



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

VIVIANE MARIA GONÇALVES DE FIGUEIREDO

**EFEITO DE NANOFILMES DEPOSITADOS A PLASMA NA
RESISTÊNCIA DE UNIÃO DE UM CIMENTO RESINOSO A UMA
CERÂMICA À BASE DE ZIRCÔNIA**

2014

VIVIANE MARIA GONÇALVES DE FIGUEIREDO

**EFEITO DE NANOFILMES DEPOSITADOS A PLASMA NA
RESISTÊNCIA DE UNIÃO DE UM CIMENTO RESINOSO A UMA
CERÂMICA À BASE DE ZIRCÔNIA**

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. Lafayette Nogueira Júnior

Co-orientador: Prof. Adj. Marcos Massi

São José dos Campos

2014

Apresentação gráfica e normatização 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; 2014.

Figueiredo, Viviane Maria Gonçalves de
Efeito de nanofilmes depositados a plasma na resistência
de união de um cimento resinoso a uma cerâmica à base de
zircônia / Viviane Maria Gonçalves de Figueiredo. - São José
dos Campos : [s.n.], 2014.
165 f. : il.

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

Orientador: Lafayette Nogueira Júnior
Co-orientador: Marcos Massi.

1. Materiais Dentários. 2. Cerâmica. 3. Cimentação. 4.
Resistência ao cisalhamento. 5. Envelhecimento. I. Nogueira
Júnior, Lafayette, orient. II. Massi, Marcos, co-orient. III.
Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos,
UNESP - Univ Estadual Paulista. IV. Universidade Estadual
Paulista 'Júlio de Mesquita Filho'. V. UNESP - Univ Estadual
Paulista. VI. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Achille Bassi e Seção Técnica de Informática,
ICMC/USP com adaptações - STATi e STI do ICT/UNESP. Dados fornecidos pelo autor.

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, 07 de outubro de 2014
E-mail: vivi_mfigueiredo@yahoo.com.br

Assinatura: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Adj. Lafayette Nogueira Júnior (Orientador)

Instituto de Ciências e Tecnologia
UNESP - Univ Estadual Paulista
Campus de São José dos Campos

Prof. Adj. Renato Sussumu Nishioka

Instituto de Ciência e Tecnologia
UNESP – Univ Estadual Paulista
Campus de São José dos Campos

Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho

Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)
São José dos Campos

Prof.Dr. Eron Toshio Colauto Yamamoto

Faculdade Nove de Julho (UNINOVE)
São Paulo

Prof.Dr. Rubens Nisei Tango

Instituto de Ciências e Tecnologia
UNESP - Univ Estadual Paulista
Campus de São José dos Campos

São José dos Campos, 07 de Outubro de 2014.

DEDICATÓRIA

À **Deus** que sempre abençoa, ilumina, rege e guarda meus caminhos.

Aos meus pais **Reginaldo e Regiane Figueiredo** pelo amor, carinho, apoio incondicional e incentivo nesta jornada. Sempre priorizaram pela minha educação e por fazer de mim uma pessoa de valores e princípios cristãos. E mesmo distantes se fizeram presentes diariamente neste momento da minha vida. Sem meus pais, nada na minha vida seria possível. Obrigada! Amo muito vocês!

As minhas irmãs **Raissa e Lilian** pelo amor, carinho, amizade e bom humor que foram tão importantes para minha conquista.

Aos meus avós paternos **Joel Figueiredo e Maria Rodrigues** e a minha avó materna **Idalci Macedo** por serem exemplos de amor e vida.

Em memória ao meu avô materno **Stoecel Martins**.

Aos meus **Familiares** pelo carinho e amizade.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia na pessoa do diretor da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, **Prof. Dr. Carlos Augusto Pavanelli** e do vice-diretor **Prof. Tit. Estevao Tomomitsu Kimpara**.

Ao Programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora, em nome da coordenadora do programa **Prof^a. Tit. Marcia Carneiro Valera** e do coordenador da especialidade Prótese Dentária **Prof. Tit. Marco Antônio Bottino**.

Ao meu orientador **Prof. Adj. Lafayette Nogueira Júnior** pela orientação, por confiar e acreditar em mim para a realização desta pesquisa; por está sempre disposto a ajudar em todos os momentos que precisei. Pela amizade, bom humor, disponibilidade, e por me receber tão bem no ICT- UNESP. Bem como pelos ensinamentos clínicos e paciência comigo durante o curso.

Ao **Prof. Marcos Massi** pela co-orientação, intensa colaboração, dedicação com esta pesquisa e por sempre está disposto a contribuir em tudo que foi preciso.

Ao **Prof. Argemiro Soares da Silva Sobrinho** pelo apoio, ensinamentos, disponibilidade para sempre me receber no Instituto de Tecnologia Aeronáutica - ITA, paciência em escutar e boa vontade para ajudar.

Aos **Prof. João Paulo Barros Machado (INPE)**, **Prof. Richard Landers (UNICAMP)** e **Prof^a. Lúcia Vieira (Univap)** pela contribuição com esta pesquisa, realizando algumas das análises complementares.

Ao **Prof. José Renato Cavalcanti de Queiroz** por se fazer sempre disponível para as longas discussões deste estudo.

Aos Laboratórios de Pesquisa **Materiais Odontológicos e Prótese (ICT-UNESP)**; **Plasma e Processos (ITA)**; **Nanotecnologia e Processos a Plasma**

(Univap); Física de Superfícies (UNICAMP -Campinas); Associado de Sensores e Materiais (INPE).

A **FundUnesp** pelo auxílio a pesquisa.

Aos **Docentes do Programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora**, pelo aprendizado.

Aos funcionários **Marcos Vestali e Thaís Cachuté Paradella** pela amizade e auxílios prestados durante o desenvolvimento desta pesquisa, e da minha permanência em São José dos Campos.

As amigas **Laura Lepesqueur e Caroline Cotes** pela amizade, carinho estando sempre dispostas a ajudar.

A Família Paraibana em São José dos Campos, **Aline Lins e Sarina Maciel**, que conquistei e tenho imenso carinho.

Aos amigos **Talitha, Elen, Ariane, Alecsandro, Rafaela, Gabriela, Natália, Geraldo, Vanessa, Júlio** pela amizade e companheirismo.

As colegas de república Tiemi, Letícia e Amanda pelo carinho e
companherismo.

Aos **Funcionários da secção de Pós-Graduação** por estarem sempre
dipostos a esclarecer todas as minhas dúvidas.

E aos demais colegas do programa pela convivência.

É preciso força para sonhar e perceber

Que a estrada vai além do que se vê

(Marcelo Camelo)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE QUADROS E TABELAS.....	22
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	25
RESUMO.....	29
ABSTRACT.....	30
1 INTRODUÇÃO.....	31
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	33
2.1 Zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítrio.....	33
2.2 Fenômeno da adesão.....	36
2.3 Tratamentos de superfície em cerâmicas Y-TZP.....	39
2.4 Testes de resistência de união, fractografia e análises complementares.....	53
3 PROPOSIÇÃO.....	62
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	64
4.1 Materiais Utilizados.....	64
4.2 Método.....	65
4.3 Análise dos Resultados.....	87
5 RESULTADOS.....	89
5.1 Espessura dos nanofilmes.....	89
5.2 Carga crítica para ruptura dos nanofilmes.....	89
5.3 Análise Morfológica.....	91
5.4 Análise Química por XPS/ESCA.....	96
5.5 Análise de Ângulo de Contato.....	109
5.6 Análise da resistência de união inicial e após o	

envelhecimento do conjunto zircônia e cimento resinoso.....	111
5.7 Análise da superfície de fratura.....	117
6 DISCUSSÃO.....	127
7 CONCLUSÃO.....	141
8 REFERÊNCIAS.....	142
APÊNDICES.....	150

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do ângulo de contato, que é obtido pelo ângulo interno (θ) de uma gota de líquido em contacto com um sólido, corresponde às energias de superfície (γ) de cada interface (γ_{SL} , γ_{SV} , γ_{LV}). Formação do ângulo pelas tangentes das interfaces e ponto de intersecção das três fases sólido, líquido e vapor (Oliveira Júnior, 2009).....	39
Figura 2 - Esquema de reator PECVD, evidenciando os componentes do reator e a formação de plasma sobre um substrato.....	46
Figura 3 - Análise morfológica, química, energia de superfície e estrutura foram encontradas entre as pesquisas.....	60
Figura 4 - Dimensões dos espécimes confeccionados para o estudo.....	66
Figura 5 - Sistema de plasma utilizado na pesquisa. A) reator a plasma + painel de controle, em que se visualiza fluxo do gás, potência, pressão; B) orifícios (porção inferior da tampa) que libera os gases para o interior da câmara; C) sistema de deposição de nanofilmes à base de sílica pode ser visualizado tubo de ensaio com o gás Hexadimetilsiloxano, em estado líquido, conectado a câmara; D) sistema de deposição de nanofilmes à base de Fluoreto; E) janela lateral de observação da deposição.....	68

Figura 6 - Esquema do reator a plasma utilizado na pesquisa para crescimento do nanofilme à base de Sílica (SiO ₂).....	70
Figura 7 - Esquema do reator a plasma utilizado na pesquisa para Crescimento de nanofilmes à base de Fluoreto.....	72
Figura 8 - Crescimento do nanofilme a base de sílica sobre a lâmina de silício e formação do degrau. A) durante o processo de deposição a plasma; B) após a deposição a plasma, degrau formado na lâmina de.....	76
Figura 9 - Mensuração da espessura dos nanofilmes pelo programa Vision 32. A) nanofilme à base de sílica; B) nanofilme à base de fluoreto.....	77
Figura 10 - Dispositivo para cimentação. A) delineador modificado; B) platô superior; C) orifício sobre o platô com diâmetro externo de 30 mm e diâmetro interno de 25 mm.	80
Figura 11 - Matriz para cimentação. A) matriz de teflon bipartida; B) encaixe da matrix de teflon no orifício de 30 mm, C) fixação da matriz.....	81
Figura 12 - Etapas da Cimentação. A) espécimes tratados sobre o tubo de PCV e apoiados no braço cilíndrico; B) espécime encaixado na matriz de teflon; C) cimento resinoso inserido com seringa centrix; D) cimento resinoso inserido no orifício de cimentação; E) fotopolimerização; F) inserção do Oxiguard II sobre o cimento resinoso.....	82
Figura 13 - Amostra do estudo. A) dispositivo para cimentação	

destravado para remoção do tubo de PVC + espécime cerâmico + matriz de teflon; B) remoção da matriz de teflon; C) Amostra finalizada (espécime cerâmico + cilindro de cimento resinoso).....	83
Figura 14 - Delineamento experimental. Etapa 2 também inclui a mensuração da espessura e carga crítica ao riscamentos dos nanofilmes.....	86
Figura 15 - Ruptura do nanofilme à base sílica foi observada por meio da emissão acústica em 4N (Carga Crítica para Ruptura).....	90
Figura 16 - Ruptura do nanofilme à base fluoreto foi observada por meio da emissão acústica em 15N (Carga Crítica para Ruptura).....	90
Figura 17 - A) Imagem da superfície polida da zircônia em MEV. Aumento 1.000X (Dectector ETD); B) Imagem da superfície polida da zircônia em MFA, capturada de uma área 10 x 10 μm , Ra= 53,8 nm; Rq= 42,7 nm.....	91
Figura 18 - A) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestida por sílica em MEV. Aumento 1.000X (Dectector ETD); B) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestida por sílica em MFA, capturada de uma área 10 x 10 μm , Ra= 82,6 nm; Rq= 106,0 nm.....	91
Figura 19 - A) Imagem da superfície crescida com nanofilme à base de sílica em MEV. Aumento 1.000X (Dectector ETD); B) e C) Imagem da superfície crescida com nanofilme à base de sílica em MFA, capturada de uma área 10 x 10 μm , Ra= 20,1 nm; Rq= 15,2	

nm (B), e área 3 x 3 µm, Ra= 3,04 nm; Rq= 4,33 nm (C)..... 92

Figura 20 - A) e B) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de sílica em MEV. Aumento de 1.000X (A) e 3.000X (B) (Dectector ETD); C) e D) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de sílica em MFA; capturada de uma área 2 x 2 µm, Ra= 6,33 nm; Rq= 9,20 nm (C), e área 10 x 10 µm, Ra= 84,8 nm; Rq= 123,0 nm (D)..... 93

Figura 21 - A) Imagem da superfície crescida com nanofilme à base de fluoreto em MEV. Aumento 1.000X (Dectector ETD); B) Imagem da superfície crescida com nanofilme à base de fluoreto em MFA; capturada de uma área 10 x 10 µm, Ra= 25,0 nm; Rq= 34,2 nm..... 94

Figura 22 - A) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de fluoreto em MEV. Aumento 1.000X (Dectector ETD); B) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de fluoreto em MFA; capturada de uma área 10 x 10 µm, Ra= 61,5 nm; Rq= 79,1 nm..... 94

Figura 23 - Espectro Zr3d, condição sem tratamento de superfície, apresenta duas condições de energia 182,0 eV e 184,6 eV..... 97

Figura 24 - Espectro Zr3d, condição superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestidas por sílica, apresenta duas condições de energia 182,4 eV - 183,3 eV..... 98

