10 min, e sinterizados conforme ciclo de queima indicado pelo fabricante (Quadro 2). Considerando a contração volumétrica característica do material durante a sinterização, as dimensões finais dos discos foram de 12 mm x 1,2 mm (aferidas através de um paquímetro digital – Starret® 727, Starret, Brasil) (ISO 6872/2008).

Após, 3 grupos serão formados de acordo com o tratamento de superfície, como já descrito anteriormente; exceto pela aplicação dos agentes de união após jateamento e aplicação de glaze/HF.

Resistência à flexão biaxial antes e após ciclagem mecânica

Quarenta amostras provenientes de cada tratamento de superfície foram selecionadas; metade das amostras foi submetida ao ensaio de resistência à flexão biaxial, e a outra metade à ciclagem mecânica e posterior ensaio de resistência à flexão biaxial.

O envelhecimento foi realizado por aplicação de carga cíclica, onde as amostras ($n = 20$) foram posicionadas sobre três esferas de suporte ($\varnothing = 3,2$ mm) fixadas equidistantes 10 mm entre seus centros (Figura 6), com a superfície tratada voltada para o lado de tração. Uma fita adesiva (12 x 10 mm, 3M ESPE, EUA) foi posicionada entre a face superior das amostras e a ponta da haste superior, objetivando distribuir de maneira mais uniforme as tensões sobre as amostras ao longo do ensaio.

As amostras permaneceram imersas em água destilada a 37 °C (temperatura regulada por meio de um termostato) durante a ciclagem mecânica (aproximadamente 6 dias), e receberam a aplicação de pulsos de 100 N por meio da haste superior (diâmetro = 6 mm), totalizando 2.000.000 de ciclos, na frequência de 4 Hz (ERIOS 11000 Fatigue Machine, Erios, São Paulo, Brasil).

Para o teste de resistência a flexão biaxial, as amostras foram posicionadas sobre o dispositivo de teste, semelhante ao utilizado para a ciclagem mecânica, com a superfície tratada voltada para a face inferior (tensão de tração). Este dispositivo foi encaixado em um recipiente metálico (diâmetro: 42 mm; altura: 31 mm), o qual foi preenchido com água para que a amostra ficasse imersa em água durante o ensaio (Figura 6). Após o posicionamento da amostra no dispositivo, uma ponta de tungstênio de base plana (ISO 6872, diâmetro: 1,6 mm) fixada à célula de carga, aplicou uma carga crescente no centro da face superior das amostras (área de compressão), até ocorrer a fratura. Nesta etapa, novamente foi interposta uma fita adesiva (12 x 10

mm, 3M ESPE, EUA) entre a face superior das amostras e a ponta da haste superior.

O teste foi conduzido em uma máquina de ensaio universal (EMIC, DI-1000, São José dos Pinhais/PR, Brasil), a uma velocidade de 1 mm/min.

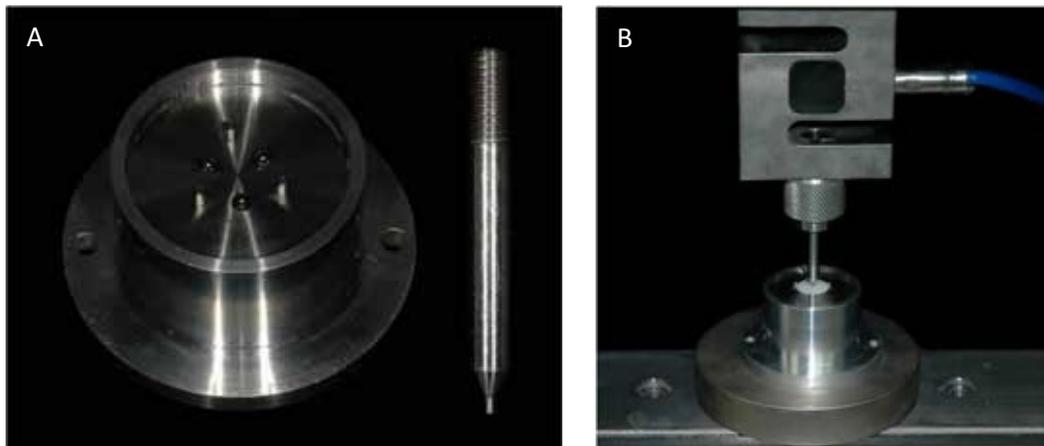


Figura 6 – (A) Base metálica com esferas de suporte, utilizada para ensaio de resistência à flexão biaxial, e ponta de tungstênio para aplicação da carga; (B) amostra imersa em água no momento do teste de flexão biaxial.

Após fratura das amostras, os dados obtidos (carga de fratura, em Newtons) foram submetidos às equações a seguir, de acordo com a norma ISO 6872/2008, para cálculo da resistência à flexão biaxial de cada amostra:

$$\sigma = -0,2387 \frac{P(X-Y)}{d^2} \quad (4)$$

onde:

σ = Força máxima de tensão (resistência à flexão biaxial), em Mega Pascal;

P = Carga máxima aplicada, em Newton;

d = Espessura da amostra na origem da fratura, em milímetros.

Os valores de X e Y foram determinados utilizando as seguintes fórmulas:

$$X = (1 + \nu) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\left(\frac{1-\nu}{2} \right) \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \right] \quad (5)$$

$$Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \quad (6)$$

onde:

ν = Razão de Poisson - 0,32 (Borba et al., 2011);

r_1 = Raio do círculo do suporte, em milímetros (5 mm);

r_2 = Raio da área da carga, em milímetros (0.8 mm);

r_3 = Raio da amostra, em milímetros;

d = Espessura da amostra na origem da fratura, em milímetros.

As mensurações referentes aos corpos de prova e ao dispositivo foram realizadas com o auxílio de paquímetro digital (Starrett 727, Starrett, Itu, Brasil).

Após o teste, as amostras foram observadas em microscópio óptico (Measuring Microscope MF, Mitutoyo, Japão) para classificação das falhas (magnificação de 500x) em (1) internas: referentes a falhas introduzidas pelo processamento dos blocos de Y-TZP, (2) externas: referente à confecção das amostras ou realização dos tratamentos de superfície, ou (3) próximas à superfície: a distância entre a falha e a superfície não deve ser maior que o diâmetro ou o longo eixo da falha (Quinn, 2007). Amostras representativas foram selecionadas para observação em microscópio eletrônico de varredura (Inspect S50, FEI, Rep. Tcheca).

Método da escada

Para a determinação do limite de fadiga (em flexão), foram empregados 20 corpos-de-prova em forma de disco para cada tratamento de superfície testado (Controle, Silicatização e Glaze/HF), e para cada número de ciclos aplicados (10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5). O Quadro 4 mostra as condições do teste.

Quadro 4 - Condições do teste para determinação dos limites de fadiga

Condição de superfície	Número de ciclos	n
Controle	10^2	20
	10^3	20
	10^4	20
	10^5	20
Silicatização	10^2	20
	10^3	20
	10^4	20
	10^5	20
Glaze/HF	10^2	20
	10^3	20
	10^4	20
	10^5	20

Os corpos de prova em forma de disco foram produzidos como descrito anteriormente. A tensão inicial e o incremento de tensão para esse teste foram determinados a partir da média simples de resistência à flexão biaxial para a condição sem ciclagem mecânica, em cada tratamento de superfície. A partir da média de resistência, foi calculada a força (N) a ser aplicada, de acordo com as dimensões de cada amostra, para que a tensão correta (MPa) fosse atingida durante os ciclos.

Sendo assim, 70% do valor de resistência à flexão dos respectivos tratamentos de superfície, foi utilizado para ciclagem da primeira amostra do respectivo tratamento de superfície, a um dado número de ciclos. No caso de sobrevivência, a carga aplicada sofria um incremento, equivalente a 5% da tensão inicial, e uma nova amostra era

ciclada. No caso de fratura da primeira amostra, este mesmo valor de tensão de incremento era subtraído da tensão inicial, e uma nova amostra era ciclada. Esse mesmo padrão de teste foi repedido até que 20 amostras fossem cicladas em cada condição.

O teste foi realizado utilizando-se o dispositivo de flexão biaxial (Figura 6), fixado a uma máquina de ensaios universais (Z 2.5, Zwick, Ulm, Alemanha) a uma frequência média de 0,5 Hz.

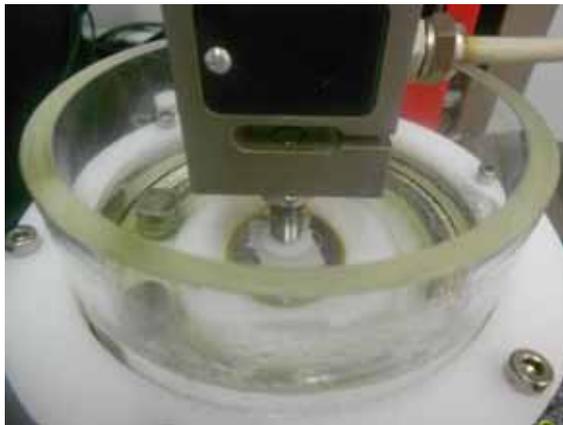


Figura 6 - Dispositivo de flexão biaxial utilizado para o teste de stair-case.

Para a aplicação desta metodologia, dois principais pressupostos devem ser considerados: (1) o pesquisador deve estabelecer um valor apropriado para o incremento de força; se este for demasiadamente alto, o teste perde seu potencial discriminatório, contrariamente, se este valor for subestimado, o número de amostras é indevidamente aumentado; e (2) o teste deve envolver um padrão sobe-desce, porções da sequência nas quais a força aplicada apenas aumenta (ou decresce) não devem ser incluídas na análise final (Wiskott et al. 2007).

Este desenho experimental leva ao padrão característico de “sobe-desce” de sobrevivência e falha que dá o nome ao procedimento (método de escada). O evento menos frequente (fratura) ditou os cálculos para obtenção dos limites de fadiga e desvio-padrão em cada caso. Uma tabela auxiliar com os dados do experimento foi construída, com base no

evento de fratura, contendo: (1) os valores de tensão nos quais ocorreu o evento adotado; (2) um índice de ordenação (i) a cada valor de tensão (0,1,2,3,...): $i=0$ corresponde a menor tensão; $i=1$ corresponde à tensão seguinte e assim por diante; (3) o número de corpos-de-prova utilizados dentro de cada tensão (n_i); (4) os produtos $i \cdot n_i$ e (5) $i^2 \cdot n_i$ (índice de ordenação multiplicado pelo número de espécimes em cada tensão) e as letras N, A e B (a soma de n_i , $i \cdot n_i$ e $i^2 \cdot n_i$, respectivamente).

O limite de fadiga (**LF**) e desvio padrão (**SD**) foram calculados a partir das equações (Lohbauer et al., 2003):

$$LF = X_0 + d \left[\left(\frac{\sum i n_i}{\sum n_i} \right) \pm \left(\frac{1}{2} \right) \right] \quad (7)$$

$$SD = 1,62 d \left\{ \left[\frac{\sum n_i \sum i^2 n_i - (\sum i n_i)^2}{(\sum n_i)^2} \right] + 0,029 \right\} \quad (8)$$

onde

d = é o incremento fixo crescente ou decrescente da escada;

X_0 = é o valor da tensão para $i = 0$.

A equação 7 é baseada no evento menos frequente: o sinal (+) é empregado quando a análise é baseada em amostras que sobreviveram, caso contrário, o sinal (-) é utilizado.

Após o teste, as amostras foram observadas em microscópio óptico (Measuring Microscope MF, Mitutoyo, Japão) para classificação das falhas (magnificação de 500 x) em (1) internas: referentes a falhas introduzidas pelo processamento dos blocos de Y-TZP, (2) externas: referente à confecção das amostras ou realização dos tratamentos de superfície, ou (3) próximas à superfície: a distância entre a falha e a superfície não deve ser maior que o diâmetro ou o longo eixo da falha (Quinn, 2007). Amostras representativas foram selecionadas para observação em microscópio eletrônico de varredura (Inspect S50, FEI, Rep. Tcheca).

4.3 Análise dos dados

Os dados de rugosidade, Ra e Rz, obtidos através de perfilometria, foram independentemente submetidos à análise de variância (ANOVA) um fator, seguido de teste de contraste de médias (Tukey), com $\alpha=0,05$, no programa Statistix 8.0 (Analytical Software, EUA).

Os resultados do teste de resistência adesiva à tração (MPa) foram submetidos à análise de variância (ANOVA) um fator, seguido de teste de contraste de médias (Tukey), com $\alpha=0,05$, no programa Statistix 8.0 (Analytical Software, EUA).

Os resultados de resistência à flexão sem e com ciclagem mecânica foram submetidos à análise estatística de Weibull (Weibull 1951), de acordo com a norma DIN V ENV 843-5:1997-01 (IC 95%). Esta análise descreve a distribuição dos valores de resistência para materiais cerâmicos com forma e tamanho constante, a partir da seguinte equação:

$$\ln \ln \frac{1}{1-F(\sigma_c)} = m \ln \sigma_c - m \ln \sigma_0 \quad (9)$$

onde,

$F(\sigma_c)$ = a probabilidade de sobrevivência a uma determinada tensão;

σ_c = resistência mecânica inicial ou resistência inerte (tensão aplicada);

σ_0 = resistência característica ou parâmetro de escala: tensão na qual 63,21% dos corpos-de-prova iriam falhar;

m = módulo de Weibull, que expressa a distribuição dos valores de resistência.

Adicionalmente, foi calculada a resistência à flexão com probabilidade de falha de 0,5% ($\sigma_{0,5}$), considerada mais relevante clinicamente (Teixeira et al., 2007).

Os dados obtidos pelo método de escada foram inseridos em um gráfico de dispersão, e uma reta de tendência linear foi processada, para avaliação do padrão de degradação do material de acordo com os ciclos de fadiga aplicados. Da fórmula obtida com o gráfico, $y = ax+b$, “a” representa o coeficiente angular, e quanto maior a inclinação, maior a degradação.

5 RESULTADOS

5.1 Padrão de superfície

A análise estatística revelou que houve influência do tratamento de superfície nos parâmetros de rugosidade avaliados: Ra ($p < 0,001$), e Rz ($p < 0,001$). A Tabela 1 mostra os valores obtidos. A aplicação da camada de glaze, seguida de condicionamento com HF apresentou os maiores valores de rugosidade para os dois parâmetros avaliados, enquanto os demais grupos apresentaram valores inferiores e estatisticamente semelhantes. A Figura 7 mostra o perfil de superfície dos três grupos, gerados pelo perfilmetro e por microscopia eletrônica de varredura, evidenciando os diferentes padrões de superfície formados. A Figura 8 mostra o corte transversal de uma amostra que recebeu aplicação de glaze; a espessura desta camada ficou em torno de 4,4 μm .

Tabela 1 - Médias de rugosidade, respectivos desvios-padrão e significância estatística de acordo com os tratamentos de superfície avaliados

Tratamento de superfície	Ra (SD)	Rz (SD)
Controle	0,29 (0,03) ^A	2,41 (0,39) ^A
Silicatização	0,31 (0,04) ^A	2,62 (0,36) ^A
Glaze/HF	0,63 (0,1) ^B	4,21 (0,9) ^B

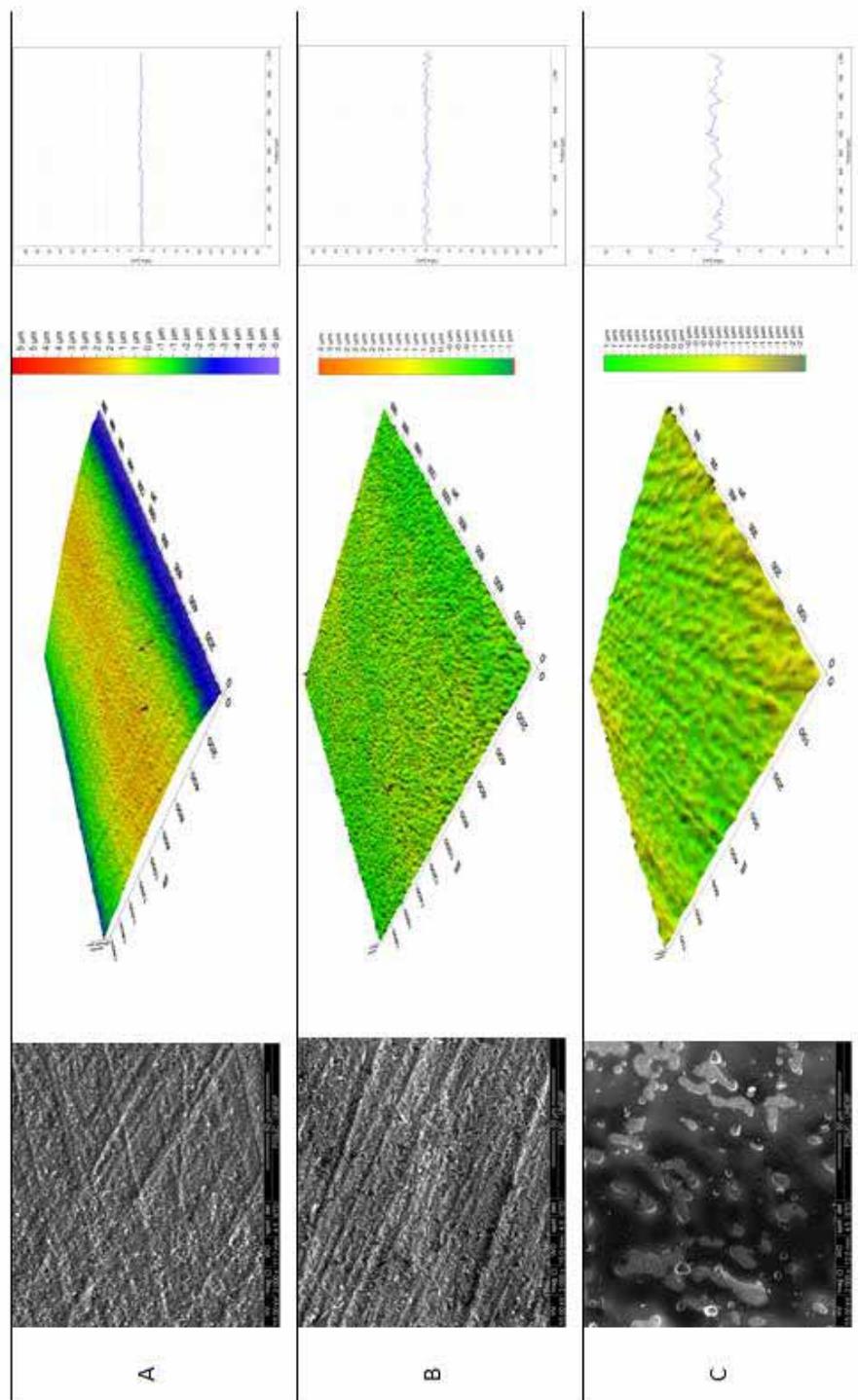


Figura 7 - Padrão de superfície gerado após tratamentos de superfície: observação em MEV (coluna da esquerda); perfilmetria (centro); *scan line* gerado pelo perfilmetro (direita). A – Controle; B – Silicização; C – Glaze.

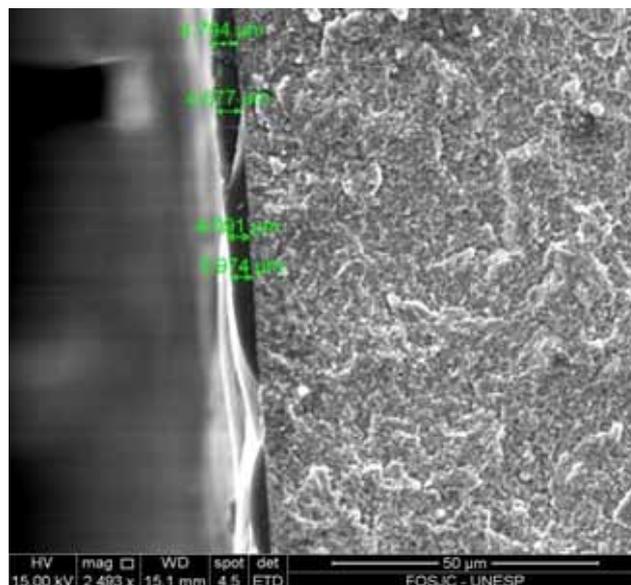


Figura 8 - Espessura da camada de Glaze.

5.2 Mudança de fase

Após os tratamentos de superfície, a análise por difração de raios X revelou que apenas as amostras submetidas ao jateamento com partículas de 30 μm de Al_2O_3 modificadas por sílica (Silicatização) sofreram transformação de fase $t \rightarrow m$. A Tabela 2 apresenta os valores de quantidade de fase monoclinica encontrada (%). A Figura 9 apresenta espectros de difração de raios X representativos de cada condição de superfície, onde não é possível observar picos correspondentes à fase monoclinica para as condições de superfície Controle e Glaze/HF.

Tabela 2 - Quantidade (%) de fase monoclinica encontrada após tratamentos de superfície

Tratamento de superfície	Fase monoclinica (%)
Controle	0,00
Silicatização	9,46
Glaze/HF	0,00