Figura 25 - Espectro Zr3d, condição superfície modificada por nanofilme à base de fluoreto, apresenta duas condições de energia 182,2 eV - 183,2 eV.....	99
Figura 26 - Espectro Zr3d, condição superfície jateamento de óxido de alumínio crescido de nanofilme a base de fluoreto, apresenta duas condições de energia 183,0 eV - 183,4 eV.....	99
Figura 27 - Espectro O1s, condição sem tratamento de superfície, apresenta três níveis de energia 530,0 eV, 531,7 eV e 533,1 eV.....	100
Figura 28 - Espectro O1s, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio revestido por sílica, o pico de energia 532,2 eV agrega a formação de sílica (SiO ₂).....	101
Figura 29 - Espectro O1s, nanofilme à base de sílica, o pico de energia 532,7 eV agrega a formação de sílica (SiO ₂).....	102
Figura 30 - Espectro O1s, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de sílica, o pico de energia 532,9 eV, que também agrega a formação de sílica (SiO ₂).....	102
Figura 31 - Espectro O1s, nanofilme à base de fluoreto, o picos de energia de 529,7 eV e 531,6.eV, agrega a formação de fluoreto de oxigênio.....	103
Figura 32 - Espectro O1s, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de fluoreto, picos de energia de 530,5 eV e 532,3.eV, agrega a formação de fluoreto de oxigênio.....	104

Figura 33 - Deconvulsão dos espectros de Carbono (C1s) em cada tratamento superficial; a) Zr _{polida} ; b) Zr _{jat[#]} ; c) Zr _{SiO₂} ; d) Zr _{jat+SiO₂} ; e) Zr _F ; f) Zr _{jat+F}	105
Figura 34 - Espectro Al2p, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio revestido de sílica, pico de energia de 74,0 eV; e largura meia altura do pico de energia de 2,3 eV.....	106
Figura 35 - Espectro Si2p, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio revestido de sílica, picos com níveis de energia de 99,0 eV e 102,3 eV, evidência de sílica (SiO ₂).....	107
Figura 36 - Espectro Si2p, nanofilme à base de sílica, pico com nível de energia de 103,4 eV, evidência de sílica (SiO ₂).....	107
Figura 37 - Espectro Si2p, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de filme à base de sílica, pico com nível de energia de 103,3 eV, evidência de sílica (SiO ₂).....	108
Figura 38 - Espectro F1s, nanofilme à base de fluoreto, pico com nível de energia de 684,6 eV, evidência de formação de fluoreto de oxigênio; largura meia altura do pico de energia 2,5 eV.....	109
Figura 39 - Espectro F1s, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de fluoreto, pico com nível de energia de 685,2 eV, evidência de formação de fluoreto de oxigênio; largura meia altura do pico de energia 2,6 eV.....	109
Figura 40 - Ângulo de Contato de 59,0° apresentado pela Zircônia polida.....	110

Figura 41 - Ângulo de Contato de 11,2° apresentado pela Zircônia jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestido por sílica.....	110
Figura 42 - Ângulo de Contato de 22,3° apresentado pela Zircônia revestida por nanofilme à base de sílica.....	111
Figura 43 - Ângulo de Contato de 12,5° apresentado pela Zircônia jateada com micropartículas de óxido de alumínio e revestida por nanofilme à base de sílica.....	111
Figura 44 - Ângulo de Contato de 7,5° apresentado pela Zircônia revestida por nanofilme à base de fluoreto.....	111
Figura 45 - Ângulo de Contato imensurável apresentado pela Zircônia jateada com micropartículas de óxido de alumínio e revestida por nanofilme à base de fluoreto.....	111
Figura 46 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva do grupo $Zr_{polida}(TC)$ falha adesiva, ponto A -zircônia e ponto B - resquício do cimento resinoso.....	117
Figura 47 - Imagem de MEV (detector LFD, 82X) da área adesiva do grupo $Zr_{jat}^{\#}(TC)$ falha coesiva, ponto A -zircônia e alumínio e ponto B -resquício do cimento resinoso.....	118
Figura 48 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva do grupo Zr_{SiO_2} falha adesiva, ponto A -silício e ponto B - zircônia.....	119

Figura 49 - Identificação de elementos químicos presentes na área adesiva do grupo Zr_{SiO_2}	119
Figura 50 - Mapeamento da área adesiva do grupo Zr_{SiO_2} , o silício está presente em toda área adesiva (em roxo) apresentando imagem bem definida; e a zircônia encontra-se definida apenas nos pontos B, nos quais ocorreu o destacamento do filme (em vermelho).....	120
Figura 51 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva do grupo $Zr_{jat+SiO_2}(TC)$ falha adesiva, ponto A -silício.....	121
Figura 52 - Identificação de elementos químicos presentes na área adesiva do grupo $Zr_{jat+SiO_2}(TC)$	121
Figura 53 - Mapeamento da área adesiva do grupo $Zr_{jat+SiO_2}(TC)$, a zircônia (em verde) e alumínio (em amarelo) encontram-se por toda a área adesiva, mas não há definição da imagem, devido o nanofilme à base de sílica ser a camada mais superficial nesta área.....	122
Figura 54 - Mapeamento da área adesiva do grupo $Zr_{jat+SiO_2}(TC)$ o silício encontra-se por toda a área adesiva, com definição da imagem, devido o nanofilme à base de sílica ser a camada mais superficial nesta área.....	122
Figura 55 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva cerâmica Y-ZTP do grupo Zr_F falha adesiva, ponto A -Zircônia e flúor, ponto B-cimento resinoso.....	123
Figura 56 - Identificação de elementos químicos presentes na área	

adesiva do grupo Zr_F	123
Figura 57 - Mapeamento da área adesiva do grupo Zr_F , a zircônia encontra-se distribuída por toda área adesiva (em vermelho), o flúor apresenta-se disperso na área em questão (em azul).....	124
Figura 58 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva do grupo Zr_{jat+F} falha adesiva, ponto A -Zircônia, alumínio e flúor, ponto B-cimento resinoso.....	125
Figura 59 - Identificação de elementos químicos presentes na área adesiva do grupo Zr_{jat+F}	125
Figura 60 - Mapeamento da área adesiva do grupo Zr_{jat+F} , a zircônia e alumínio encontra-se distribuídos por toda área adesiva (em vermelho e verde respectivamente).....	126
Figura 61 - Mapeamento da área adesiva do grupo Zr_{jat+F} , o flúor apresenta-se disperso na área em questão (em azul).....	126
Figura 62 - Esquema da deposição de nanofilmes sobre a superfície da zircônia. a) deposição a plasma pela técnica do PECVD; b) nanofilme à base de sílica, os sítios de ligação do silício, o carbono subproduto da reação e as possíveis ligações químicas com o monômero adesivo; c) nanofilme à base de fluoreto, os sítios de ligação O_xF_y , o sulfato subproduto da reação e as ligações químicas geradas com o cimento resinoso; d) 10-metacrilóiloxidecil-dihidrogenio-fosfato do cimento resinoso Panavia F, a molécula de MDP é referenciada por Mirmohammadi et al.(2010).....	138

Figura 63 - Cálculo amostral do estudo.....	150
Figura 64 - Amostra 4; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso.....	155
Figura 65 - Amostra 2; falha mista, $1/3 < \text{cimento resinoso} < 2/3$ da área adesiva.....	155
Figura 66 - Amostra 1; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso.....	156
Figura 67 - Amostra 9; falha mista, $1/3 < \text{cimento resinoso} < 2/3$ da área adesiva.....	156
Figura 68 - Amostra 2; falha adesiva, presença de cimento resinoso $< 1/3$ da área adesiva.....	157
Figura 69 - Amostra 6; falha adesiva, presença de cimento resinoso $< 1/3$ da área adesiva.....	158
Figura 70 - Amostra 3; falha coesiva, cimento resinoso $> 2/3$ da área adesiva.....	158
Figura 71 - Amostra 10; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso e delaminação do nanofilme (setas).....	159
Figura 72 - Amostra 1; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso e delaminação do nanofilme (setas).....	160

Figura 73 - Amostra 4; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso	161
Figura 74 - Amostra 8; falha adesiva, presença de cimento resinoso < 1/3 da área adesiva e delaminação do nanofilme (seta).....	161
Figura 75 - Amostra 8 ; falha adesiva, presença de cimento resinoso < 1/3 da área adesiva.....	162
Figura 76 - Amostra 10; falha adesiva, presença de cimento resinoso < 1/3 da área adesiva.....	163
Figura 77 - Amostra 3; falha adesiva, ausência de cimento resinoso na área adesiva.....	164
Figura 78 - Amostra 8; falha adesiva, presença de cimento resinoso < 1/3 da área adesiva.....	165

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens do processo de PECVD.....	46
Quadro 2 - Detalhamento da química e precursores formadores de filme, técnica de deposição, tipo de cimento resinoso, presença de envelhecimento e tipo de ensaio de resistência adesiva nas pesquisas que utilizaram plasma como tratamento de superfície em zircônia.....	48
Quadro 3 - Testes de resistência de união e a presença de análise de fratura entre as pesquisas do item 2.3 Tratamentos de superfície em cerâmicas Y-ZTP (Cimentos Resinosos/Jateamento Al_2O_3 ; Laser; <i>Primer</i> /Agente de União; Vitrificação e Plasma).....	57
Quadro 4 - Material, nome comercial, fabricantes e lote empregados neste estudo.....	64
Quadro 5 - Descrição dos grupos experimentais da pesquisa.....	78
Quadro 6 - Medidas da espessura dos nanofilmes.....	151
Quadro 7 - Estatística descritiva do número de medidas (N) realizadas na amostra, média (nm), mediana, desvio padrão e valor aproximado.....	151

Quadro 8 - Valores de ângulo de contato , média e desvio padrão obtidos em cada amostra por tratamento superficial.....	152
Quadro 9 - Amostras dos grupos experimentais sem envelhecimento e valores de resistência de união (MPa).....	153
Quadro 10- Amostras dos grupos experimentais com envelhecimento e valores de resistência de união (MPa).....	154
Tabela 1 - Valores estatísticos do teste de Komolgorov Smirnov (KS) para os grupos experimentais. Valor crítico para aceitar a hipótese de normalidade $KS \leq 0,41$	87
Tabela 2 - Espectros e valores de energia (eV) emitidos pelos picos principais dos elementos químicos encontrados nos tratamentos de superfície avaliados.....	96
Tabela 3 - Tratamentos de superfície, número de espécimes (N), média e desvio padrão correspondente à análise do ângulo de contato.....	110
Tabela 4 - Número de amostras por grupos experimentais, número e porcentagem de perdas durante o envelhecimento, e número e porcentagem de amostras testadas.....	112
Tabela 5 - Comparação dos grupos sem envelhecimentos: número e porcentagem de falhas adesivas, coesivas e mistas, média (MPa) e desvio padrão (DP) dos valores de falhas adesivas e <i>p-valor</i> da comparação.....	114

Tabela 6 - Comparação dos grupos com envelhecimentos: número e porcentagem de falhas adesivas, coesivas e mistas, média (MPa) e desvio padrão dos valores de falhas adesivas e *p-valor* da comparação..... 115

Tabela 7 - Correlação entre a superfície da zircônia polida ou jateada com alumina seguida do crescimento dos nanofilmes quanto aos valores de resistência de união e *p-valor*..... 116

Tabela 8 - Comparação dos valores de resistência de união de cada tratamento de superfície antes e após o envelhecimento e *p-valor* 116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	= Alumínio
Al ₂ O ₃	= Óxido de Alumínio/Alumina
Ar	= Argônio
bar	= Unidade de Pressão Atmosférica
C	= Carbono
°C	= Grau Celsius
C ₆ H ₁₈ OSi ₂	= Hexadimetilsiloxano
CaO	= Óxido de cálcio
Ce ₂ O ₃	= Óxido de cério/Céria
d	= Diâmetro
DRX	= Difração de Raio-X
DP	= Desvio padrão
E _B	= Energia de ligação
EDS	= Electron Dispersive Spectroscopy
E _k	= Energia cinética
ESCA	= Eletron Spectroscopy for Chemical Analysis
eV	= Medida de elétron Volt
F	= Flúor
FTIR	= Fourier transform infrared spectroscopy
H	= Altura
H ₂	= Gás Hidrogênio
h	= Horas
hv	= Energia de fóton incidente
Kgf	= Quilograma-força
L	= Líquido
mm	= Milímetro

mm ²	= Milímetro Quadrado
MDP	= 10-metacrilóiloxidecil-dihidrogenio-fosfato
MEV	= Microscopia eletrônica de varredura
MFA	= Microscopia de força atômica
min	= Minuto
MgO	= Óxido de magnésio
MPa	= Megapascal
mTorr	= Militorricelli - Medida de pressão
N	= Newton
N ₂	= Gás Nitrogênio
nm	= Nanômetro
N/s	= Newton/segundo
NTP	= Non-thermal plasma
O	= Oxigênio
O ₂	= Gás Oxigênio
PECVD	= Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PVD	= Physical Vapor Deposition
Ra	= Rugosidade média dos valores absolutos
RBS	= Rutherford Backscattering Spectrometry
RF	= Rádio-frequência
Rq	= Rugosidade média quadrática
RX	= Raio-X
S	= Sólido
s	= Segundo
sccm	= Centímetros cúbicos padrão por minuto
Si	= Silício
SiCl ₄	= Tetracloreto de Silício
SF ₆	= Hexafluoreto de Enxofre
SiO ₂	= Sílica
Torr	= Torricelli
V	= Vapor

Volts	= Medida de tensão elétrica
Watt	= Medida de potência
Y ₂ O ₃	= Óxido de ítrio/íttria
Y-TZP	= Zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítrio
XPS	= X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Zr	= Zircônio
ZrF _y	= Fluoreto de zircônio
Zr _F	= Crescimento de nanofilmes à base de Fluoreto
Zr _F (TC)	= Crescimento de nanofilmes à base de Fluoreto (envelhecimento térmico)
Zr _{jat} [#]	= Jateamento com micropartículas de alumina revestidas por sílica
Zr _{jat} [#] (TC)	= Jateamento com micropartículas de alumina revestidas por sílica (envelhecimento térmico)
Zr _{jat+F}	= Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + Crescimento de nanofilmes à base de Fluoreto
Zr _{jat+F} (TC)	= Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + Crescimento de nanofilmes à base de Fluoreto (envelhecimento térmico)
Zr _{jat+SiO₂}	= Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + Crescimento de nanofilmes à base de Sílica
Zr _{jat+SiO₂} (TC)	= Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + Crescimento de nanofilmes à base de Sílica (envelhecimento térmico)
Zr _{SiO₂}	= Crescimento de nanofilmes à base de Sílica
Zr _{SiO₂} (TC)	= Crescimento de nanofilmes à base de Sílica (envelhecimento térmico)
Zr _{polida}	= Ausência de tratamento de superfície

Zr_{polida} (TC)	= Ausência de tratamento de superfície (envelhecimento térmico)
ZrO_2	= Dióxido de zircônio/Zircônia
ZrO_xF_y	= Oxifluoreto de zircônio
$Zr(SO_4)_2$	= Sulfato de zircônio
$Zr(SO_4)_2F_y$	= Fluorzirconato de enxofre
θ	= Ângulo Interno
μm	= Micrômetro
γLV	= Líquido-vapor
γSL	= Sólido-líquido
γSV	= Sólido-vapor

Figueiredo VMG. Efeito de nanofilmes depositados a plasma na resistência de união de um cimento resinoso a uma cerâmica à base de zircônia [tese]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2014.

RESUMO

Esta pesquisa objetivou avaliar o efeito de diferentes nanofilmes depositados a plasma na resistência de união entre cimento resinoso e cerâmica à base de zircônia. 120 blocos/espécimes (15,2 x 12,5 x 1,7 mm) e 18 discos (11,0 x 1,4 mm) de zircônia (Y-TZP) (VITA In-Ceram Zirconia, Vita Zahnfabrik, Alemanha) receberam diferentes tratamentos de superfície (n = 20 para os blocos) (n = 3 para discos): zircônia sem tratamento (Zr_{polida}), jateamento de alumina revestida por sílica (30 μm) ($Zr_{\text{jat}}^{\#}$), nanofilme à base de sílica (Zr_{SiO_2}), jateamento de alumina (45 μm) + nanofilme à base de sílica ($Zr_{\text{jat+SiO}_2}$), e nanofilme à base de fluoreto (Zr_{F}) e jateamento de alumina (45 μm) + nanofilme à base de fluoreto ($Zr_{\text{jat+F}}$). Os nanofilmes foram depositados por meio da técnica a plasma PECVD. As superfícies cerâmicas foram caracterizadas pela morfologia (MEV e MFA), química (XPS) e molhabilidade (ângulo de contacto), realizada nos discos. O agente de união silano foi aplicado em cada superfície e um cilindro de cimento resinoso foi construído sobre os espécimes tratados. Metade dos espécimes de cada grupo (n = 10) foram submetidos a 6.000 ciclos térmicos. A resistência de união foi avaliada pelo teste de cisalhamento e análise fractográfica pelo estereomicroscópico, MEV e EDS. Para análise estatística utilizou-se ANOVA 1-Fator e o teste de Tukey, para presença e ausência de envelhecimento ($p = 0,05$). A zircônia apresentou-se mais hidrofílica após a deposição dos nanofilmes. Ligações químicas entre Si-O foram encontradas em Zr_{SiO_2} ; Zr_{F} promove um processo de fluoração na superfície da cerâmica Y-TZP, convertendo-a em oxifluoreto de zircônio. Os valores de resistência de união iniciais obtidos pelos tratamentos de superfície a plasma não superaram os valores de união da silicatização. Após o envelhecimento, todas as amostras do grupo Zr_{SiO_2} (TC) sofreram falhas pré-teste. Os valores de resistência de união de Zr_{F} (TC) (3,8 MPa) foram inferiores ao $Zr_{\text{jat}}^{\#}$ (TC) (15,4 MPa) e do Zr_{polida} (TC) (6,3 MPa). A falha/destacamento do nanofilme após o ensaio de resistência adesiva foi observado. Falhas adesivas predominaram entre os grupos experimentais. Nanofilmes à base de sílica e à base de fluoreto não promoveram efetiva adesão entre zircônia e cimento resinoso.

Palavras-chave: Materiais Dentários. Cerâmica. Cimentação. Resistência ao cisalhamento. Envelhecimento.

Figueiredo VMG. *Effect of plasma nanofilms on bond strength of a resin cement to a zirconia ceramic [doctorate thesis].* São José dos Campos (SP): Institute of Science and Technology, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2014.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the effects of different plasma nanofilms on the bond strength between resin cement and zirconia ceramic. 120 blocks / specimens (15.2 x 12.5 x 1.7 mm) and 18 discs (11.0 x 1.4 mm) of zirconia (Y-TZP) (VITA In-Ceram Zirconia, Vita Zahnfabrik, Germany) received different surface treatments (n = 20 for the blocks) (n = 3 for discs): untreated zirconia (Zr_{polida}), silica-coated (30 μm) ($Zr_{jat}^{\#}$), silica nanofilm (Zr_{SiO_2}), sandblasted by air-borne particle abrasion with aluminum oxide particles (45 μm) + silica nanofilm ($Zr_{jat+SiO_2}$) and fluoride nanofilm (Zr_F) and sandblasted by air-borne particle abrasion with aluminum oxide particles (45 μm) + fluoride nanofilm (Zr_{jat+F}). The nanofilms were deposited by PECVD technique of the plasma. The ceramic surfaces were characterized by morphology (SEM and AFM), chemical (XPS) and wettability (Contact angle), that was performed on discs. The silane agent was applied to each surface treatment and a cylinder of resin cement was built on the specimens. Half of the samples of each group (n = 10) were subjected to 6.000 thermalcycles. The bond strength was evaluated by shear test and fractographic analysis by stereoscopic, SEM and EDS. Statistical analysis was performed using one-way ANOVA and Tukey's test for the presence and absence non-aged ($p = 0.05$). Zirconia presented more hydrophilic after nanofilms deposition. Chemical bonds between Si-O were found in Zr_{SiO_2} ; Zr_F promotes a process of fluorination on the Y-TZP surface, promoting the conversion of zirconia in zirconium oxyfluoride. The initial values of bond strength obtained by plasma treatment did not exceed the bond values of the silica-coated. After aging, all samples of the group Zr_{SiO_2} (TC) failed. The values of bond strength of Zr_F (TC) (3.8 MPa) were lower than $Zr_{jat}^{\#}$ (TC) (15.4 MPa) and Zr_{polida} (TC) (6.3 MPa). The silica nanofilm showing detachment after shearing. Adhesive failures were predominant among the experimental groups. Silica and fluoride nanofilms did not promote effective adhesion between zirconia and resin cement.

Keywords: Dental Materials. Ceramic. Cementation. Shear strength. Aging.

1 INTRODUÇÃO

A zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítrio (Y-TZP) tem sido amplamente utilizada em infraestrutura de próteses fixas, decorrente das suas excelentes propriedades estéticas, em comparação com as próteses metalo-cerâmicas, elevada resistência à flexão e tenacidade a fratura, em relação às demais cerâmicas odontológicas; a biocompatibilidade e baixa toxicidade aos tecidos bucais (Della Bona, 2009; Piascik et al., 2009, 2012; Smith et al., 2011).

As propriedades mecânicas como elevada resistência à flexão e tenacidade a fratura fazem da zircônia um material indicado para a reposição de elementos dentais perdidos (Smith et al., 2011; Sagirkaya et al., 2012). A transformação de fase tetragonal para fase monoclinica das partículas de zircônio, mediante uma tensão, é acompanhada pelo aumento de volume de 4%, o que dificulta a propagação de trincas, retardando a fratura do material (Della Bona, 2009). Porém, o uso da zircônia como infra-estrutura de prótese fixa adesiva é limitado, devido a baixa resistência de união aos cimentos resinosos e a degradação do material cerâmico em questão a longo prazo na presença de água (Della Bona, 2009; Piascik et al., 2009, 2012; Thompson et al., 2011; Smith et al., 2011).

Diversos métodos de tratamentos superficiais, como jateamento com micropartículas de alumina ou alumina revestida por sílica, *primers* cerâmicos, têm sido propostos na literatura (Özcan et al., 2008; Lorenzoni et al., 2012). Dentre tais tratamentos, as melhoras significativas na resistência de união entre o substrato a base de zircônia e o cimento resinoso, a longo prazo, são atribuídas ao jateamento com

micropartículas de alumina revestidas por sílica (Piascik et al., 2009; Mair, Padipatvuthikul, 2010; Thompson et al., 2011; Smith et al., 2011).

O jateamento com micropartículas de alumina revestidas por sílica é um método utilizado para asperizar a superfície cerâmica e incorporar sílica na mesma (tribosilicatização) (Thompson et al., 2011). Contudo, a resistência de união, deste tratamento superficial, ao agente de união não se apresenta tão estável hidroliticamente quanto do silano às cerâmicas vítreas (Smith et al., 2011). Diversos fatores podem influenciar tal resultado, como a deposição irregular de sílica sobre o substrato, o limitando número de sítios de ligações químicas disponíveis para o agente de união, e o desenvolvimento de fissuras, que podem interferir nas propriedades mecânicas, gerando o fracasso prematuro da restauração (Piascik et al., 2009; Thompson et al., 2011; Smith et al., 2011).

Com o objetivo de ampliar as indicações clínicas deste material, novas abordagens de tratamento de superfície estão sendo propostas pela comunidade científica. Como por exemplo modificações de agentes silanos, a utilização de laser, vitrificação e o método de deposição de nanofilmes à plasma (Derand et al., 2005; Aboushelib et al., 2008; Ntala et al., 2010; Cheng et al., 2013; Erdem et al., 2014). Nanofilmes à base de sílica e fluoretos são relatados pela literatura como tratamentos de superfície promissores em cerâmicas à base de zircônia (Derand et al., 2005; Piascik et al., 2009, 2011a, 2011b, 2012; Queiroz et al., 2011, 2013b, 2013c; Smith et al., 2011; Druck et al., 2014).

A pesquisa a ser apresentada busca avaliar o efeitos de nanofilmes à base de sílica e à base de fluoretos depositados a plasma, pelo método de Deposição Química a Vapor assistido por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition -PECVD*), sobre uma cerâmica à base de zircônia na resistência de união a um cimento resinoso.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítrio

A evolução dos materiais cerâmicos ao longo dos últimos anos cerâmicos resulta em uma classe de materiais de alta resistência, a zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por óxido ítrio (Y-TZP), introduzida na Odontologia em 1990, de acordo com Ozkurt e Kazazoglu (2010). A cerâmica Y-TZP proporciona uma melhor resistência à fratura a longo prazo, quando comparado com as cerâmicas feldspáticas e compósitos não- metálicos para a confecção de restaurações dentárias (Thompson et al., 2011).

O dióxido de zircônio (ZrO_2), comumente denominado de Zircônia, apresenta uma matriz cristalina pura, densa, livre de fase vítrea, assim classificado como óxido cerâmico. Apresenta baixa condutividade térmica, baixo potencial corrosivo, módulo de elasticidade semelhante ao aço, coeficiente expansão térmica semelhante ao ferro e compatibilidade biológica (Della Bona, 2009; Malaguti et al., 2011).

Este material cerâmico apresenta três fases cristalográficas, monoclinico quando submetido a baixas temperaturas, tetragonal acima de $1.170\text{ }^{\circ}\text{C}$ e acima cúbico $2.370\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou seja, são as transformações de fase sofridas pelo dióxido de zircônio em condições de alteração de temperatura (Della Bona, 2009; Malaguti et al., 2011; Thompson et al., 2011). As melhores condições mecânicas são encontradas na fase tetragonal ($1.170\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $2.370\text{ }^{\circ}\text{C}$), assim a adição de óxidos estabilizantes como óxido de magnésio (MgO), óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxido de cério (Ce_2O_3) permitem a total ou

parcial estabilização da zircônia em fase tetragonal em temperatura ambiente (Malaguti et al., 2011). A zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítrio (YTZ-P) com conteúdo cristalino de 94,9% de óxido de zircônio por 5,1% de óxido de ítrio é a forma mais frequente de zircônia comercializada na Odontologia (Bottino et al., 2009).

A Y-TZP apresenta-se em condição metaestável, ou seja, há uma energia acumulada no material para conduzi-lo a voltar ao estado monoclinico. A tensão frente a uma propagação de uma trinca é suficiente para induzir esta mudança de fase ao redor da ponta da trinca, o que promove o aumento volumétrico (4%) e tensão de compressão que comprime a trinca, para esta se feche e aumente a tenacidade. Esta condição de mudança de fase pode ocorrer por desgaste, trinca, taxa de resfriamento (Della Bona, 2009).

A zircônia como biomaterial apresenta propriedades mecânicas como elevados valores de resistência à flexão, tenacidade a fratura e dureza, resistência ao desgaste e à corrosão aos ácidos e alcalóides. Tais propriedades agregam excelente potencial para ser utilizada como infra-estrutura de restaurações cerâmicas (Della Bona, 2009; Piascik et al., 2009, 2012; Smith et al., 2011).

Entretanto, os problemas acarretados às cerâmicas à base de zircônia são a instabilidade a longo prazo na presença de água (degradação à baixa temperatura), a incompatibilidade do coeficiente de expansão térmico com a cerâmica de cobertura (feldspáticas) e pelo insucesso ao serem condicionadas com ácido fluorídrico a 10% (Bottino et al., 2009; Della Bona, 2009; Piascik et al., 2009, 2012; Thompson et al., 2011; Smith et al., 2011; Amaral et al., 2013).