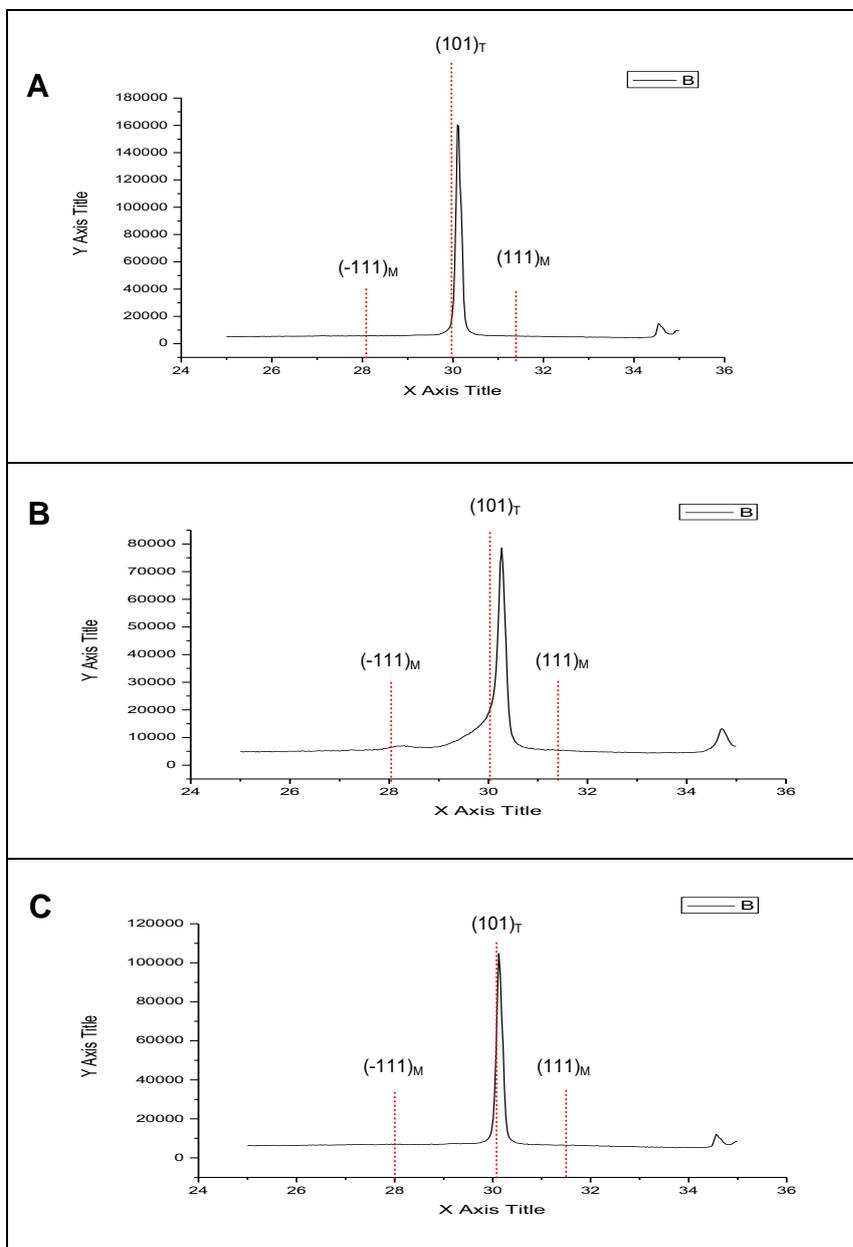


Figura 9 - Espectro representativos das fases cristalinas da zircônica existentes na condição de superfície Controle (A), Silicatização (B), e Glaze/HF (C). As linhas vermelhas pontilhadas indicam os picos $(-111)_M$ à 28° , e $(111)_M$ à $31,2^\circ$ representando a fase monoclinica, e o pico $(101)_T$ à 30° representando a fase tetragonal.

5.3 Adesão

Após termociclagem, o grupo Controle apresentou falha adesiva na superfície da zircônia em todas as amostras (n=15), não sendo possível obter valores de resistência adesiva à tração para este grupo. Já os grupos Silicatização e Glaze/HF foram resistentes à termociclagem e o primeiro apresentou valores de resistência adesiva estatisticamente superiores ($p < 0,001$). A Tabela 3 mostra o número de falhas pré-teste, as médias de resistência adesiva, com respectivos desvios-padrão e significância estatística de acordo com os grupos testados.

Tabela 3 - Número de falhas pré-teste, médias de resistência adesiva (MPa), com respectivos desvios-padrão e significância estatística, de acordo com os grupos testados

Grupo	Falhas pré-teste (n=15)	Resistência à tração (SD) e significância
Controle	15	0
Silicatização	0	29.48 (5.88) ^A
Glaze/HF	0	21.40 (3.40) ^B

A Figura 10 mostra o resultado da análise de falha das amostras testadas quanto à resistência adesiva à tração. O grupo controle apresentou 100% de falhas pré-teste, que ocorreu entre a superfície da zircônia e o cimento resinoso. O grupo Silicatização apresentou a maioria das falhas classificadas como MX1, falha adesiva na superfície da zircônia + falha coesiva do cimento, assim como o grupo Glaze/HF. As Figuras 11 e 12 apresentam micrografias representativas dos modos de falha mais encontrados.

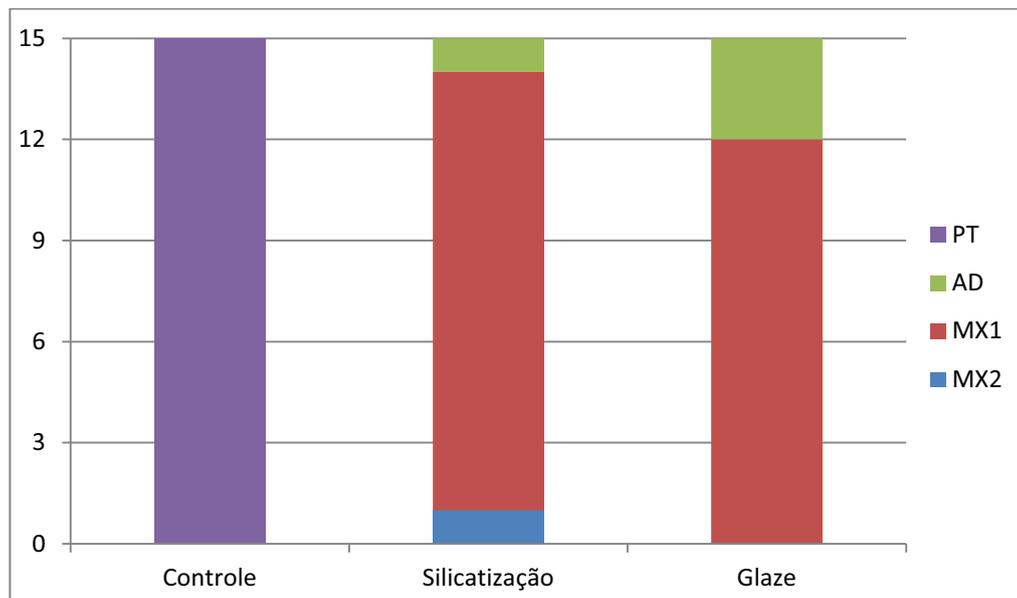


Figura 10 - Tipo de falha encontrado, de acordo com o grupo testado: (PT) Falha pré-teste (adesiva na superfície da zircônia); (AD) Falha adesiva na superfície da zircônia; (MX1) Falha adesiva na superfície da zircônia + falha coesiva do cimento; (MX2) Falha adesiva na superfície da zircônia + Falha coesiva da cerâmica à base de sílica.

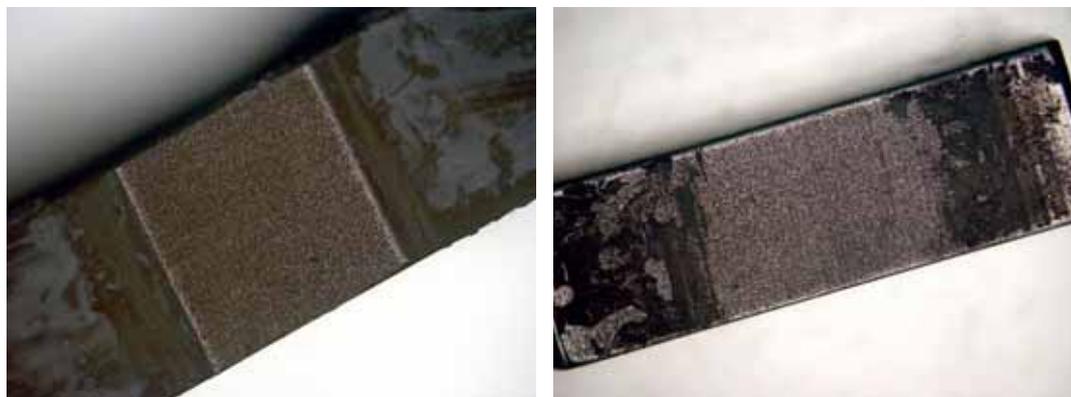


Figura 11 - Micrografia representativa do tipo de falha (AD): falha adesiva na superfície da zircônia (Grupo Controle).

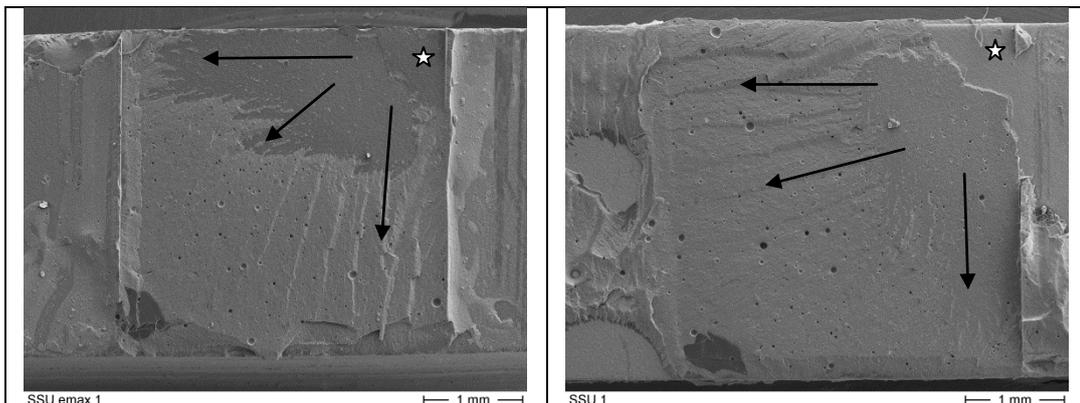


Figura 12 - Micrografia representativa do tipo de falha (MX1): falha adesiva na superfície da zircônia + falha coesiva do cimento (Grupo Silicatização). As setas indicam a direção de propagação da fratura; ☆ indica a origem da fratura.

5.4 Resistência mecânica e limite de fadiga

As médias e respectivos desvios-padrão da resistência inicial foram $922,3 \pm 97,4$ MPa para o grupo controle, $1258,4 \pm 191,2$ MPa para o grupo Silicatização, e $997,3 \pm 90,8$ MPa para o grupo Glaze/HF. Após análise de Weibull, pode-se observar que para o parâmetro de módulo de Weibull (m), ou confiabilidade do material, os tratamentos de superfície testados não apresentaram variação antes e após ciclagem mecânica, porém o grupo Glaze/HF apresentou valores significativamente mais elevados de m (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores de módulo de Weibull (m) e respectivos intervalos de confiança, de acordo com o tratamento de superfície e a realização ou não de ciclagem mecânica (CM)

Tratamento de superfície	CM	m	C.I.
Controle	Sem	11,1	7,02 – 14,9
	Com	9,01	5,53 – 12,3
Silicatização	Sem	7,27	4,46 – 9,90
	Com	8,76	5,38 – 11,9
Glaze/HF	Sem	19,9	12,2 – 27,1
	Com	26,2	16,1 – 35,7

Para a resistência característica (σ_0), também não houve diferença dentro dos tratamentos de superfície, para as condições ciclada e não ciclada. Já entre os tratamentos de superfície, os grupos Controle e Glaze/HF apresentaram valores de resistência semelhantes, enquanto o grupo silicatização apresentou valores significativamente maiores (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores de resistência característica (σ_0) e respectivos intervalos de confiança, e valores de resistência a 5% ($\sigma_{5\%}$)

Tratamento de superfície	CM	σ_0	C.I.	$\sigma_{5\%}$
Controle	Sem	965,11	918,48 - 1013,3	738,26
	Com	1071,0	1003,8 – 1141,9	770,28
Silicatização	Sem	1343,5	1239,7 – 1454,7	892,73
	Com	1319,1	1234,1 – 1409,1	939,90
Glaze/HF	Sem	1040,3	991,34 – 1091,1	896,11
	Com	1065,5	1042,1 – 1089,3	951,39

A Tabela 6 apresenta os dados obtidos para realização do método de escada: as médias simples de resistência à flexão biaxial para cada tratamento de superfície, a tensão inicial e o incremento de força.