O condicionamento com ácido fluorídrico a 10% associado à aplicação do silano promove altos valores de resistência adesiva as cerâmicas feldspáticas, leucitas e dissilicatos de lítio. No entanto a ação desse condicionamento ácido não gera valores satisfatórios de resistência de união para cerâmicas Y-TZP, sendo estas

conhecidas como cerâmicas acidoresistentes (Bottino et al., 2009). O conteúdo cristalino em cerâmicas à base de zircônia melhora significativamente as propriedades mecânicas desse material, porém não apresentam resultados satisfatórios de resistência de união aos cimentos resinosos, após o condicionamento ácido utilizado na clínica odontológica diária, devido a ausência de conteúdo de sílica/ fase vítrea (Della Bona, 2009; Gargari et al., 2010).

Segundo Larsson e Wennerberg (2014) as complicações clínicas mais comuns em restaurações totais de zircônia são a perda de retenção (decimentação), necessidade de tratamento endodôntico, fraturas de materiais de revestimento, e sangramento à sondagem; Ozkurt e Kazazoglu (2010) também citam cárie secundária e a extração de pilares de ponte fixa. As taxas de sobrevivência para restaurações metalocerâmica e de zircônia são de 100% e 95%, respectivamente, segundo Pelaez et al. (2012); já a taxa de sucesso clínico após 9 anos é de 52,66% (Koenig et al., 2013). Os resultados de avaliações clínicas de 4 anos em restaurações de zircônia sobre dente e implante sugerem que os sistemas cerâmicos têm altas taxas de sobrevivência, e apresentam falhas mecânicas, de adaptação marginal, e combinação de cores (Sagirkaya et al., 2012). Após 38 meses foi detectada a decimentação de coroas com infra-estrutura de zircônia de acordo com Beuer et al. (2009). Seis decimentações de ponte fixa em zircônia são relatadas após 48 meses por Roediger et al. (2010). Em 36 meses, 12 coroas de zircônia foram perdidas por falha de cimentação (Tartaglia et al., 2011). Durante um período de observação de 41,7 meses uma descolagem ocorreu em uma coroa de zircônia que utilizou cimento resinoso com 10-metacrilóiloxidecil-dihidrogenio-fosfato (MDP) (Sasse et al., 2012).

O prognóstico de reabilitações orais com infra-estrutura de zircônia, quanto a sobrevivência e o sucesso da restauração, ainda é um dilema para a literatura. A sobrevivência e taxa de sucesso de 90% a 95% em 5 anos de uma restauração representa uma excelente performance

clínica para o material empregado, conforme descreve Anusavice (2012). Coroas metalocerâmicas apresentam 96%, 87% e 85% de sobrevivência, respectivamente em 5, 10 e 15 anos (Walton, 2002). Alguns sistemas cerâmicos têm sido bem sucedidos para a restauração livres de metal para molares; fatores clínicos como a profundidade adequada de preparo e cimentação pode prevalecer quanto à escolha do material (Della Bona, Kelly, 2008).

Ainda não há resultados após 10 anos de estudos clínicos com restaurações em zircônia; assim a avaliação clínica a longo prazo é um requisito essencial para concluir que esta cerâmica apresenta confiabilidade para uso odontológico, quanto a questões biológica e mecânica (Ozkurt; Kazazoglu, 2010). Por meio dos estudos clínicos e revisões dos mesmo as limitações da zircônia são descritas, pautadas nestas complicações clínicas as pesquisas laboratoriais são desenvolvidas a fim de melhorar ou solucionar as problemáticas desse material cerâmico.

Dentre os fatores de insucesso de restaurações com infraestrutura de zircônia pode-se destacar a perda de retenção, assim na busca pela estabilidade adesiva dos cimentos resinoso as cerâmicas Y-TZP se faz necessário conhecer o fenômeno da adesão e assim propor tratamentos superficiais que visem à melhora das propriedades adesivas desse material.

2.2 Fenômeno da adesão

Adesão é definida como a força de atração interfacial entre moléculas diferentes, gerando uma interface entre dois

materiais/substratos (aderentes), essa união denomina-se "junta adesiva"; a formação dessa interface pode se dar também entre o aderente e uma "cola", segundo Della Bona (2009) e Marshall et al. (2010).

Esta união é dependente das propriedades e do comportamento do adesivo, da estrutura, da composição, das propriedades e do tratamento de superfície do aderente (substrato) (Della Bona, 2009; Thompson et al., 2011). A adesão ocorre pelas ligações dentro do aderente, dentro do adesivo, e entre os dois, na interface (Marshall et al., 2010).

O fenômeno da adesão pode ocorrer por mecanismos físicos, mecânico e químico, ou pela combinação desses (Della Bona, 2009; Marshall et al., 2010). Os tipos de mecanismos de adesão são descritos a seguir de acordo com Della Bona (2009) e Marshall et al. (2010):

- a) Adesão Física: A força das ligações físicas são geralmente fracas e estão sempre presentes, as forças ou ligações secundárias de van der Waals ocorrerem nas interfaces;
- b) Adesão Química: A força das ligações químicas são fortes, e difíceis de serem produzidas através de uma interface, estas ligações são representadas pelas ligações primárias covalente, iônica e metálica. Este tipo de adesão tem sido buscada por décadas em inúmeras aplicações de materiais odontológicos;
- c) Adesão Mecânica: O embricamento mecânico é o meio mais eficaz de criação de fortes ligações nos materiais, pois as alterações topográficas do substrato interferem na área superficial,

capacidade de molhamento, energia de superfície e potencial adesivo do aderente.

Alterações da superfície topográfica (rugosidade superficial) da superfície do aderente resultam em modificações da área superficial e da molhabilidade do substrato, que são diretamente ligados a energia de superfície e potencial adesivo (Della Bona, 2009)

Uma das contribuições importantes para o trabalho da adesão é a molhabilidade do substrato, que é definida como a capacidade de um adesivo contactar/molhar um substrato (Marshall et al., 2010). Tal condição é representada pela tensão interfacial relativa entre um adesivo e um substrato sólido, resultando em um ângulo de contato $< 90^\circ$. O molhamento perfeito ($\sim 0^\circ$) é a capacidade de o fluido recobrir completamente o substrato, de maneira que o máximo benefício seja atingido quando o mecanismo da adesão for ativado, quanto menor o ângulo melhor a molhabilidade e o potencial adesivo. Já em condições em que o ângulos de contato for maior que 90° sugere baixo potencial de molhabilidade e adesão (Della Bona, 2009; Piascik et al., 2012).

O ângulo de contato é o método de observação e mensuração da molhabilidade de um substrato por um líquido. O líquido (L), a superfície (S) e o vapor (V) são as fases a serem consideradas para o cálculo do ângulo interno de uma gota de líquido em contato com um sólido. A energia de superfície de cada interface (γ_{SL} , γ_{SV} , γ_{LV}) nos possibilita a formação do ângulo, que é constituído pelas tangentes das interfaces e ponto de intersecção das três fases, estando em equilíbrio termodinâmico (Oliveira Júnior, 2009) (Figura 1). A equação de Young (1) apresenta as energias de superfície atuantes nas interfaces, sólido-líquido (γ_{SL}), sólido-vapor (γ_{SV}) e líquido-vapor (γ_{LV}) e o ângulo de contato (θ), determinam a energia de superfície do sólido (Marshall et al., 2010).

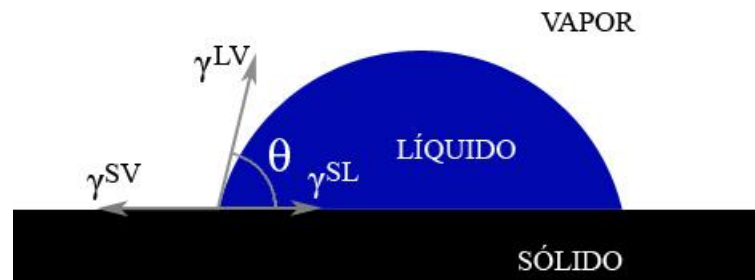


Figura 1 - Esquema do ângulo de contato, que é obtido pelo ângulo interno (θ) de uma gota de líquido em contacto com um sólido, corresponde às energias de superfície (γ) de cada interface (γ_{SL} , γ_{SV} , γ_{LV}). Formação do ângulo pelas tangentes das interfaces e ponto de intersecção das três fases sólido, líquido e vapor (Oliveira Júnior, 2009).

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Assim após serem consagradas as propriedades mecânicas da zircônia como material dentário para confecção de restaurações fixas, mecanismos adesivos dessa cerâmica têm sido buscadas pela comunidade científica por meio de tratamentos de superfície do aderente.

2.3 Tratamentos de superfície em cerâmicas Y-ZTP

Tratamento de superfície consiste em modificar a superfície do substrato para melhorar o mecanismo adesivo destas cerâmicas acidoresistentes. A utilização de tratamentos superficiais com base na adesão mecânica, adesão químicas ou ambas são propostos pela literatura (Della Bona, 2009, Thompson et al., 2011). Em uma busca realizada no *PubMed.gov* em 2014, site especializado na área biomédica,

com os termos chaves *zirconia* e *surface treatment*, foram encontrados 412 artigos sobre a temática, publicados nos últimos 20 anos. Melhorar a durabilidade de união do cimento resinoso à zircônia ainda é um desafio para a comunidade científica, pois para que um tratamento seja efetivo, a mesma deve apresentar valores de resistência de união ≥ 20 Megapascal (MPa) (Papia et al., 2014).

Dentre os tratamentos que objetivam apenas modificar mecanicamente a superfície cerâmica, alterando a rugosidade superficial, apresenta-se o jateamento de micropartículas de alumina e o uso do laser (Thompson et al., 2011; Erdem et al., 2014). Há tratamentos de superfície que promovem a alteração química superficial, deixando o aderente mais reativo por meio de crescimentos de fluoretos, nitreto e argônio a plasma (Piascik et al., 2011a, 2011b, 2012; Kulunk et al., 2013; Valverde et al., 2013).

Outros tratamentos relatados pela literatura consistem em tentar transformar a zircônia em uma cerâmica ácido-sensível, por meio de mecanismos adesivos mecânicos e químicos, a fim de utilizar o agente silano para gerar adesão entre o aderente e o cimento resinoso. Tal modificação superficial se dá com a implementação de sílica na superfície, por meio da ação de jateamentos de micropartículas de alumínio revestidas por sílica, *primers* cerâmicos e agentes silanos, uso da vitrificação e crescimento de sílica a plasma (Derand et al., 2005; Aboushelib et al., 2008; Özcan et al., 2008; Piascik et al., 2009, 2011a; Queiroz et al., 2011, 2013b, 2013c; Smith et al., 2011; Thompson et al., 2011; Ntala et al., 2012; Lorenzoni et al., 2012; Druck et al., 2014).

O agente de união silano é amplamente utilizado na clínica odontológica, apresenta fórmula química geral $(R-O)_3-Si-R$, é constituído por moléculas bifuncionais, de natureza orgânica (reage com os cimentos resinosos e promove a formação de oligômeros) e inorgânica (reage com os óxidos metálicos da fase vítrea da cerâmica feldspática e produz ligações siloxanas), as quais são responsáveis pela união química

cimento/cerâmica (Lung et al., 2012). A ação do silano não é eficaz nas cerâmicas Y-ZTP sem a modificação da superfície, devido essas apresentarem superfície relativamente apolar e quimicamente estável, comparado as cerâmicas ácido-sensíveis (Thompson et al., 2011; Valentino et al., 2012).

A utilização de jateamento de micropartículas de alumínio revestidas por sílica, uso do laser, *primers* cerâmicos, vitrificação e a deposição a plasma são os tratamentos superficiais mais citados pela literatura. Estes tratamentos serão descritos a seguir, enfatizando o efeito do envelhecimento sobre tais, por meio do armazenamento em água a longo prazo e ciclos térmicos, os quais são comumente usados para simular condições de envelhecimento *in vitro* de uma interface de união (Blatz et al., 2004; Mair, Padipatvuthikul, 2010).

O jateamento de micropartículas de alumina revestidas por sílica consiste em um método de adesão mecânico/químico (tribosilicatização) que tem apresentado melhora significativa da resistência de união entre o substrato Y-TZP e o cimento resinoso (19,7 MPa), inclusive após condições de envelhecimento (Özcan et al., 2008; Della Bona, 2009; Gargari et al., 2010; Mair, Padipatvuthikul, 2010; Thompson et al., 2011; Castro et al., 2012). O efeito triboquímico gerado por este método cria uma camada de sílica, por meio do impacto da alta velocidade das partículas de alumina revestidas por sílica, que podem penetrar 15 μm no substrato; construindo um padrão topográfico de microrretenções para o embricamento mecânico com o cimento resinoso. A união química das superfícies recobertas por sílica e o material resinoso ocorre por meio do agente de união silano (Della Bona, 2009).

A limitação do tratamento supracitado é a formação de microfissuras na estrutura cerâmica (Thompson et al., 2011; Xie et al., 2013). Induzindo a transformação de fase tetragonal para monoclinica, devido às camadas de tensão de compressão neutralizarem a propagação da falha (Della Bona, 2009). Assim ocorre a redução da

resistência mecânica e tenacidade a fratura deste material cerâmico, e a falha catastrófica prematura (Thompson et al., 2011; Xie et al., 2013). A difração de raio-x tem dectado que o jateamento de micropartículas de alumina revestidas por sílica (Rocatec™ Soft 30 µm, 3M ESPE, Seefeld, Alemanha) promove a alteração de fase tetragonal para monoclínica em 2,04% de volume da Y-TZP, enquanto que a zircônia não asperizada apresenta apenas 0,66% do volume em fase monoclínica, segundo Yamaguchi et al. (2012); após 30 segundos essa mudança de fase aumenta em 9,11% do volume (CoJet 30 µm, 3M ESPE, Seefeld, Alemanha) (Turp et al., 2013).