Tabela 6 - Médias simples tensão inicial e incremento de força, referentes a cada tratamento de superfície, utilizados para o método de escada

Tratamento de superfície	Média simples de resistência à flexão biaxial	Tensão inicial	Incremento de Força
Controle	922,3 MPa	645 MPa	32 MPa
Silicatização	1258,4 MPa	880 MPa	44 MPa
Glaze/HF	997,3 MPa	700 MPa	35 MPa

A Tabela 7 apresenta os limites de fadiga e respectivos desvios-padrão obtidos através do método de escada, de acordo com o número de ciclos aplicados e o tratamento de superfície da Y-TZP; mostrando também a porcentagem de diminuição da resistência em função do número de ciclos. O grupo que recebeu silicatização

apresentou os maiores valores de resistência inicial, e também as maiores médias delimitadas de fadiga nas 4 diferentes etapas do *stair-case* (10^2 , 10^3 , 10^4 e 10^5 ciclos). A maior queda do limite de fadiga em relação à resistência inicial, na etapa inicial (10^2 ciclos), foi apresentada para o grupo controle (11,4 %), e a maior queda, para o grupo Glaze/HF, na etapa de 10^5 ciclos (19,9%).

Tabela 7 - Limites de fadiga e respectivos desvios-padrão, e porcentagem de diminuição da resistência, obtidos através do método de escada, de acordo com o número de ciclos tratamento de superfície da Y-TZP.

Tratamento de superfície	Número de ciclos	Limite de fadiga (MPa)	Desvio padrão	Diminuição da resistência em relação à média simples (%)
Controle	10^2	817,00	59,01	11,4
	10^3	784,77	52,69	14,9
	10^4	769,47	79,07	16,6
	10^5	777,00	26,61	15,8
Silicatização	10^2	1147,1	19,52	8,84
	10^3	1096,9	39,89	12,8
	10^4	1072,5	27,68	14,8
	10^5	1023,0	122,3	18,7
Glaze/HF	10^2	912,50	47,93	8,50
	10^3	835,63	29,11	16,2
	10^4	826,88	64,55	17,1
	10^5	799,17	14,24	19,9

A Figura 13 representa os padrões de sobe-desce formados para os três tratamentos de superfície com os respectivos números de ciclos executados. As retas horizontais representam os limites de fadiga obtidos em cada etapa.

A Figura 14 representa a tendência de degradação do material de acordo com o tratamento de superfície executado. Os limites de fadiga foram unidos por uma reta de tendência linear, que foi posteriormente unida, através de uma reta independente, ao valor de resistência inicial. A maior queda na resistência pode ser observada nos primeiros 100 ciclos para todos os materiais. Os grupos que receberam

tratamento de superfície apresentaram maior inclinação da reta no sentido decrescente, representando maior tendência de degradação.

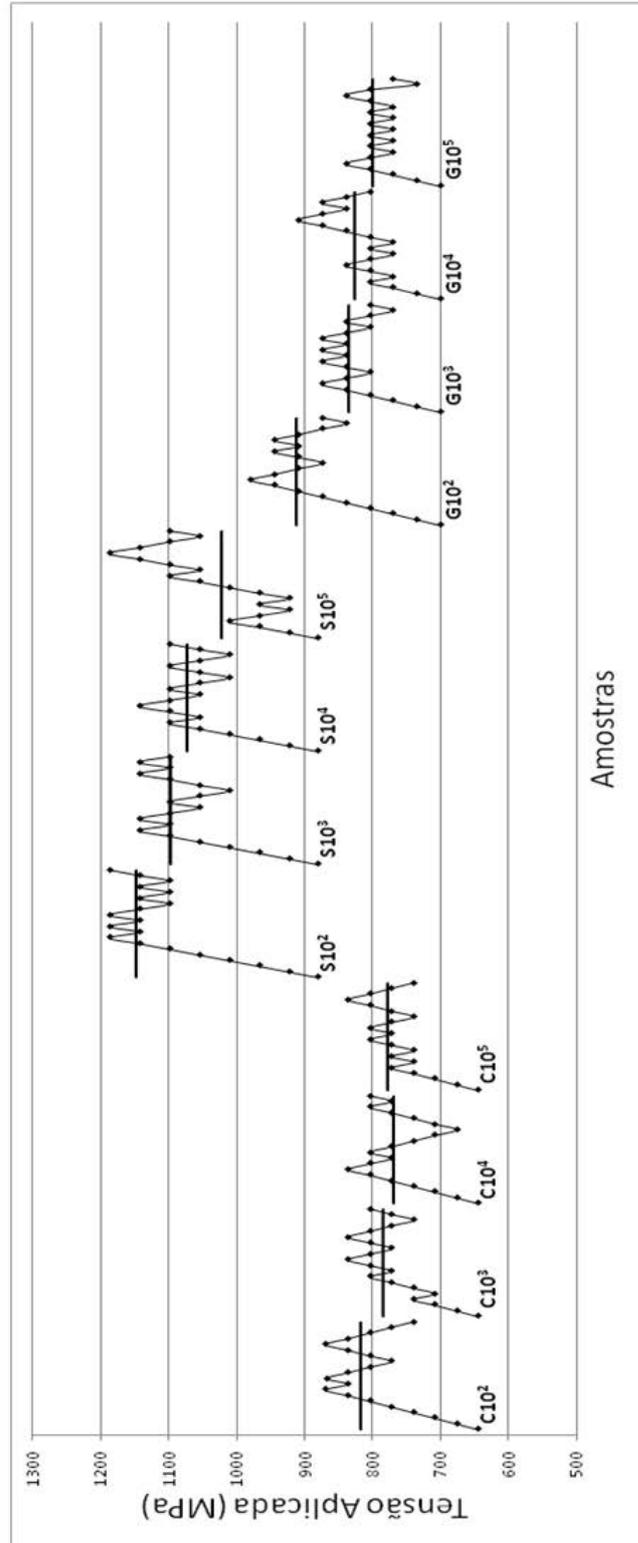


Figura 13 - Padrões de sobre-desce formados para os três tratamentos de superfície com os respectivos números de ciclos executados. As retas indicam a média de cada grupo testado.

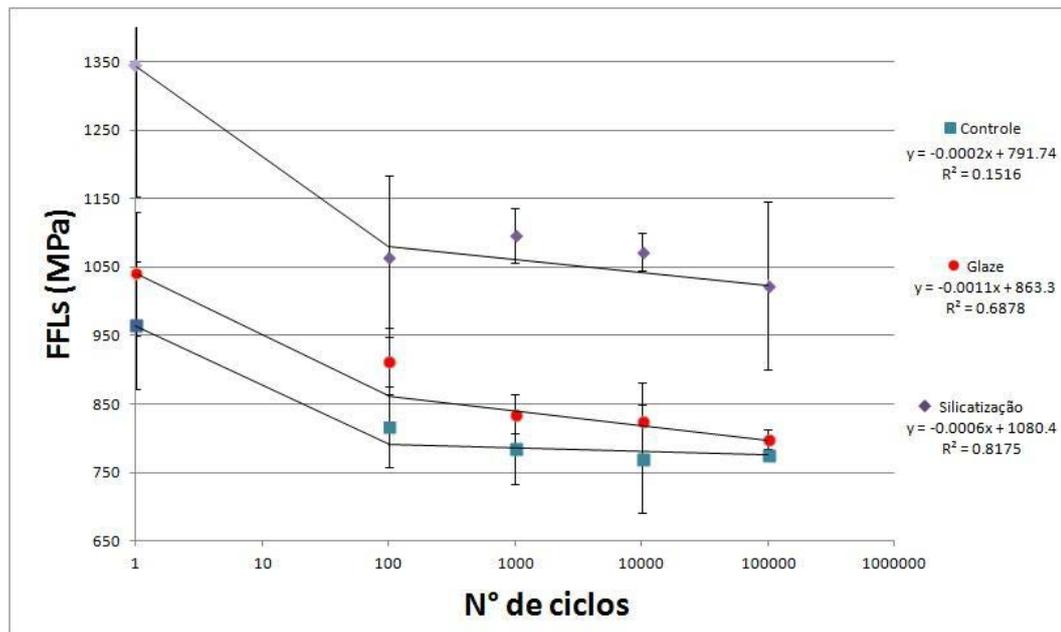


Figura 14 - Valores de resistência à flexão biaxial ($x = 1$) e limites de fadiga de cada tratamento de superfície, de acordo com o número de ciclos executados.

A análise de falha das amostras mostrou que existe correlação (correlação de Pearson) entre o número de fragmentos e a resistência à flexão biaxial das amostras testadas inicialmente ($r^2 = 0,896$) (Fig 15) assim como entre a tensão aplicada no *stair-case* e o número de fragmentos das amostras fraturadas ($r^2 = 0,701$) (Figura 16). A Figura 17 mostra dois exemplos de discos fraturados com menos e mais fragmentos.

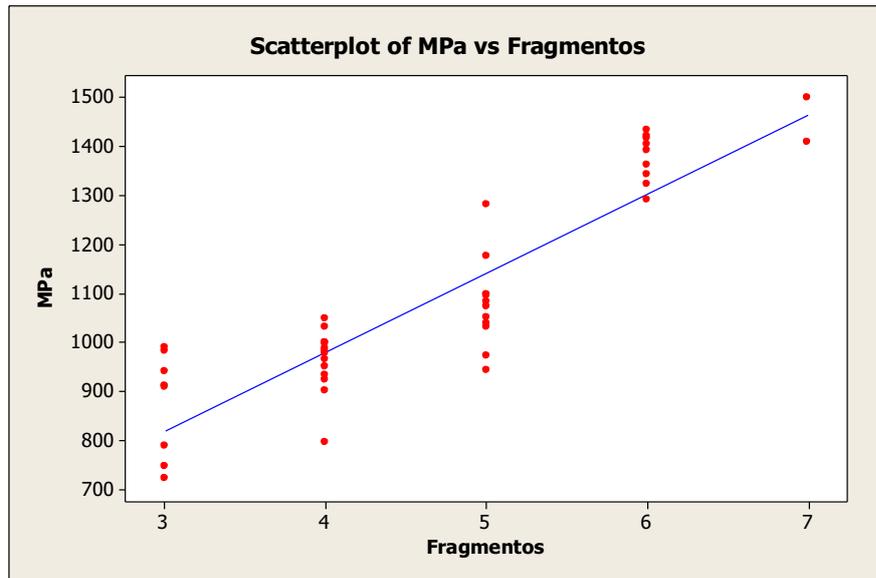


Figura 15 - Gráfico da correlação de Pearson: resistência biaxial inicial VS. número de fragmentos.

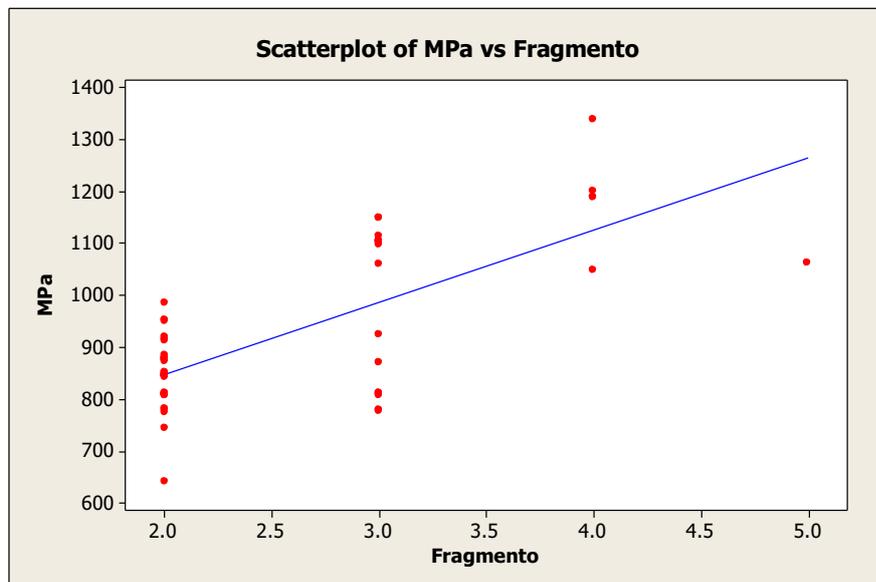


Figura 16 - Gráfico da correlação de Pearson: limite de fadiga VS. número de fragmentos.

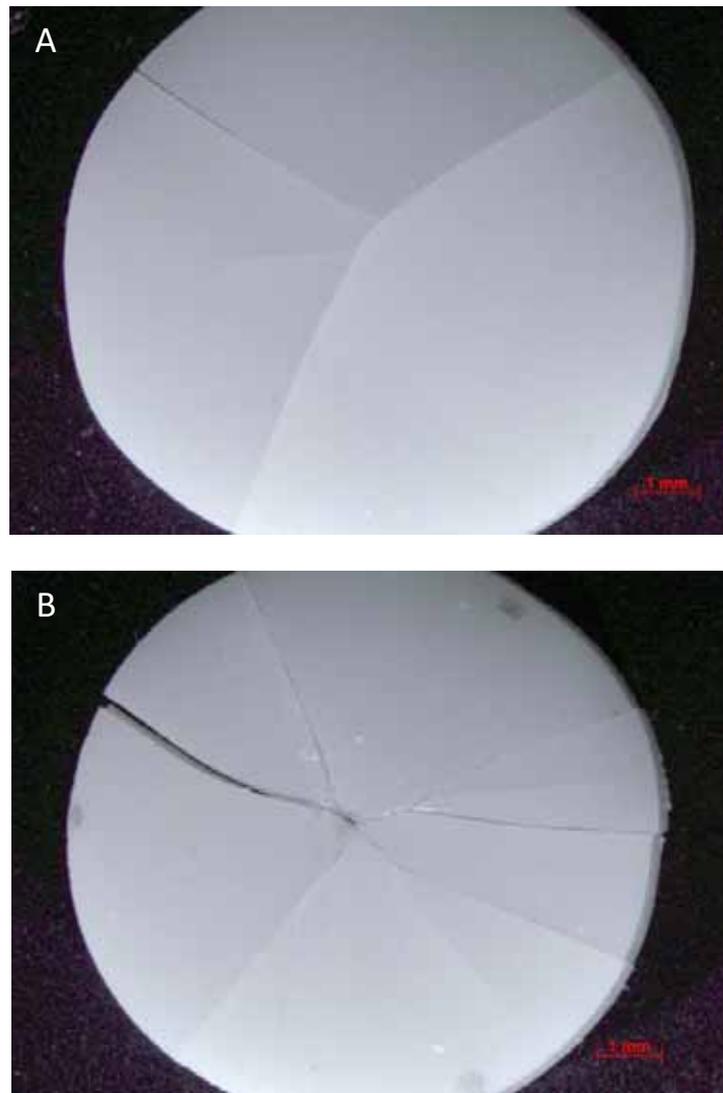


Figura 17 - Amostras representando o tipo de fratura apresentado pelos discos durante ensaio de resistência inicial. 3 fragmentos: A) Glaze/HF: 910,3 MPa, e 6 fragmentos: B) Silicatização: 1409,1 MPa.

As Figuras 18 à 22 mostram os diferentes tipos de falha encontrados, de acordo com o tratamento de superfície, o envelhecimento aplicado e a resistência ou tensão aplicada para cada amostra. O grupo controle apresentou os defeitos iniciadores de fratura localizados na superfície do material. O grupo Glaze/HF apresentou padrão semelhante, e em alguns casos, a o defeito de origem estava relacionado às zonas de remoção de Glaze/HF pelo condicionamento com HF. Já para o grupo

jateado, a origem estava localizada logo abaixo da superfície, na maioria dos casos.

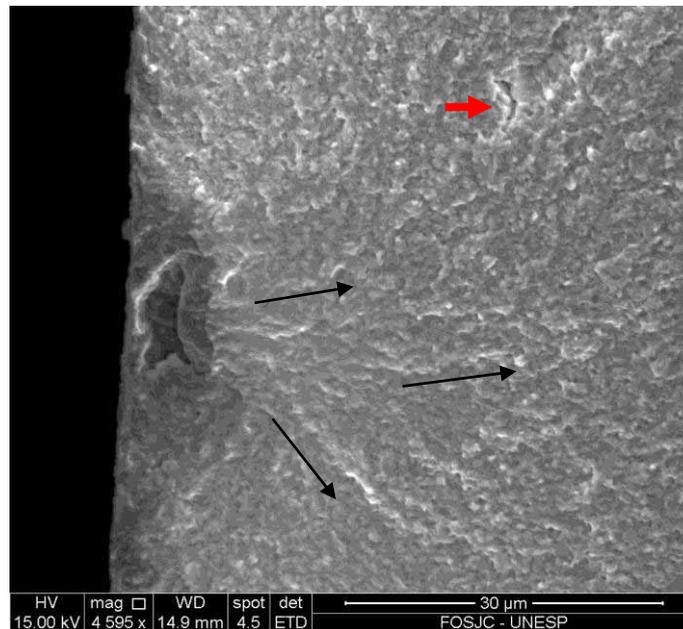


Figura 18 - Falha próxima à superfície. Grupo Silicatização, método de escada de 10^5 ciclos, tensão aplicada: 1017,5 MPa, ciclos para fratura: 215. Setas vermelhas indicam poros no corpo do material. Setas pretas indicam o sentido de propagação da fratura.

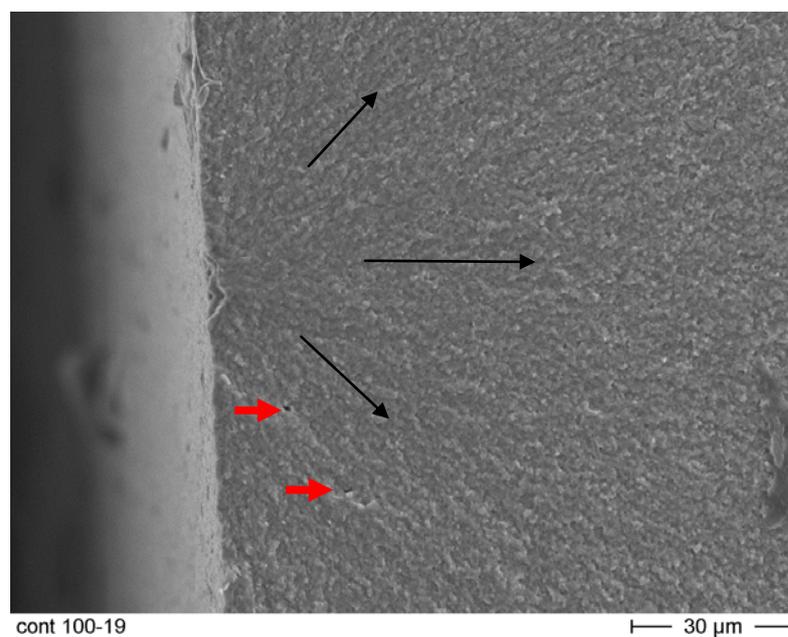


Figura 19 - Falha na superfície. Grupo controle, método de escada de 10^2 ciclos, tensão aplicada: 775,18 MPa, número de ciclos até a fratura: 73. Setas vermelhas indicam poros no corpo do material. Setas pretas indicam o sentido de propagação da fratura.

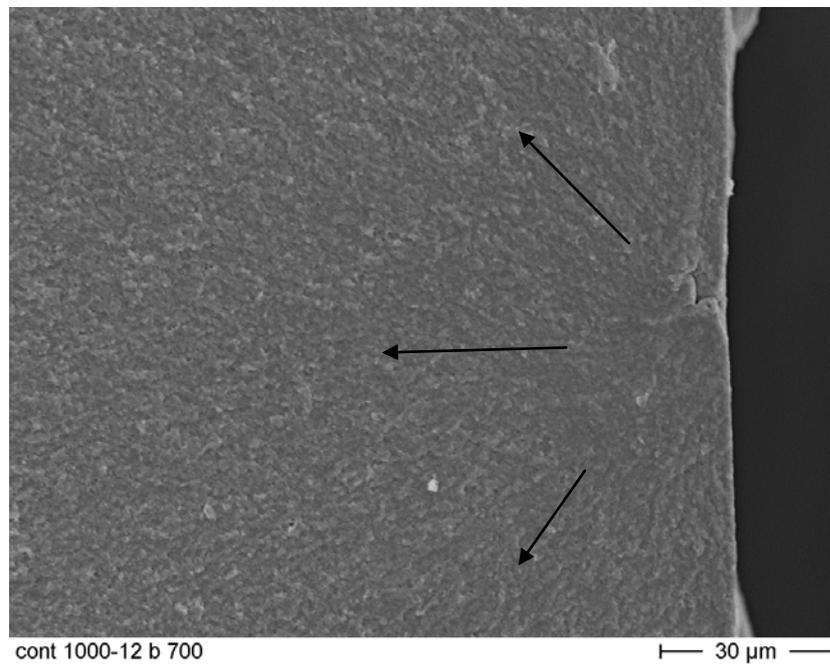


Figura 20 - Falha na superfície. Grupo Controle, método de escada de 10^3 ciclos, tensão aplicada: 809,1 MPa, número de ciclos até a fratura: 166. Setas pretas indicam o sentido de propagação da fratura.

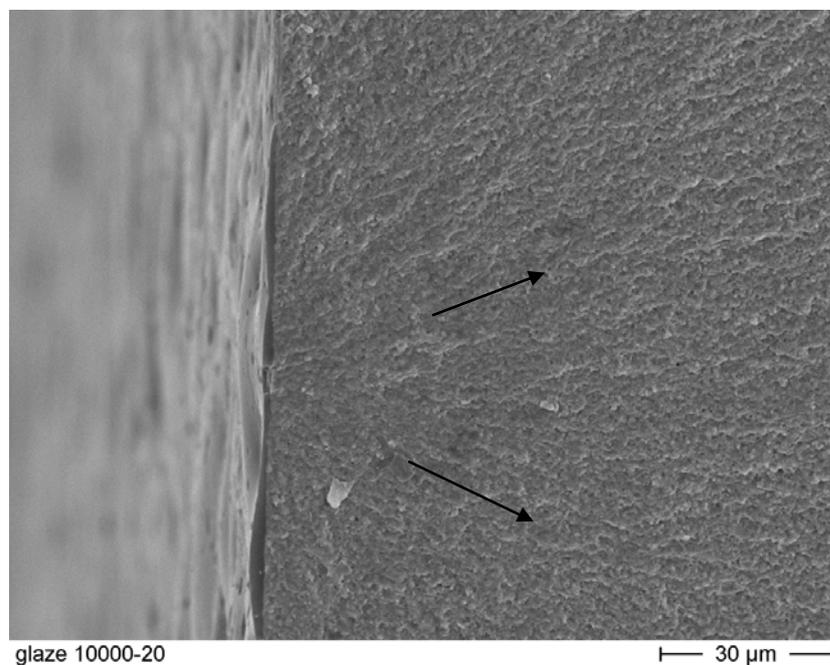


Figura 21 - Falha na superfície. Grupo Glaze/HF, método de escada de 10^4 ciclos, tensão aplicada: 877,62 MPa, número de ciclos até a fratura: 429. Setas pretas indicam o sentido de propagação da fratura.