Outro ponto a ser evidenciado é que a rugosidade superficial promovida pelo jateamento de micropartículas de alumina revestidas por sílica já foi superada por revestimentos de sílica e zircônia. Estes confeccionados com pó de sílica e monômero resinoso; e pó de zircônia amorfa e monômero resinoso, aplicados antes da sinterização cerâmica. Após o processo de sinterização desses conjuntos os valores de rugosidade média (Ra) alcançados pelo jateamento, revestimento de sílica e zircônia, respectivamente, foram 0,485 µm, 2,121 µm e 5,027 µm (Liu et al., 2014).

Pesquisas de Erdem et al. (2014) e Subaşı e İnan (2014) mostram que a utilização do laser, a longo prazo, não resulta em valores de resistência de união significativos entre a cerâmica Y-TZP e diversos cimentos resinosos. A irradiação com laser não promove alterações significativas na superfície da zircônia, não melhorando o desempenho adesivo da cerâmica a base de zircônia e com possibilidade de gerar defeitos no material (Lin et al., 2013).

Atualmente, há uma grande variedade de *primers* no mercado, na tentativa da simplificação do uso desses promotores de adesão, adesivos universais são desenvolvidos para serem utilizados em diversos materiais restauradores, esses apresentam silano e monômero fosfato em sua composição. Tais agentes químicos podem promover a

aderência às superfícies a base de sílica e/ou óxidos metálicos (Amaral et al., 2014). Novos agentes silanos com diferentes composições químicas são publicados na literatura (Matilina et al., 2006; Aboushelib et al., 2008, 2009; Lung et al., 2012; Cheng et al., 2014). Entretanto, a resistência de união gerada pelo jateamento de micropartículas de alumina revestidas por sílica (CoJet 30 μm , 3M ESPE, Seefeld, Alemanha) (12,46 MPa) é superior aos valores encontrados pelos *primers* Z-Prime Plus (9,03 MPa) e Metal/Zirconia Primer (7,48 MPa) (Xie et al., 2013). *Primers* ou adesivos contendo MDP e BisGMA associados com jateamento parecem ser excelentes opções para a adesão da zircônia ao cimento resinoso (May et al., 2010; Lorenzoni et al., 2012; Cheng et al., 2013; Amaral et al., 2014).

A vitrificação é um método de tratamento de superfície que se utiliza o *glazer* cerâmico, adicionado de condicionamento ácido, para proporcionar uma superfície mais rugosa e porosa com a presença de sílica, que facilite a adesão de cimentos resinosos (Ntala et al., 2010). A literatura mostra que há superioridade de valores de resistência de união entre o uso da vitrificação associada ao condicionamento ácido (20,75 MPa) e ao jateamento (17,45 MPa) sem a ação do envelhecimento, de acordo com Valentino et al. (2012); esta situação *in vitro* apresenta-se como uma tendência na literatura (Bottino et al., 2014; Moradabadi et al., 2014). A longo prazo, a vitrificação associada ao condicionamento ácido e cimento resinoso à base de MDP mostrou-se estável, sem alteração dos valores de resistência de união (Bottino et al., 2014; Vanderlei et al., 2014). Uma falha deste tratamento de superfície é o destacamento entre a camada de *glazer* e a zircônia. Tal ocorrência se dá pela fraca união entre a camada de *glazer* e a zircônia, como também pode estar relacionada com a incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica de ambas cerâmicas (Liu et al., 2014).

O crescimento de filmes finos a plasma, sobre a superfície da cerâmica Y-TZP, se mostra um tratamento de superfície promissor na

resistência de união entre zircônia e cimento resinoso, embora poucas pesquisas abordem esse tipo de adesão química. Plasma é um gás total ou parcialmente ionizado, constituído por espécies carregadas (íons e elétrons), neutros (átomos e moléculas) e excitados. Um plasma é macroscopicamente neutro e suas partículas possuem comportamento coletivo (Fridman, 2008).

O processo de deposição a plasma consiste em uma modificação química da superfície de um material, por meio de reações químicas que ocorrem entre os gases envolvidos na construção do revestimento/filme (Choy, 2003). Entre as técnicas mais empregadas, destaca-se a denominada Deposição Química a Vapor Assistido por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition -PECVD*). Também há estudos que utilizam as técnicas de Deposição Física a Vapor (*Physical Vapor Deposition - PVD*) e Plasma Atmosférico não térmico (*Non-thermal plasma -NTP*).

A técnica PECVD promove a formação de filmes e revestimentos finos (escala nano e micrométrica), por meio da dissociação e/ou reações químicas complexas entre reagentes gasosos sobre um substrato aquecido ou não, seguindo a constituição de um produto sólido e estável. As reações químicas ocorrem na vizinhança da superfície aquecida (Choy, 2003). O diferencial da técnica PECVD é a capacidade de aplicação de filmes sobre geometrias complexas, diferentemente da técnica de Deposição Física a Vapor (PVD), a qual é contra-indicada para deposições em superfícies não planas, pois o processo de deposição possui uma direção preferencial (Choy, 2003).

A versatilidade do PECVD levou a uma rápida difusão da técnica, tornando-a um dos principais métodos para a deposição de filmes finos e revestimentos. Apresentam aplicações potenciais em áreas como eletrônica, óptica, armazenamento de energia, eletroquímica, ciências biomédicas, aeroespacial, automotiva; ou seja, é amplamente utilizada para deposição de filmes com finalidade de proteção contra desgaste,

corrosão, oxidação, barreiras de difusão, entre outras. Estes filmes são encontrados principalmente na forma de boretos, carbonetos, nitretos, silicetos, óxidos e sulfuretos (Choy, 2003).

No âmbito da odontologia, a técnica do PECVD é utilizada para tratamento de superfície de cerâmicas à base e zircônia com finalidades mecânicas, adesivas, em revestimento de cerâmica feldspática e compósitos (Derand et al., 2005; Teixeira et al., 2007; Mandracci et al., 2008; Piascik et al., 2009, 2011a, 2011b, 2012; Smith et al., 2011).

Para a deposição pelo método do PECVD se faz necessário o prévio estudo termodinâmico das possíveis reações químicas, as quais ocorrem no meio gasoso e na superfície do substrato, e podem auxiliar no estudo das propriedades dos materiais a serem depositados. Parâmetros de temperatura, pressão e fluxo do gás necessitam de controle e monitoramento preciso durante o processo. A deposição em si acontece por meio de gases precursoros liberados em uma câmara a vácuo em determinada pressão e fluxo, que são dissociados pela energia fornecida ao sistema, por meio de uma fonte de potência elétrica. O tempo de deposição determina a espessura da camada depositada. Os íons do plasma são acelerados até a superfície do substrato reagindo quimicamente, dando origem a uma película fina (Choy, 2003). (Figura 2)

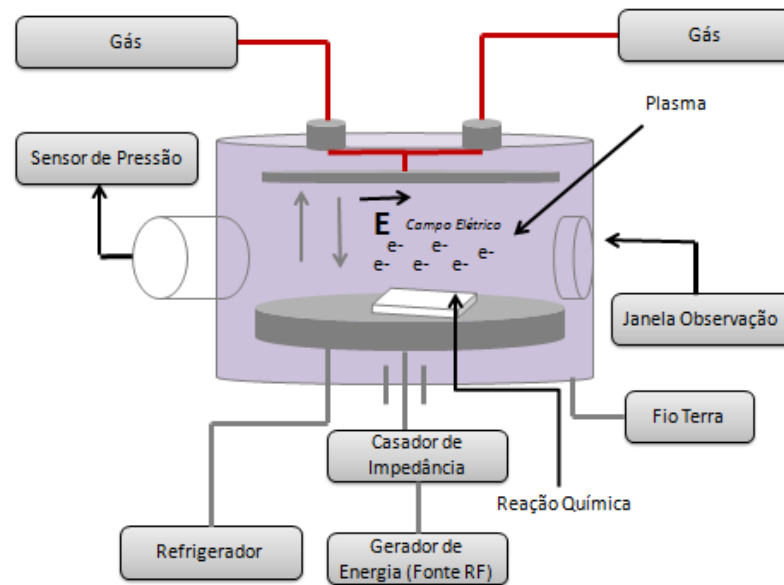


Figura 2 - Esquema de reator PECVD, evidenciando os componentes do reator e a formação de plasma sobre um substrato.

Vantagens e desvantagens do processo de PECVD de acordo com Choy (2003) (Quadro 1) :

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens do processo de PECVD

Vantagens	Desvantagens
✓ Utiliza gases voláteis	✓ Toxicidade de alguns precursores
✓ Produz filmes uniformes com boa reprodutibilidade	✓ Deposição de multicomponentes
✓ Usado em formas complexas	✓ Formação de subprodutos
✓ Taxa de deposição modificável	✓ Complexidade das reações químicas
✓ Diferentes precursores químicos	
✓ Baixa temperatura de deposição	

A técnica de Deposição Física a Vapor (PVD) é utilizada para deposição de filmes frios e apresenta aplicações odontológicas microbiológicas, adesivas e mecânicas em resina acrílica, zircônia e implantes (Queiroz et al., 2011, 2012, 2013a, 2013b, 2013c; Diez et al., 2012; Kulunk et al., 2013; Druck et al., 2014). Já o Plasma Atmosférico não Térmico (*Non-thermal plasma -NTP*) tem sido adotado em pesquisas de adesão entre zircônia e cimento resinoso (Valverde et al., 2013).

Os estudos que utilizam plasma como tratamento de superfície em zircônia, com a finalidade de união aos cimentos resinosos, são descritos a seguir e detalhados quanto a química e precursores formadores de filme, técnica de deposição, tipo de cimento resinoso, presença de envelhecimento e tipo de ensaio de resistência adesiva no Quadro 2.

Quadro 2 - Detalhamento da química e precursores formadores de filme, técnica de deposição, tipo de cimento resinoso, presença de envelhecimento e tipo de ensaio de resistência adesiva nas pesquisas que utilizaram plasma como tratamento de superfície em zircônia

(continua)

Autor	Tipos de Filme/ Tratamentos	Precursores do Filme	Técnica de Deposição	Cimento Resinoso	Envelhecimento
Derand et al. (2005)	Filmes à base de SiO _x	Hexadimetilsiloxano (C ₆ H ₁₈ OSi ₂)	PECVD	Variolink II, (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)	-
Piasek et al. (2009)	Filmes à base de SiO _x	Tetracloro de Silício (SiCl ₄)	PECVD	C&B Cement (Bisco, Inc., Schaumburg, IL)	-
Piasek et al. (2011a)	Filme à base de O _x F _y e de SiO _x	Hexafluoreto de Enxofre (SF ₆)	PECVD	Rely-X Unicem (3M ESPE, Seefeld, Alemanha)	-
Piasek et al. (2011b)	Filme à base de O _x F _y	Hexafluoreto de Enxofre (SF ₆) e Tetracloro de Silício (SiCl ₄)	PECVD	Rely-X Unicem (3M ESPE, Seefeld, Alemanha)	-
Queiroz et al. (2011)	Filmes à base de SiO _x	Alvo de Silício (Si)	PVD	**	-
Smith et al. (2011)	Filmes à base de SiO _x	Tetracloro de Silício (SiCl ₄)	PECVD	Clearfil Esthetic Cement and DC Bond (Kuraray, Okayama, Japão)	6 meses de armazenamento em água

Quadro 2 - Detalhamento da química e precursores formadores de filme, técnica de deposição, tipo de cimento resinoso, presença de envelhecimento e tipo de ensaio de resistência adesiva nas pesquisas que utilizaram plasma como tratamento de superfície em zircônia

(conclusão)

Autor	Tipos de Filme/ Tratamentos	Precursores do Filme	Técnica de Deposição	Cimento Resinoso	Envelhecimento
Piasek et al. (2012)*	Filme à base de O_xF_y	Hexafluoreto de Enxofre (SF_6)	PECVD	-	-
Kulunk et al. (2013)	Plasma de Ar e Ar + N_2	Argônio (Ar) e Nitrogênio (N_2)	PECVD	Panavia F (Kuraray; Tóquio, Japão)	Termociclagem (6.000 ciclos)
Queiroz et al. (2013b)	Filmes à base de SiO_x	Alvo de Silício (Si)	PVD	Rely-X Unicem (3M ESPE, Seefeld, Alemanha); Mutilink (IvoclarVivadent, Schaan, Liechtenstein); Panavia F (Kuraray; Tóquio, Japão)	Termociclagem (6.000 ciclos)
Queiroz et al. (2013c)	Filmes à base de SiO_2 e SiO_x	Alvo de Sílica e Silício (SiO_2) (Si)	PVD	Mutilink (IvoclarVivadent, Schaan, Liechtenstein)	-
Valverde et al. (2013)	Plasma de Ar e O_2	Argônio (Ar) e Oxigênio (O_2)	NTP	Rely-X Unicem (3M ESPE, Seefeld, Alemanha)	-
Druck et al. (2014)	Filmes à base de SiO_x	Alvo de Silício (Si)	PVD	Rely-X Unicem (3M ESPE, Seefeld, Alemanha)	Termociclagem (6.000 ciclos) e Armazenamento (90 dias)

*Esta pesquisa observou a adesão da zircônia à resina composta; ** Cimento resinoso não informado; - Ausência de envelhecimento.

Derand et al. (2005) observaram que o tratamento por PECVD sobre a zircônia apresentava diferença dos valores de união obtidos quando se utilizava apenas silano. Filmes à base de SiO_x têm mostrado resultados de resistência de união satisfatórios (23,2 MPa); superiores aos métodos mecânicos, bem como há semelhança aos valores de adesão do cimento resinoso à cerâmica feldspática (Piascik et al., 2009). A longo prazo, o tratamento à plasma de SiO_x e o jateamento de micropartículas de alumina revestidas por sílica (CoJet 30 μm , 3M ESPE, Seefeld, Alemanha) foram semelhantes estatisticamente (Smith et al., 2011).

Queiroz et al. (2011) por meio de PVD depositou SiO_x sobre a zircônia, com diferentes condições de concentração de O_2 observou valores de união entre 33 MPa e 15 MPa, sem alteração da rugosidade média (R_a) em relação a ausência de tratamento superficial. A deposição de um filme de SiO_x sobre Y-TZP apresentou ângulo de contato $< 20^\circ$ (Queiroz et al., 2013c). Após condições de envelhecimento, filme à base de SiO_x (5,8 MPa) não apresentou diferença estatística dos valores de resistência de união obtidos pelo jateamento de micropartículas de alumina 45 μm (6,6 MPa), de acordo com Queiroz et al. (2013b). A variação de parâmetros de deposição parece desempenhar papel importante na adesão do filme a zircônia, evitando o destacamento do filme (Queiroz et al., 2013c). Druck et al. (2014) observaram a deposição de diferentes espessuras de filme à base de sílica, sobre a zircônia, pelo método PVD; e concluíram que filmes mais delgados apresentam melhor desempenho adesivo a cerâmica Y-TZP antes e após a termociclagem, e não há evidência de transformação de fase da zircônia após a deposição a plasma.

O processo de fluoração a plasma é utilizado para modificar a superfície da zircônia (Selim, Hanafi, 1981). Devido a tais propriedades, o filme à base de fluoreto de oxigênio (O_xF_y) altera quimicamente a superfície cerâmica, tornando-a mais reativa, facilitando a

união ao cimento resinoso (Piascik et al., 2011a, 2011b; Wolter et al., 2011). A superfície de Y-TZP pode ser modificada sem comprometer a cristalinidade cerâmica, revelando uma ampla janela de processo para a fluoração química (Wolter et al., 2011). A resistência de união promovida pela fluoração em Y-TZP é superior ao jateamento de micropartículas de alumina revestidas por sílica (CoJet 30 μm), não tendo diferença desses valores quando o filme é crescido em superfície polida (26,3 MPa) ou asperizada (32, 7 MPa) (Piascik et al., 2011a). A união química gerada por de *Primers* e silanos, e quando mensurado o ângulo de contato evidencia-se a hidrofília da superfície Y-TZP após a fluoração (7,8°) (Piascik et al., 2012). O processo de fluoração a plasma não induz a transformação de fase na zircônia, mantendo as propriedades mecânicas desta cerâmica (Piascik et al., 2011b).

Kulunk et al. (2013), utilizando-se da técnica do PECVD, trataram a zircônia com plasma de argônio (Ar) e argônio e nitrogênio (Ar + N₂), que após a termociclagem obtiveram valores de resistência de união de 9,18 MPa e 9,41 MPa.

Tratamentos com plasmas não térmicos de argônio/oxigênio em pressão atmosférica (*Non-thermal plasma -NTP*) também são opção de tratamento superficial para as cerâmicas à base de zircônia (Silva et al., 2011; Valverde et al., 2013). A aplicação deste plasma reduziu o ângulo de contato da zircônia ($\sim 0^\circ$) após 10 segundos de exposição (Silva et al., 2011). Quanto à resistência de união aos cimentos resinosos, tratamento à plasma de argônio apresentou-se efetivo isoladamente ou associado ao jateamento e *primer* (Valverde et al., 2013).

Faz-se necessário a condução de ensaios de resistência de união a longo prazo, para verificar o comportamento de tratamentos de superfície a plasma sobre a zircônia, desde que há apenas três pesquisa que apresentam esta abordagem do envelhecimento térmico.

Uma questão a ser observada na longevidade da adesão a restaurações cerâmicas é a estratégia de cimentação. Os cimentos a base de fosfato de zinco, a base de BisGMA e cimentos ionoméricos não podem garantir adesão estável a longo prazo as restaurações de Y-TZP (Gargari et al., 2010). A estabilidade da interface de zircônia/cimento resinoso sob condições hidrolíticas podem ser melhoradas com a ação do 10-metacrilóiloxidecil-dihidrogênio-fosfato (MDP), presentes em alguns cimentos resinosos, que produz ligações adesivas mais estáveis a longo prazo (Gargari et al., 2010; Kim et al., 2011; Thompson et al., 2011; Castro et al., 2012; Subaşı, İnan, 2014).

Cimentos resinosos, como o Panavia F, Panavia 21 (Kuraray Medical INC, Okayama, Japão), à base de MDP, e Rely-X Unicem (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) com metacrilato éster fosfórico apresentaram maior estabilidade após a termociclagem, em comparação ao cimento de ionômero de vidro, cimento a base de BisGMA/TEGDMA e a base de 4-META/TBB/PMMA, em condições de resistência de união a zircônia asperizada por RocatecTM Plus 110 µm (3M ESPE AG, Seefeld, Alemanha) (Luthy et al., 2006). Tais resultados corroboram com a pesquisa de Kim et al. (2011) para cimentos convencionais, cimentos resinosos e cimentos resinosos com MDP.

Segundo Mirmohammadi et al. (2010) os cimentos resinosos como Panavia F, Rely-X Unicem e Multilink Automix possuem monômero de fosfato com base diferente, que interferem diretamente no desempenho da adesão a zircônia. Uma questão a ser observada é que resultados de resistência de união obtidos por diferentes testes, mostram distintos desempenhos desses agentes cimentantes.

Assim a escolha e condições de testes de resistência de união, somada a análise de fratura são importantes variáveis a serem observadas, a fim de conduzir conclusões sobre o desempenho de tratamentos superficiais e do desempenho de cimentos resinosos. Bem como análises complementares da ordem química, morfológica e

estrutural. Com base nesta problemática, testes de resistência de união, fractografia e análises complementares serão comentados a seguir.

2.4 Testes de resistência de união, fractografia e análises complementares

Os testes de resistência de união são utilizados ao longo dos anos na Odontologia para prever o desempenho clínico de restaurações cerâmicas, assim esses testes apresentam ampla variabilidade no padrão de fratura e valores de resistência de adesiva (Della Bona, 2009). Dentre os testes mais utilizados destacam-se o teste de flexão de 3 pontos, o ensaio de tração, microtração, cisalhamento e o microcisalhamento (Blatz et al., 2003). Apesar do aumento da popularidade de "micro" testes de resistência de união e as críticas sofridas pelos testes de tração e de cisalhamento convencionais, o número de artigos com "macro" testes publicados nos últimos anos continua a ser elevado, o que significa que muitos dos dados disponíveis na adesão dental ainda vem a partir de ensaios mecânicos realizados em amostras com grandes áreas de ligação (Braga et al., 2010).

Segundo Blatz et al. (2003) o teste de cisalhamento é apontado como o mais utilizado entre os testes de resistência de união; sendo o mais adotado para testar a adesão entre zircônia e cimento resinoso (Thompson et al., 2011). Devido a facilidade de execução, exigindo o mínimo de equipamento e preparação das amostras (Braga et al., 2010). Distintamente do que ocorre na dentina, a falha coesiva do substrato, quando o maior módulo do vetor de tensão localizar-se no mesmo, a trinca se propaga no interior da dentina promovendo este tipo de falha, segundo Placido (2006). Enquanto que a cerâmica Y-TZP suporta a magnetude desta tensão, devido às propriedades mecânicas deste material; assim é praticamente nulo o evento de falha coesiva da

zircônia, tal fato que possibilita identificar o tipo de falha no substrato após o teste, favorendo a utilização do cisalhamento para avaliar resistência de união em cerâmicas à base de zircônia.

Algumas desvantagens do teste de cisalhamento são as elevadas e não uniformes tensões de tração e compressão geradas na interface de união, pela força inserida sobre o cilindro durante o teste, promovendo mais falhas do tipo coesivas (Mirmohammadi et al., 2010). A fratura ocasionada por este teste inicia-se na extremidade, em que o dispositivo para cisalhar está em contato com o substrato-aderente; assim é frequente observar resíduos em forma semi-circular ou meia-lua do aderente no substrato (Placido, 2006). Outros fatores como dimensões do cilindro, a escolha pelo cinzel (mais utilizado), fita ou fio, o método de confecção da amostra, a distância entre o ponto de aplicação de carga e a interface podem contribuir para variações dos resultados obtidos por este teste (Placido, 2006; Armstrong et al., 2010; Piascik et al., 2011a). As pesquisas apontam diferentes formas de confecção e dimensão das amostras para cisalhamento. Os diâmetros (d) variam de $2,0 \text{ mm} < d < 13,0 \text{ mm}$, quanto que a altura (H) varia de $1,0 \text{ mm} < H < 5,0 \text{ mm}$; conforme as pesquisas de resistência de união entre zircônia e cimento resinoso citadas no item 2.3.

A fim de minimizar as tensões geradas pelo macro teste, o microcisalhamento é proposto, este teste apresenta menores dimensões do cilindro a ser cisalhado, exige cargas mais baixas para a ruptura do material, mantendo o mesmo padrão de distribuição de tensões; que contribui para a promoção de falhas adesivas (Mirmohammadi et al., 2010). Entretanto a dificuldade de confecção dessas amostras torna-se um ponto negativo para a execução e validação dos resultados obtidos por este teste (Armstrong et al., 2010). A dimensão dos cilindros de cimentação deste teste são por volta de $0,75 \times 0,5 \text{ mm}^2$ segundo Valentino et al. (2012), e de acordo com Mirmohammadi et al. (2010) é de $0,9 \times 0,7 \text{ mm}^2$.

Paralelamente ao cisalhamento há discussão sobre os testes de tração convencional e microtração, sendo o último alvo de bastante debate na literatura. O teste de microtração apresenta uma distribuição mais uniforme de tensão entre o aderente/substrato, que diminui a incidência de falhas coesivas gerando maior número de falhas adesivas (Della Bona, 2009; Armstrong et al., 2010). Bem como os valores de MPa são mais elevados, devido a menor concentração de defeitos em pequenas áreas de secção transversal. A desvantagem do mesmo está relacionada a intensidade de trabalho, a demanda técnica e potencial de desidratação destas amostras menores (Armstrong et al., 2010). Bem como podemos apontar o preparo crítico dos espécimes a serem testados, de acordo com Della Bona (2009) e Armstrong et al. (2010); principalmente com materiais de elevada dureza e resistência ao desgaste, como as cerâmicas à base de zircônia (Della Bona, 2009; Thompson et al., 2011).

Outro dilema que está vinculado aos testes de resistência de união é a análise fractográfica, a qual é uma ferramenta potencialmente valiosa para a caracterização pós-teste das falhas. A observação de um espécime fraturado permite identificação da origem da fratura, o padrão de propagação de trincas, a classificação das fraturas, relacionados aos materiais adesivos (adesivo), ao substrato (coesiva), ou ambos (misto) (Marshall et al., 2010).

Como citado anteriormente a elevada prevalência de falhas coesivas no teste de cisalhamento ocorrem devido a complexa e heterogênea distribuição de força que ocorre ao longo da interface. Definir categorias para a classificação os modos de falha de espécimes descolados é uma tarefa complicada e em alguns casos o limite entre a falhas mista e falhas coesiva torna-se subjetivo (Braga et al., 2010). Muitas vezes essa etapa é negligenciada, e os estudos que possuem análise de falha mostram diversos ou nenhum padrão de classificação de fratura.

Valores de união resultantes de testes de adesão só podem ser considerados confiáveis se a fratura ocorrer na zona de adesão/interface. E o modo de falha é extremamente importante para avaliar o desempenho adesivo de um material, reduzindo assim a má interpretação dos dados (Della Bona, 2009). Segundo Scherrer et al. (2010) as falhas coesivas devem ser descartadas, pois não representam dados de resistência da interface de união; apenas "falhas adesivas" ou "falhas mistas" (quando o resquício do material cisalhado for <10% na área adesiva) devem ser consideradas para o cálculo de resistência de união.

Quando verificada exclusivamente a resistência de união entre zircônia e cimento resinoso no item 2.3, foram citadas pesquisas que abordam a ação de diferentes cimentos resinosos e a ação do jateamento de Al_2O_3 , uso do laser, de primers e agentes de união, da vitrificação e de plasma, as quais são apresentadas quanto aos testes usados e a realização de fractografia no Quadro 3.