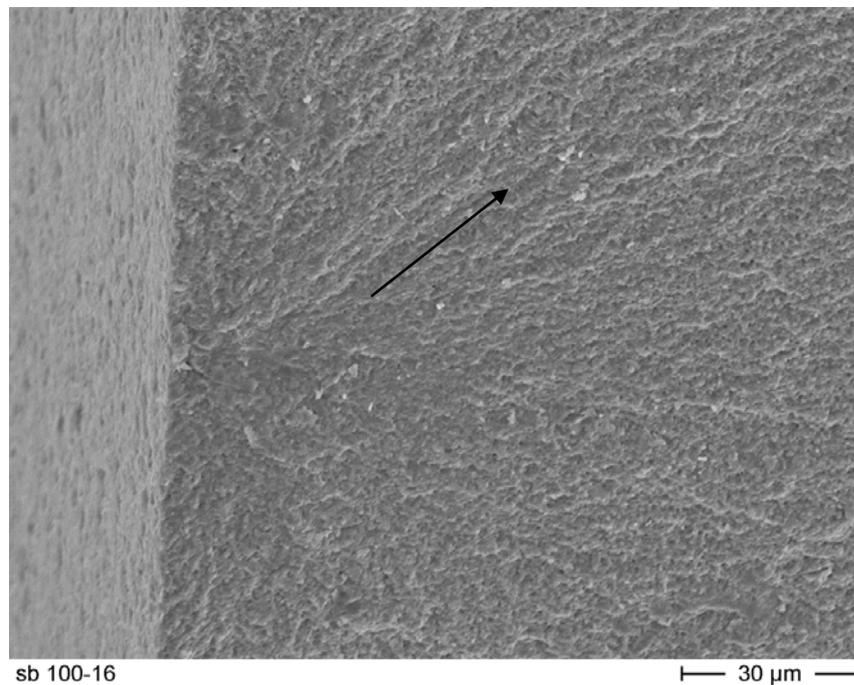


Figura 22 - Falha próxima à superfície. Grupo Silicatização, método de escada de 10^2 ciclos, tensão aplicada: 1189,6 MPa , número de ciclos até a fratura: 18. Setas pretas indicam o sentido de propagação da fratura.

A Figura 23 mostra duas amostras do grupo Silicatização, submetidas ao método de escada, que falharam com diferentes números de ciclos, ambas com falhas internas próximas à superfície. Não foi possível identificar sinais de crescimento lento de trincas na superfície de fratura da amostra que suportou maior número de ciclos, comparada à superfície de fratura da amostra que suportou menor número de ciclos.

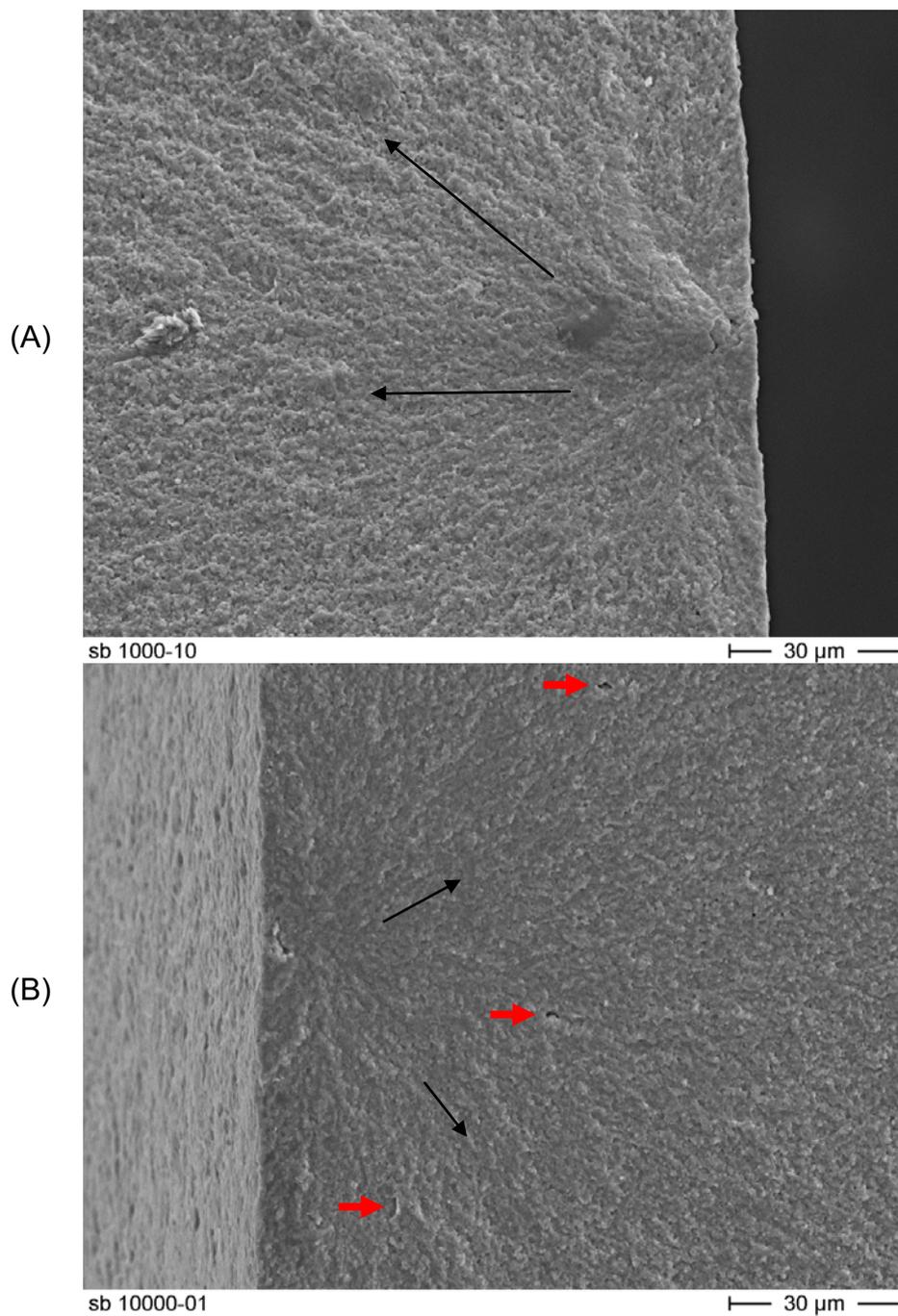


Figura 23 - Amostras do grupo Silicatização: (A) método de escada de 10^3 ciclos, tensão aplicada: 1099,1 MPa, ciclos para fratura: 4; (B) método de escada de 10^4 ciclos, tensão aplicada: 884,4 MPa, ciclos para fratura: 9.456 ciclos. Setas vermelhas indicam poros no corpo do material. Setas pretas indicam o sentido de propagação da fratura.

6 DISCUSSÃO

6.1 Adesão

Com relação à resistência adesiva entre cimento resinoso e Y-TZP, em função dos tratamentos de superfície realizados na zircônia, a hipótese sugerida foi aceita, pois o grupo que recebeu Silicatização apresentou os maiores valores de resistência adesiva. A aplicação de Glaze/HF também apresentou aumento dos valores de resistência adesiva em relação ao grupo Controle.

Este estudo utilizou um teste de tração inovador para avaliação da resistência adesiva. Testes de resistência ao cisalhamento tem sido usados para avaliação da adesão à zircônia, porém a distribuição não homogênea de tensões geralmente leva a valores subestimados de resistência adesiva (Braga et al., 2010). O teste de tração aplicado neste estudo emprega uma área adesiva de $9,0 \text{ mm}^2$, evitando a etapa de corte das amostras, necessária para o teste de microtração, o qual pode resultar na introdução de defeitos críticos e tensões residuais ao redor da interface adesiva.

O teste empregado também assegura a união das interfaces de forma paralela, a remoção dos excessos de cimento é facilitada (como pode ser observado na Figura 4), promovendo uma área adesiva bem delimitada, facilidade e precisão no momento da confecção das amostras, distribuição das tensões de forma mais balanceada devido ao uso de um fio de tração de alto modulo elástico, fixado a uma polia, o que permite a melhor distribuição das forças de tração entre os dois pontos de aplicação de carga (Lohbauer et al., 2008) (Figura 5), evitando tensões de torção.

Os valores de resistência adesiva obtidos foram medidos após termociclagem. O número de ciclos utilizados (2.500) neste estudo é relativamente baixo, quando comparado a outros estudos, porém foi suficiente para resultar na falha prematura das amostras com valores de adesão muito baixos (ex. grupo controle). Já foi demonstrado em outros estudos que a aplicação de termociclagem leva a uma diminuição dos valores de resistência adesiva entre cimento resinoso e zircônia (Koizumi et al., 2012; Lung et al., 2012; Azimian et al., 2012). A combinação de degradação hidrolítica, difusão de água na interface (Matinlinna et al., 2009), e irradiação térmica durante o processo de envelhecimento favorecem a degradação da interface adesiva.

Nenhuma amostra do grupo controle sobreviveu à termociclagem, indicando baixíssimo potencial adesivo nesta condição. O alto teor cristalino da zircônia, e a ausência de porção vítrea em sua constituição tornam a adesão à esta superfície menos eficiente (Bottino et al., 2005; Aboushelib et al., 2008). Além disso, a análise da superfície por perfilometria indicou que a rugosidade foi aumentada após jateamento e aplicação de glaze seguido de condicionamento ácido, em comparação com o grupo controle, o qual apresentou maior lisura superficial. Superfícies que apresentam maior rugosidade permitem um maior embricamento micromecânico entre o agente de cimentação e a superfície cerâmica, gerando maiores valores de resistência adesiva (Xible et al., 2006; Fleming et al., 2004).

O jateamento com partículas de óxido de alumínio modificadas por sílica na superfície da zircônia, seguido de aplicação de silano, promove, além do embricamento mecânico, adesão química entre a superfície cerâmica e o cimento resinoso (Vanderlei et al., 2014; de Castro et al., 2012; Chen et al. 2012). A sílica depositada sobre a zircônia é unida à matriz orgânica do cimento resinoso através do silano (Kelly, Denry 2008). O impacto das partículas modificadas por sílica resulta na criação de uma camada de sílica na superfície da zircônia, tornando a

superfície cristalina mais propensa à silanização e cimentação adesiva. A subsequente aplicação de silano aumenta a resistência adesiva, como demonstrado em outros estudos (Matinlinna et al. 2005; Hooshmand et al., 2013).

A aplicação de uma fina camada vítrea (glaze) sobre a superfície da zircônia, seguida de condicionamento ácido e silanização também resultou em amostras viáveis para teste após termociclagem. De modo semelhante ao visto no caso do jateamento, a aplicação de glaze gera uma camada de sílica sobre a superfície, facilitando a adesão ao cimento resinoso através da aplicação de agente silano (Ntala et al., 2010; Kitayama et al., 2009).

A situação ideal para adesão em zircônia seria quando conseguíssemos obter uma adesão forte e estável, sem que sejam gerados danos na superfície do material, como os mostrados após jateamento (Studart et al., 2007; Zhang et al., 2004). Poucos estudos avaliaram o efeito do jateamento nas propriedades mecânicas da zircônia em longo prazo (Scherrer et al., 2011). Neste sentido, grupos com aplicação de glaze, condicionamento ácido e aplicação de silano podem representar uma boa opção como tratamento de superfície de cerâmicas a base de zircônia, visto que resultaram em melhora da adesão, sem alteração perceptível da microestrutura da cerâmica.