Quadro 3 - Testes de resistência de união e a presença de análise de fratura entre as pesquisas do item 2.3 Tratamentos de superfície em cerâmicas Y-ZTP (Cimentos Resinosos/Jateamento Al₂O₃; Laser; *Primer*/Agente de União; Vitrificação e Plasma)

(continua)

Tipo de tratamento superficial	Autor	Teste de resistência de união	Fractografia
Cimentos resinosos e Jateamento de Al ₂ O ₃	Luthy et al. (2006)	Cisalhamento	Sim
	Ozcan et al. (2008)	Cisalhamento	Não
	Mimohammadi et al. (2010)	Microcisalhamento e Microtração	Sim
	Kim et al. (2011)	Cisalhamento	Não
	Castro et al. (2012)	Microtração	Sim
Laser	Lin et al. (2013)	Cisalhamento	Sim
	Erdem et al. (2014)	Cisalhamento	Sim
	Subasi; Inan (2014)	Cisalhamento	Sim
Primer/ Agente de União	Martinlinna et al. (2006)	Cisalhamento	Não
	Aboushelib et al. (2008)	Microtração	Sim
	Aboushelib et al. (2009)	Microtração	Sim
	May et al. (2010)	Cisalhamento	Sim
	Lorezoni et al. (2012)	Cisalhamento	Sim
	Lung et al. (2012)	Cisalhamento	Sim
	Cheng et al. (2013)	Cisalhamento	Sim
	Xie et al. (2013)	Cisalhamento	Sim
	Amaral et al. (2014)	Tração	Sim
	Cheng et al. (2014)	Cisalhamento	Sim

Quadro 3 - Testes de resistência de união e a presença de análise de fratura entre as pesquisas do item 2.3 Tratamentos de superfície em cerâmicas Y-ZTP (Cimentos Resinosos/Jateamento Al₂O₃; Laser; *Primer*/Agente de União; Vitrificação e Plasma)

(conclusão)

Tipo de tratamento superficial	Autor	Teste de resistência de união	Fractografia
Vitrificação	Ntala et al. (2010)	Cisalhamento	Sim
	Valentino et al. (2012)	Microcisalhamento	Não
	Moradabadi et al. (2014)	Cisalhamento	Sim
	Liu et al. (2014)	Cisalhamento	Sim
	Vanderlei et al. (2014)	Cisalhamento	Sim
Plasma	Deran et al. (2005)	Cisalhamento	Não
	Piasek et al. (2009)	Microtração	Sim
	Piasek et al. (2011a)	Cisalhamento	Sim
	Piasek et al. (2011b)	Cisalhamento	Sim
	Queiroz et al. (2011)	Cisalhamento	Sim
	Smith et al. (2011)	Microtração	Sim
	Piasek et al. (2012)	Cisalhamento	Não
	Kulunk et al. (2013)	Cisalhamento	Sim
	Queiroz et al. (2013a)	Cisalhamento	Sim
	Queiroz et al. (2013b)	Cisalhamento	Sim
	Valverde et al. (2013)	Microtração	Sim
Druck et al. (2014)	Cisalhamento	Sim	

Cisalhamento= 26 artigos; Microtração= 7 artigos; microcisalhamento= 2 artigos; tração= 1 artigo; Fractografia= 29 artigos; Ausência de fractografia= 6 artigos.

O quadro 3 confirmam a prevalência da utilização do teste de cisalhamento (26 artigos) em relação a outros testes, em diferentes modalidades de tratamentos de superfície em zircônia, para avaliar resistência de união entre esta cerâmica e o cimento resinoso. Bem como, pode-se observar que praticamente todos os estudos realizaram a análise fractográfica (29 artigos).

As análises complementares em estudos de resistência de união entre zircônia e cimentos resinosos têm sido cada vez mais frequentes, pois as mesmas são importantes para a caracterização do tratamento a ser pesquisado, por avaliarem a microestrutura e propriedades adesivas, segundo Marshall et al. (2010) e auxiliam na condução da discussão dos resultados, fundamentando hipóteses e possibilitando uma visão do comportamento adesivo do tratamento de superfície.

Análises morfológicas, químicas, estrutural e de molhabilidade da superfície após tratamento são as categorias mais recorrentes entre as pesquisas em Y-TZP. Assim seguem na figura 3 com as análises complementares realizadas entre as pesquisas citadas no item 2.3, quando verificada exclusivamente a resistência de união entre zircônia e cimento resinoso.

Dentre as pesquisas de tratamento de superfície em YTZ-P foi observada a prevalência de análises morfológicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a morfologia da superfície tratada e modos de falhas, observações de rugosidade média (Ra) e perfil de superfície por meio da perfilometria óptica, e a topografia superficial pela microscopia de força atômica (MFA) (Atomic Force Microscope - AFM). Seguida da análise da química superficial por meio do método espectroscópico de análise dispersiva de raios-X (EDS- *Electron Dispersive Spectroscopy*) que identifica elementos químicos presentes na superfície tratada. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy) que observa níveis de energia

dos espectros de elementos químicos presentes em uma superfície, assim sugerindo possíveis ligações químicas. A espectroscopia retroespalhada de Rutheford (RBS - Rutherford Backscattering Spectrometry) detecta elementos químicos ou perfil elementar em profundidade de um material, bem como a análise química por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR). A análise de energia de superfície citada anteriormente e por fim a difração por raio-X (DRX) que identifica mudanças na estrutura cristalina do material (Marshall et al., 2010; Kim et al., 2011; Queiroz et al., 2011, 2012b, 2012c; Wolter et al., 2011; Hallmann et al., 2012; Yamaguchi et al., 2012; Turp et al., 2013; Druck et al., 2014; Subaşı, Inan, 2014).

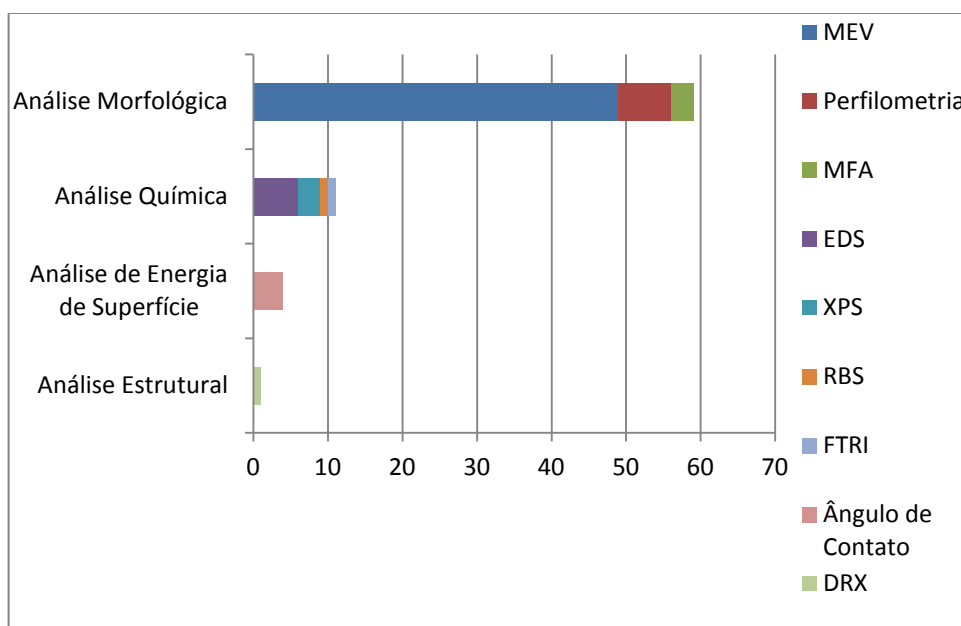


Figura 3 - Análise morfológica, química, energia de superfície e estrutura foram encontradas entre as pesquisas.

O objetivo final de uma boa aderência em materiais dentários é produzir uma interface forte e durável (Marshall et al., 2010). Um tratamento de superfície que preconize a adesão química entre zircônia e cimento resinoso ainda é almejada pela Odontologia. Dois

nanofilmes depositados a plasma serão propostos para gerar adesão química a Y-ZTP, e o efeito desses será avaliado por meio de variáveis morfológica, química e a resistência de união a longo prazo. A motivação para realização deste estudo foi pautada na literatura exposta e no desenvolvimento de uma pesquisa que enfoque novos parâmetros de tratamento superficial em zircônia. Pois é necessário estabelecer os melhores parâmetros e métodos de deposição de filmes a plasma, a fim de promover uma ligação química satisfatória entre a cerâmica Y-TZP e os cimentos resinosos.

3 PROPOSIÇÃO

Com base na importância e necessidade da realização de pesquisa sobre microestrutura e resistência de união a cimentos resinosos após a modificação de uma cerâmica à base de zircônia por dois tratamentos superficiais, como nanofilmes à base de sílica e à base de fluoreto crescidos a plasma, enfatizado pela revisão da literatura, os objetivos desta pesquisa foram:

- a) Caracterizar a morfologia, química e a molhabilidade das superfícies cerâmicas de zircônia após a deposição à plasma de nanofilmes à base de sílica e à base de fluoretos, bem como as superfícies polida e jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestida por sílica do material supracitado;
- b) Avaliar a influência da deposição à plasma de nanofilmes na resistência de união ao cisalhamento entre uma cerâmica a base de zircônia e um cimento resinoso, na ausência e presença de envelhecimento;
- c) Avaliar o efeito do jateamento com micropartículas de óxido de alumínio com aumento da rugosidade da superfície cerâmica associado à deposição de nanofilmes na resistência adesiva a um cimento resinoso;

- d) Verificar o efeito da ciclagem térmica na durabilidade de união entre cerâmica Y-TZP e cimento resinoso com MDP frente aos tratamentos superficiais com e sem nanofilmes.

Assim as hipóteses testadas neste estudo, conforme a revisão de literatura apresentada foram:

- a) Obtenção de nanofilmes, sobre a superfície da zircônia, promove o aumento da molhabilidade e das propriedades adesivas desta cerâmica;
- b) Os nanofilmes depositados a plasma melhorarão os valores de resistência de união da zircônia ao cimento resinoso, na ausência e presença de envelhecimento;
- c) O aumento da rugosidade, promovido pelo jateamento de micropartículas de óxido de alumínio, associado à deposição de nanofilmes a plasma promove melhores resultados de resistência adesiva, em comparação as superfícies polidas e jateadas com micropartículas de óxido de alumínio revestido por sílica;
- d) O efeito do envelhecimento não será estatisticamente significativo entre as médias dos tratamentos superficiais, nanofilmes depositados a plasma e o jateamento de micropartículas de óxido de alumínio revestidas por sílica, na ausência e presença de envelhecimento.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material Utilizado

Para a realização desta pesquisa foram utilizados os materiais dispostos na Quadro 4.

Quadro 4 - Material, nome comercial, fabricantes e lote empregados neste estudo

Material	Nome Comercial	Fabricante	Lote
Cerâmica à base de zircônia	VITA In-Ceram Zircônia Y-TZP CUBES for Inlab	VITA Zahnfabrik, Bad Saackingen, Alemanha	24812
<i>Primer</i>	Clearfil SE Bond Primer	Kuraray Medical INC, Okayama, Japão	051508
Agente Silano	Clearfil Porcelain Bond Activator	Kuraray Medical INC, Okayama, Japão	001535
Cimento Resinoso	Panavia F	Kuraray Medical INC, Okayama, Japão	051226
Micropartículas de óxido de alumínio	Óxido de Alumínio (45µm)	Wilson Polidental, Cotia, Brasil	24812
Micropartículas de óxido de alumínio revestidas por sílica	Rocatec™ Soft (30 µm)	3M ESPE AG, Seefeld, Alemanha	424975
Hexadimetilsiloxan o Líquido	Hexametildisiloxano (C ₆ H ₁₈ OSi ₂)	Sigma-Aldrich Chemistry, Munich, Alemanhã	STBC692 1V
Gás à base de Flúor	Hexafluoreto de Enxofre (SF ₆)	White Martins Gases Industriais S.A, Rio de Janeiro, Brasil	P-4657-C

4.2 Método

O método adotado nesta pesquisa foi dividido em quatro etapas: Etapa 1- Confeção dos espécimes e tratamentos de superfície; Etapa 2- Análise morfológica, química e de ângulo de contato das superfícies cerâmicas à base de zircônia antes e após os tratamentos de superfície, e da espessura e carga crítica ao riscamento dos nanofilme; Etapa 3- Análise da resistência de união inicial e após o envelhecimento do conjunto zircônia e cimento resinoso; e Etapa 4 - Análise da superfície de fratura.

4.2.1 Etapa 1: Confeção dos Espécimes e Tratamentos de Superfície Confeção dos Espécimes

Blocos de zircônia pré-sinterizada, com dimensões de 20 x 19 mm, foram seccionados, com auxílio da máquina de corte (ISOMET 1000, Buehler Ltd., IL, EUA), a fim de gerar 130 espécimes com dimensões aproximadas de 19 x 15,5 x 2,0 mm; e 18 espécimes com dimensões de 13,2 mm de diâmetro e 1,7 mm de altura. Em seguida os espécimes foram sinterizados em forno ZYrcomat (Vita Zahnfabrik, Alemanha), conforme o ciclo de sinterização recomendado pelo fabricante. Após o processo de sinterização, os espécimes sofreram contração e adquiriram dimensões finais de aproximadamente 15,2 x 12,5 x 1,7 mm; e 11 mm de diâmetro e 1,4 mm de altura. (Figura 4)

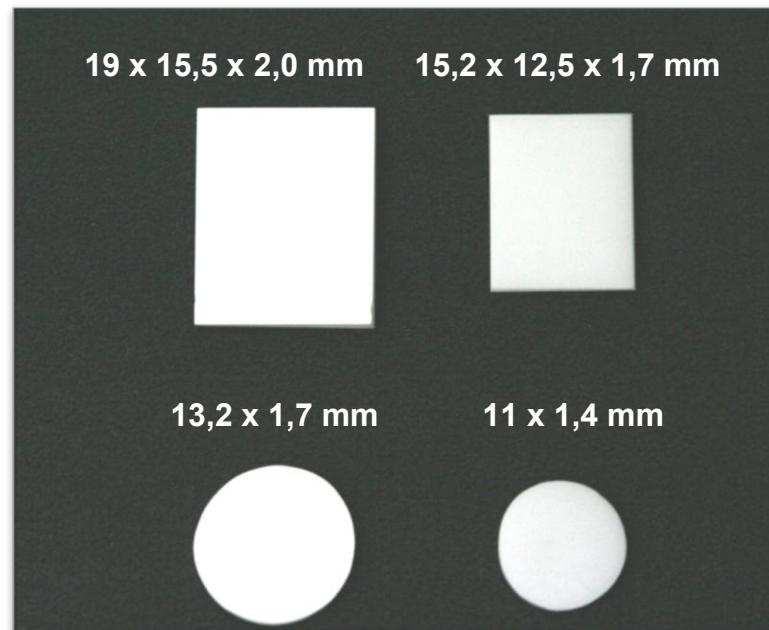


Figura 4 - Dimensões dos espécimes confeccionados para o estudo.