Atualmente, novos primers, chamados universais, estão disponíveis no mercado, e são indicados para uma variedade de diferentes materiais. Sua ampla indicação pode eliminar o risco de se usar um primer inadequado para procedimentos adesivos, simplificando passos e aumentando a aceitação dos protocolos adesivos na prática clínica (Azimian et al., 2012). Estes novos primers tem mostrado bons resultados de resistência adesiva em substituição de primers específicos (Azimian et al., 2012). Outra boa indicação para primers universais são situações de reparo intra-oral, visto que a exata natureza da fratura, e dos materiais envolvidos pode ser desconhecida, e o uso de um primer

universal representa uma alternativa prática e compatível, quaisquer que sejam os materiais envolvidos.

6.2 Resistência mecânica e limite de fadiga

Com relação à avaliação da resistência à flexão e dos limites de fadiga, a hipótese de que os tratamentos de superfície não afetariam estas propriedades na Y-TZP não foi aceita. Os resultados mostraram que tanto os parâmetros de Weibull quanto os limites de fadiga variaram de forma significativa dependendo da condição de superfície.

A análise de Weibull mostrou que os grupos Glaze/HF e Controle apresentaram valores semelhantes de resistência característica, já o grupo Silicatização apresentou valores significativamente maiores (Tabela 5). A resistência característica ou parâmetro de escala σ_0 representa o valor de resistência onde o material tem 63,21% de probabilidade de falha e fornece uma medida mais objetiva da resistência intrínseca do que o valor médio da resistência a flexão. O parâmetro de escala com probabilidade de falha de 5% foi menor para o grupo controle e não houve diferença significativa para os grupos jateado e com aplicação de glaze. Este parâmetro é considerado mais relevante clinicamente em Odontologia, por alguns autores (Teixeira et al., 2007). Nenhum dos tratamentos de superfície alterou os valores de confiabilidade da cerâmica. Uma pequena diminuição do valor de m foi observada para o grupo Silicatização, como relatado por alguns autores (Guess et al., 2010) porém de acordo com os IC, esta não foi significativa (Tabela 4). O módulo de Weibull m é utilizado como uma medida da distribuição das resistências. Quanto maior for o módulo de Weibull, mais coerente/consistente/denso é o material. Em outras palavras, os defeitos são uniformemente distribuídos pelo volume do material; e além disso, a

sua maior confiabilidade estrutural. A ciclagem mecânica não afetou significativamente os valores de módulo, nem os valores de resistência para os grupos testados.

Os mais altos valores de resistência à flexão foram obtidos para o grupo que recebeu jateamento, e provavelmente ocorreram devido à transformação de fase de tetragonal para monoclinica ocorrida neste grupo (9,5 % de fase monoclinica), em comparação com os grupos Controle e Glaze/HF, os quais não apresentaram transformação de fase. Este fenômeno de transformação de fase cria uma camada superficial de compressão, como consequência do aumento de volume nos cristais de zircônia (em torno de 4 % de aumento), levando a uma camada superficial mais resistente e conseqüentemente, a maiores valores de resistência inicial à flexão (Zhang et al., 2004, Borchers et al., 2010). Em algumas situações, os defeitos superficiais induzidos pelos tratamentos de superfície executados na zircônia, podem resultar em locais de concentração de tensões, as quais podem se sobrepor aos efeitos benéficos da camada de compressão e serem danosos às propriedades de fadiga do material (Zhang et al., 2004), resultando em diminuição na resistência à flexão e na resistência à fadiga após envelhecimento (Kosmac et al., 1981; Ban et al., 2007).

Apesar do aumento inicial da resistência à flexão observado no grupo Silicatização, alguns autores sugerem que com a progressão da transformação dos cristais da fase tetragonal para monoclinica, micro-trincas e tensões residuais de tração podem surgir e levar à diminuição da resistência com o passar do tempo (Chevalier et al., 2006). A transformação inicia-se pela superfície do material, como observado no presente estudo, e avança para o corpo do material. Outros estudos também mostram os efeitos negativos da transformação tardia nos parâmetros de fadiga da zircônia (Kosmac et al., 2008).

Todos os grupos experimentais apresentaram diminuição nos limites de fadiga (Tabela 7) com o aumento no número de ciclos. Na

Figura 14, fica claro que a maior queda dos valores de resistência, nos três tratamentos testados, se deu entre 1 e 100 ciclos (diminuição entre 8,5 e 11,4 %). A queda da resistência nos períodos iniciais de fadiga também foi mostrada em estudos anteriores (Borba et al., 2011; Scherrer et al., 2011; Mitov et al., 2011). Por este motivo, podemos classifica a zircônia como um material que sofre fadiga com baixo número de ciclos (*low cycle fatigue material*), ou seja, as maiores quedas de resistência se dão com baixo número de ciclos, sob altos valores de tensão.

Como mencionado anteriormente, houve transformação de fase no grupo submetido ao jateamento, e esta é, também, provavelmente responsável pelos altos valores de limite de fadiga para este grupo (Draughn, 1979; Scherrer et al., 2011). Apesar deste bom desempenho em termos de valores absolutos de limites de fadiga, deve ser observado que a diminuição nesses valores, com o aumento do numero de ciclos, foi maior para os grupos que receberam tratamento de superfície. Esta tendência pode ser observada pela maior inclinação da reta de melhor ajuste dos dados, expressa na Figura 14. Ou seja, um comportamento de degradação mais agressivo ocorreu para os grupos com superfícies alteradas.

A falha por fadiga de cerâmicas cristalinas é controlada pelo crescimento lento de trincas (*slow crack growth* – SCG) a partir de defeitos pré-existentes (Ritter, Humenik, 1979). A tendência de degradação da resistência, representada pela reta de melhor ajuste na Figura 14, mostrou uma tendência relativamente estável após 100 ciclos para o grupo controle, indicando que esta superfície, sem a influência de tratamentos de superfície, é pouco suscetível ao fenômeno de SCG. Por outro lado, as retas mais inclinadas observadas para os grupos com tratamento de superfície indicam que as superfícies alteradas após sinterização são muito mais propensas a sofrer SCG em relação ao grupo controle, e portanto, mais estudos sobre o efeitos destes tratamentos no

tempo de vida da zircônia são necessários para o completo entendimento deste assunto.

Sob condições estáticas, o crescimento lento de trincas é causado pela corrosão na extremidade da trinca, causada pela dissociação dos íons de água. Sob condições cíclicas, os efeitos da degradação na zona de transformação também devem ser considerados, sendo que períodos de serviço clínico menores são esperados, quando comparados a condições de carga estática (Ritter et al., 1979). O presente estudo foi conduzido em ambiente úmido, e a duração do teste variou, de acordo com o número de ciclos, entre 15 min para 100 ciclos, e 7 dias para 10^5 ciclos. Logo, esta maior exposição à água pode ter contribuído para a diminuição da resistência com o aumento do número de ciclos, como observado nos grupos Silicatização e Glaze/HF. Mais especificamente, o contato com o meio úmido pode ser o responsável pela reta mais inclinada também observada no grupo Glaze/HF, tendo em vista que o contato com água diminui a resistência na maioria dos vidros (Morena et al., 1986), agindo quimicamente na extremidade da trinca, favorecendo o crescimento lento e estável de trincas previamente à falha catastrófica (Quinn, 2007).

Durante o processamento e após os tratamentos de superfície, muitos defeitos são criados na superfície do material. Em uma situação clínica, diferentes tipos de danos e defeitos podem ser criados como resultado dos procedimentos de usinagem (Luthardt et al., 2002; Amaral et al., 2014) e podem levar a diferentes desfechos. Porém, a localização da origem da falha na superfície de cimentação foi considerada por Guess et al. (2010) como um fator chave para zircônia tratada, visto que a observação de coroas que sofreram falha clínica mostrou a origem da falha localizada na superfície interna de cimentação destas peças, na região oclusal, onde se concentram as maiores forças de tensão de tração durante a mastigação (Aboushelib et al., 2008).

A análise de falha mostrou que todas as amostras falharam a partir do centro do disco, em direção à periferia, propagando-se entre as esferas de suporte (Quinn, 2007), e a origem da falha estava sempre localizada no lado da amostra submetido à tração. A análise de correlação de Pearson mostrou que houve correlação moderada entre o número de fragmentos e a tensão de fratura, para as amostras submetidas ao teste de flexão biaxial e para as submetidas ao método de escada. Ou seja, quanto maior a resistência, maior o número de fragmentos após fratura dos discos.

A origem da falha foi localizada na superfície nos grupos Controle e Glaze/HF. Para o grupo Controle (Figura 19 e 20) a falha de origem representa provavelmente falhas introduzidas durante a confecção das amostras (Scherrer et al., 2011), ou falhas anteriormente localizadas no volume do material, que foram expostas durante o processamento dos blocos (Quinn, 2007). Para o grupo Glaze/HF, as origens de superfície estavam em sua maioria relacionadas às porções onde a camada de glaze foi parcialmente removida pelo condicionamento ácido (Figura 21).

Após o jateamento, as amostras do respectivo grupo mostraram as falhas de origem de fratura localizadas próximas à superfície (a distância entre a falha e a superfície não é maior que o maior diâmetro do defeito iniciador da fratura) (Quinn, 2007), provavelmente devido à camada de compressão formada na superfície da zircônia, como discutido anteriormente. Provavelmente o dano causado na superfície do material não foi extenso o suficiente para ultrapassar a camada de compressão formada, em torno de 0,5 μm de espessura (Sousa et al., 2013; Amaral et al., 2013). Este valor foi calculado de acordo com o proposto por Kosmac et al. (1981), e é baseado na quantidade de fase monoclinica, levando em consideração que uma fração constante de grãos tenha se transformado de forma simétrica ao longo da superfície. Nenhum sinal de SCG foi observado nas superfícies de fratura da zircônia, mesmo para os grupos que receberam tratamento de superfície

e apresentaram maior queda nos limites de fadiga, após suportarem grande número de ciclos antes da fratura (Figura 23).

Nota-se que os tratamentos de superfície executados na cerâmica neste estudo, são necessários para aumento da resistência adesiva a um cimento resinoso, e que devem ser indicados quando o preparo para cimentação de uma peça protética não oferecer retenção mecânica suficiente para manter a peça em posição. Porém, observa-se também, que houve aumento na tendência de degradação da zircônia após estes tratamentos de superfície, em comparação à cerâmica não tratada, o que sugere que mais pesquisas e observação em longo prazo sejam conduzidas a respeito do comportamento da zircônia submetida a estas condições.

7 CONCLUSÃO

- a) A resistência adesiva foi maior para o grupo Silicatização, seguido pelo grupo Glaze/HF;
- b) A aplicação de glaze não promoveu alteração nos valores de resistência à flexão biaxial em comparação ao grupo controle; já a silicatização promoveu aumento dos valores de resistência;
- c) A ciclagem mecânica não alterou a resistência à flexão biaxial, independentemente do tratamento de superfície realizado;
- d) Os limites de fadiga foram maiores para o grupo Silicatização. A tendência de degradação foi maior para os grupos com superfície tratada.

8 REFERÊNCIAS*

Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *J Prosthet Dent.* 2007;98:379-88.

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

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

Aboushelib MN. Evaluation of Zirconia/Resin Bond Strength and Interface Quality Using a New Technique. *J Adhes Dent.* 2011;13:255–60.

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(8):1387-92.

Amaral M, Belli R, Cesar PF, Valandro LF, Petschelt A, Lohbauer U. The potential of novel primers and universal adhesives to bond to zirconia. *J Dent.* 2014;42(1):90-8.

Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dent Mater.* 2002;18(8):590-5.

Azimian F, Klosa K, Kern M. Evaluation of a new universal primer for ceramics and alloys. *J Adhes Dent.* 2012;14(3):275-82.

Ban S, Sato H, Suehiro Y, Nakanishi H, Nawa M. Effect of sandblasting and heat treatment on biaxial flexure strength of the zirconia/alumina nanocomposite. *Key Engin Mater.* 2007;353-6.

* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [homepage na Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [disponibilidade em 2008 ago; citado em 25 ago.] Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Baran G, Boberick K, McCool J. Fatigue of restorative materials. *Crit Rev Oral Biol Med.* 2001;12(4):350-60.

Bona AD, Anusavice KJ, DeHoff PH. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. *Dent Mater.* 2003;19(7):663-9.

Borba M, de Araújo MD, Fukushima KA, Yoshimura HN, Cesar PF, Griggs JA, et al. Effect of the microstructure on the lifetime of dental ceramics. *Dent Mater.* 2011;27(7):710-21.

Borchers L, Stiesch M, Bach FW, Buhl JC, Hübsch C, Kellner T, et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta Biomater* 2010;6:4547–4552.

Bottino MA, Valandro LF, Scotti R, Buso L. The Effect of surface treatments on the resin bond to zirconium-based ceramic. *Int J Prosthodont.* 2005;18(1):60-5.

Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier T de A. Adhesion to tooth structure: a critical review of "macro" test methods. *Dent Mat.* 2010;26(2):e38-49.

Cattell MJ, Chadwick TC, Knowles JC, Clarke RL. The development and testing of glaze materials for application to the fit surface of dental ceramic restorations. *Dent Mat.* 2009;25(4):431–41.

Chen L, Suh BI, Brown D, Chen X. Bonding investigation of primed zirconia ceramics for evidence of chemical bonding and improved bond strength. *Am J Dent.* 2012;25(2):103-8.

Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1999;82(8):2150–4.

Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res* 2007;37:1–32.

Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomater.* 2006;27(4):535–43.

Chong KH, Chai J, Takahashi Y, Wozniak W. Flexural strength of In-Ceram alumina and In-Ceram zirconia core materials. *Int J Prosthodont.* 2002;15(2):183–8.

Collins JA. Failure of materials in mechanical design: analysis, prediction, prevention. New York: John Wiley Sons; 1993.

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

de Castro HL, Corazza PH, Paes-Júnior TA, Della Bona A. Influence of Y-TZP ceramic treatment and different resin cements on bond strength to dentin. *Dent Mat.* 2012;28:1191-7.

Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mat.* 2008;24(3):299-307.

Deville S, Chevalier J, Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials.* 2006;27(10):2186–92.

Deville S, Chevalier J. Martensitic relief observation by atomic force microscope in yttria-stabilized zirconia. *J Am Ceram Soc.* 2003;86(12):2225–7.

Draughn RA. Compressive fatigue limits of composite restorative materials. *J Dent Res.* 1979;58(3):1093-6.

Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Twiggs SW. Dynamic fatigue of feldspathic porcelain. *Dent Mater.* 1993;9(4):269–73.

Fleming GJ, Jandu HS, Nolan L, Shaini FJ. The influence of alumina abrasion and cement lute on the strength of a porcelain laminate veneering material. *J Dent.* 2004;32(1):67–74.

Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater.* 2004;20:449–56.

Guess PC, Zhang Y, Kim JW, Rekow ED, Thompson VP. Damage and Reliability of Y-TZP after Cementation Surface Treatment. *J Dent Res.* 2010;89(6):592-6.

Hjerpe J, Fröberg K, Lassila LVJ, Vallittu PK. The effect of heat treatment and feldspathic glazing on some mechanical properties of zirconia. *Silicon.* 2010;2(3):171-8.

Hooshmand T, Matinlinna JP, Keshvad A, Eskandarion S, Zamani F. Bond strength of a dental leucite-based glass ceramic to a resin cement using different silane coupling agents. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2013;17:327-32.

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

Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic; An overview. *Dent Mater.* 2008;24(3):289-98.

Kim B, Zhang Y, Pines M, Thompson VP. Fracture of porcelain veneered structures in fatigue. *J Dent Res.* 2007;86(2):142-6.

Kitayama S, Nikaido T, Maruoka R, Zhu L, Ikeda M, Watanabe A, et al. Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin cements to zirconia ceramics. *Dent Mat J.* 2009; 28(4):446–53.

Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing. *Solid State Ion.* 1980;3/4:489–93.

Koizumi H, Nakayama D, Komine F, Blatz MB, Matsumura H. Bonding of resin-based luting cements to zirconia with and without the use of ceramic priming agents. *J Adhes Dent.* 2012;14(4):385-92.

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

Kosmac T, Oblak C, Marion L. The effects of dental grinding and sandblasting on ageing and fatigue behavior of dental zirconia (Y-TZP) ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:1085–90.

Kosmac T, Wagner R, Claussen N. X- Raya determination of transformation depths in ceramics containing tetragonal ZrO₂. *J Am Ceram Soc.* 1981;64:C72-C73.

Kosmak T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. strength and reliability of surface treated y-tzp dental ceramics. *J Biomed Mater Res: Appl Biomater.* 2000;53(4):304-13.

Lohbauer U, von der Horst T, Frankenberger R, Kramera N, Petschelt A. Flexural fatigue behavior of resin composite dental restoratives. *Dent Mat.* 2003;19(5):435–40.

Lohbauer U, Zipperle M, Rischka K, Petschelt A, Müller F. Hydroxylation of Dental Zirconia Surfaces: Characterization and Bonding Potential. *J Biomed mater Res Part B: Appl Biomater.* 2008;87B:461-7.

Lung CYK, Botelho MG, Heinonen M, Martinlinna JP. Resin zirconia bonding promotion with some novel coupling agents. *Dent Mat.* 2012;28(8):863-72.

Luthardt RG, Holzhüter M, Sandkuhl O, Herold V, Schnapp JD, Kuhlisch E. Reliability and properties of ground y-tzp-zirconia ceramics. *J Dent Res.* 2002;81(7):487-91.

Mair L, Padipatvuthikul P. Variables related to materials and preparing for bond strength testing irrespective of the test protocol. *Dent Mater.* 2010;26(2):e17-23.

Matilina JP, Lassila LVJ, Kangasniemi I, Yli-Urpo A, Vallittu PK. Shear bond strength of bis-GMA and novel hyperbranched methacrylated polyester resin on silanated titanium substrate. *Dent Mat.* 2005;21(3):287-96.

Martinlinna JP, Lassila LVJ, Vallittu PK. Experimental novel silane system in adhesion promotion between dental resin and pretreated titanium. *Silicon.* 2009;1:249-54.

Mitov G, Gessner J, Lohbauer U, Woll K, Muecklich F, Pospiech P. Subcritical crack growth behavior and life data analysis of two types of dental Y-TZP ceramics. *Dent Mat.* 2011;27(7):684–91.

Morena R, Beaudreau GM, Lockwood PE, Evans AL, Fairhurst CW. Fatigue of dental ceramics in a simulated oral environment. *J Dent Res.* 1986;65(7):993–7.

Nemli SK, Yilmaz H, Aydin C, Bal BT, Tiras T. Effect of fatigue on fracture toughness and phase transformation of Y-TZP ceramics by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater.* 2011; Nev 21 [Epub ahead of print].

Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, Oka M, Yoshihara K, Minagi S, et al. Ultrasonic cleaning of silica-coated zirconia influences bond strength between zirconia and resin luting material. *Dent Mater J.* 2008;27(6):842-8.

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(10):773-81.

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

Quinn G. Fractography of ceramics and glasses. National Institute of Standards and Technology; 2007.

Rauchs G, Fett T, Munz D, Oberacker R. Tetragonal-to-monoclinic phase transformation in CeO₂-stabilised zirconia under uniaxial loading. *J Eur Ceram Soc.* 2001;21:2229–41.

Ritter JE, Humenik JN. Static and dynamic fatigue of polycrystalline alumina. *J Mater Sci.* 1979;14(3):626-632.

Salazar Marocho SM, Studart AR, Bottino MA, Della Bona A. Mechanical strength and subcritical crack growth under wet cyclic loading of glass-infiltrated dental ceramics. *Dent Mat.* 2010;26(5):483-90.

Schalch MV. Estudo da fadiga flexural de porcelana feldspática: efeito da ciclagem mecânica e limite de resistência pelo método de escada [tese]. Araraquara (SP): Faculdade de Odontologia de Araraquara, UNESP – Univ Estadual Paulista; 2006.

Scherrer SS, Cattani-Lorente M, Vittecoq E, de Mestral F, Griggs JA, Wiskott HW. Fatigue behavior in water of YTZP zirconia ceramics after abrasion with 30 µm silica-coated alumina particles. *Dent Mater.* 2011;27(2):e28-42.

Shiavon MA, Redondo SUA, Pina SRO, Yoshida IVP. Investigation on Kinetics of Thermal Decompositions in Polysiloxane Network Used as precursors os Silicon Oxycarbide Glasses. *J Non-Cryst Sol.* 2002;304(1-3):92-100.

Souza RAO, Valandro LF, Melo RM, Machado JPB, Bottino MA, Özcan M. Air-particle abrasion on zirconia ceramic using different protocols: effects on biaxial flexural strength after cyclic loading, phase transformation and surface topography. *J Mech Behav Biomed Mater* 2013;26:155-63.

Spohr AM, Sobrinho LC, Consani S, Sinhoreti MA, Knowles JC. Influence of surface conditions and silane agent on the bond of resin to IPS Empress 2 ceramic. *Int J Prosthodont.* 2003;16(3):277-82.

Studart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ. In vitro lifetime of dental ceramics under cyclic loading in water. *Biomaterials.* 2007;28(17):2695-705.

Subasi MG, Inan Ö. Evaluation of the topographical surface changes and roughness of zirconia after different surface treatments. *Lasers Med Sci.* 2012;27(4):735-742.

Taskonak B, Griggs JA, Mecholsky JJ, Yan JH. Analysis of subcritical crack growth in dental ceramics using fracture mechanics and fractography. *Dent Mater.* 2008;24(5):700–7.

Teixeira EC, Piascik JR, Stoner BR, Thompson JY. Dynamic fatigue and strength characterization of three ceramic materials. *J Mater Sci Mater Med.* 2007;18(6):1219–24

Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by x-ray diffraction. *J Amer Ceram Soc.* 1984;67(6):C119-21.

Valandro LF, Mallmann A, Della Bona A, Bottino MA. Bonding to densely sintered alumina- and glass infiltrated aluminum / zirconium-based ceramics. *J Appl Oral Sci.* 2005;13(1):47-52.

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

Valandro LF. Cimentação adesiva de restaurações cerâmicas. In: Bottino MA. *Percepção*. São Paulo: Artes médicas; 2009.

Vanderlei A, Bottino M, Valandro L. Evaluation of resin bond strength to yttria-stabilized tetragonal zirconia and framework marginal fit: comparison of different surface conditionings. *Oper Dent.* 2014; 39(1):50-63.

Vanderlei AD. Resistência de união e discrepância marginal absoluta de infraestruturas feitas em cerâmica y-tzp: influência de novos métodos de tratamento de superfície [tese]. São José dos Campos (SP): Faculdade de Odontologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2011.

Wallin K. Fracture toughness of engineering materials: estimation and application. EMAS Publishing; 2011.

Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. *J Appl Mech.* 1951;18:293–7.

Wiskott HWA, Meyer M, Perriard J, Scherrer SS. Rotational fatigue-resistance of seven post types anchored on natural teeth. *Dent Mat.* 2007;23(11):1412–9.

Xible AA, de Jesus Tavares RJ, Araujo C, Bonachela W. Effect of silica coating and silanization on flexural and resin composite Bond strength of zirconia posts: an in vitro study. *J Prosthet Dent.* 2006;95(5):224-9.

Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of Sandblasting on the Long-Term Performance of Dental Ceramics. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater.* 2004;71(2):381–6.