Em seguida, os espécimes foram regularizados com lixas d'água em ordem decrescente de granulação 400, 600, 800, 1200 (3M, Sumaré, Brasil), sob irrigação constante em politriz (Automet 250, Buehler Ltd., IL, EUA). Após a regularização, os espécimes foram limpos em ultrassom (Digital Ultrasonic Clear 4820, Blazer, NY, EUA) por 4min e 80s em álcool isopropílico a 10%, para a remoção de resíduos, e por fim foram secos a temperatura ambiente.

Em seguida, os espécimes foram distribuídos aleatoriamente, de acordo com os tratamentos de superfície e grupos experimentais.

Tratamentos de Superfície

Os tratamentos de superfície utilizados nesta pesquisa estão descritos a seguir:

Jateamento com micropartículas de alumina revestidas por sílica ($Zr_{\text{jat}}^{\#}$): O jateamento com micropartículas de alumina revestidas por sílica-30 μm foi realizado por um microjateador (Microetcher ERC, Danville, San Ramon, EUA). Utilizando um dispositivo metálico, a distância entre a superfície de jateamento dos espécimes e a ponta do microjateador foi padronizada em 10 mm, o tempo do jateamento foi de 10 s a uma pressão de 2,8 bar. As partículas que saíram pela ponta do microjateador atingiram a superfície cerâmica com uma inclinação de 45° . Foram realizados movimentos circulares na amostra durante o jateamento, objetivando a uniformidade do tratamento ao longo da superfície.

Crescimento de nanofilmes à base de Sílica (SiO_2) (Zr_{SiO_2}): O processo de deposição adotado foi o método de Deposição Química a Vapor assistido por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition -PECVD*), que ocorreu em reator a plasma (Laboratório de Plasma e Processos/ITA, São José dos Campos, Brasil) (Figura 5).

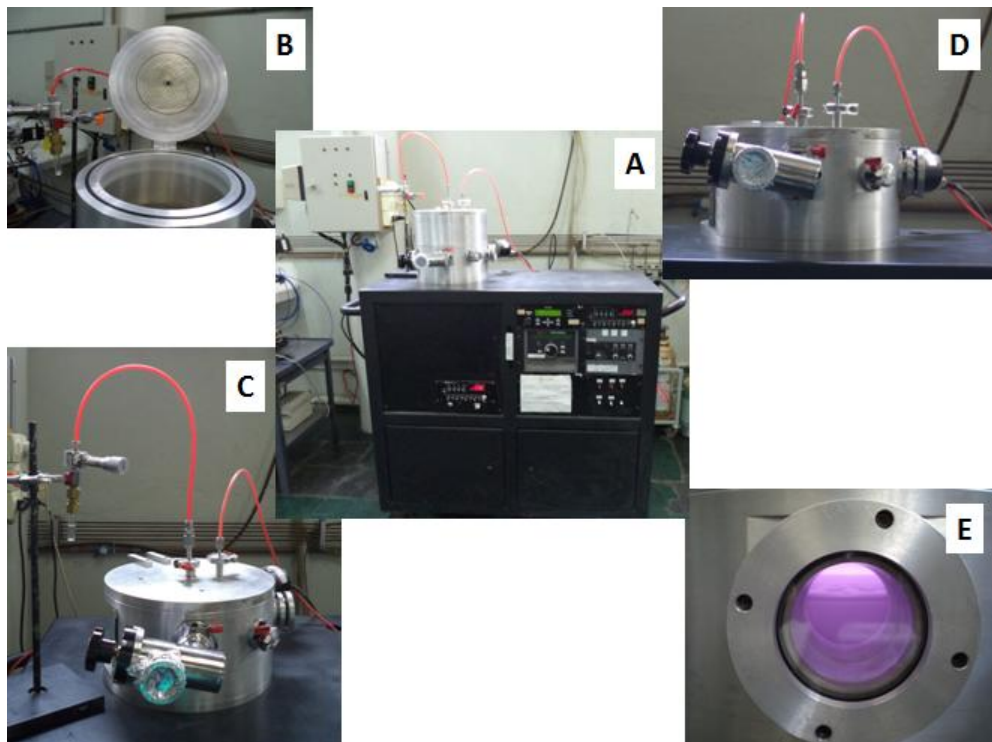


Figura 5 - Sistema de plasma utilizado na pesquisa. A) reator a plasma + painel de controle, em que se visualiza fluxo do gás, potência, pressão; B) orifícios (porção inferior da tampa) que libera os gases para o interior da câmara; C) sistema de deposição de nanofilmes à base de sílica pode ser visualizado tubo de ensaio com o gás Hexadimetilsiloxano, em estado líquido, conectado a câmara; D) sistema de deposição de nanofilmes à base de Fluoreto; E) janela lateral de observação da deposição.

As etapas deste processo são descritas a seguir e exemplificadas esquematicamente (Figura 6):

- a) Posicionamento dos espécimes: Os espécimes foram posicionados no porta amostra, contido no interior do reator, que apresentava 50 mm de altura (do porta amostra aos canais de liberação dos gases). Em seguida o sistema foi fechado para iniciar o vácuo e a liberação dos gases. A pressão de fundo (do sistema) em vácuo (sem gás) foi de 21,7 mTorr;

- b) Pré-tratamento com plasma de argônio (Ar): o argônio (comprimido em 99,998% de concentração, White Martins Gases Industriais S.A, Rio de Janeiro, Brasil) é o primeiro gás a ser inserido no reator. O plasma de argônio atua como pré-tratamento, promovendo a remoção de resíduos superficiais e preparando a superfície dos espécimes para crescimento do filme fino sobre os espécimes de zircônia. O plasma de Ar é produzido com potência de 250 watts, pressão de 42,4 mTorr, fluxo de 10,3 sccm, Vbias de -879 volts, durante 10 minutos;
- c) Geração de nanofilme à base de Sílica: após o pré-tratamento, o fluxo de argônio foi interrompido de forma a possibilitar que a pressão no reator fosse reduzida até 21,5 mTorr. Foram então introduzidos: o hexametildisiloxano ($C_6H_{18}OSi_2$), precursor do silício em estado líquido, de concentração 98,0%, e o gás oxigênio (fluxo de 25 sccm). O gás Argônio (fluxo de 10,3 sccm) também foi usado durante o processo para auxiliar na estabilidade elétrica do plasma e bombardear a amostra durante o processo de deposição, promovendo maior compactação do filme. A pressão do sistema foi de 78,4 mTorr, com potência de 250 watts, Vbias -868 volts, durante 10 minutos. Concluída a formação do nanofilme, deixou-se os substratos no interior da câmara por 10 minutos, quando então o reator foi aberto à pressão atmosférica.

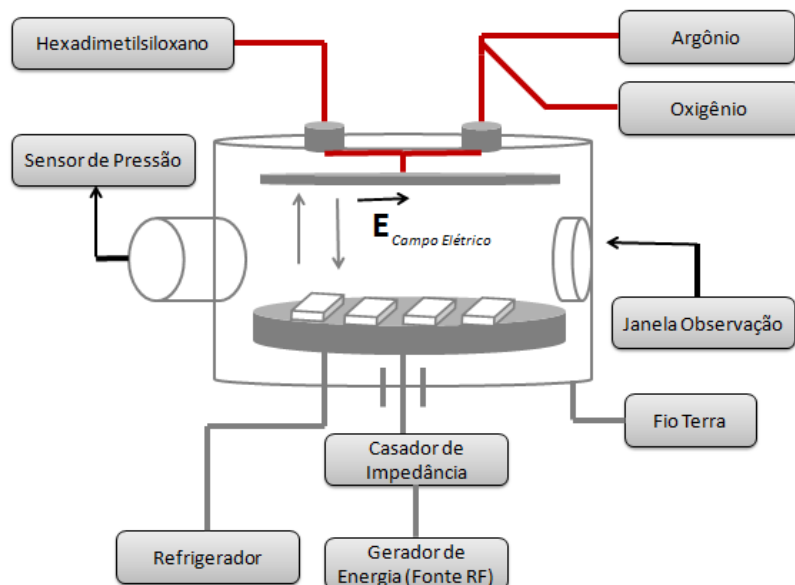


Figura 6 - Esquema do reator a plasma utilizado na pesquisa para crescimento do nanofilme à base de Sílica (SiO_2).

Para alcançar os parâmetros de deposição descritos anteriormente, diversos outros foram testados previamente. As principais variáveis estudadas foram: dimensões dos espécimes, uso de resina acrílica como suporte dos espécimes, o tempo de pré-tratamento e do crescimento do filme à base de sílica, as quantidades de gases durante as deposições e a pressão de operação do sistema.

Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + Crescimento de nanofilmes à base de Sílica (SiO_2) ($\text{Zr}_{\text{Jat}+\text{SiO}_2}$): O jateamento com micropartículas de óxido de alumínio de $45 \mu\text{m}$ foi realizado pelo mesmo método adotado para o Jateamento com micropartículas de alumina revestidas por sílica. O crescimento de nanofilmes à base de Sílica (SiO_2) foi realizado conforme a deposição de plasma descrita acima.

Crescimento de nanofilmes à base de Fluoretos (Zr_F): O processo de deposição adotado foi o método de PECVD, que ocorreu em

reator a plasma (Laboratório de Plasma e Processos/ITA, São José dos Campos, Brasil). As etapas deste processo são: etapas a) e b) descritas no Crescimento de nanofilmes à base de Sílica (SiO_2), seguida da etapa c descrita a seguir e exemplificada esquematicamente (Figura 7):

- c) Geração de nanofilme à base de Flúor: Este nanofilme foi gerado a partir do gás Hexafluoreto de Enxofre (SF_6), precursor do Flúor, o gás Hidrogênio (H_2) (Gás H_2 comprimido, em concentração de 99,95%, White Martins Gases Industriais S.A, Rio de Janeiro, Brasil) e o gás Argônio que auxilia a estabilidade elétrica do plasma e do nanofilme a ser formado. A pressão de fundo do sistema/reator inicial após a deposição de Argônio foi de 22,3 mTorr, semelhante à pressão do início do processo. Assim em seguida ocorreu a liberação dos gases de Argônio (Fluxo 10,3 sccm) + Hexafluoreto de Enxofre (Fluxo 10 sccm) + Hidrogênio (Fluxo 25 sccm), a pressão do sistema foi de 79,0 mTorr, com potência de 250 watts, V_{bias} -843 volts, durante 10 minutos. O Oxigênio (Fluxo 25 sccm) foi liberado na câmara nos 2 minutos finais do processo. Concluída a formação do nanofilme, deixou-se os substratos no interior da câmara por 10 minutos, quando então o reator foi aberto à pressão atmosférica.

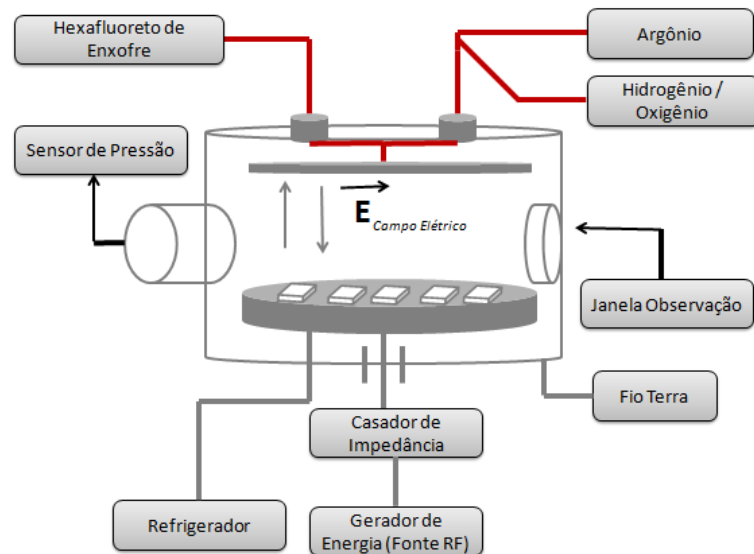


Figura 7 - Esquema do reator a plasma utilizado na pesquisa para Crescimento de nanofilmes à base de Fluoreto.

Para alcançar os parâmetros de deposição descritos anteriormente, diversos outros foram testados previamente. As principais variáveis estudadas foram: dimensões dos espécimes, uso de resina acrílica como suporte dos espécimes, o tempo de pré-tratamento e do crescimento do filme à base de fluoreto, as quantidades de gases durante as deposições e a pressão de operação do sistema

Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + Crescimento de nanofilmes à base de Fluoreto ($Zr_{\text{jat+F}}$): O jateamento com micropartículas de óxido de alumínio de $45 \mu\text{m}$ foi realizado pelo mesmo método adotado para o Jateamento com micropartículas de alumina revestidas por sílica. O crescimento de nanofilmes à base de Fluoreto foi realizado conforme a deposição de plasma descrita acima.

4.2.2 Etapa 2- Análise morfológica, química e de ângulo de contato das superfícies cerâmicas a base de zircônia antes e após os tratamentos de superfície; e da espessura e carga crítica ao riscamento dos nanofilme

Análise Morfológica

A topografia superficial dos espécimes foi visualizada através de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Inspect S50, FEI Company, Orlando, EUA) observou a morfologia dos espécimes após os tratamentos superficiais, utilizando aumento de 1000X, seis amostras, uma de cada tratamento de superfície. Previamente os espécimes foram limpos em ultra-som (Digital Ultrasonic Clear 4820, Blazer, NY, EUA) por 4 minutos e 80 segundos em álcool isopropílico a 10%, em seguida numa plataforma de alumínio *stub*, e foi realizado a deposição de uma fina camada condutora de ouro (50 a 100 Ångstron), via vaporização na máquina metalizadora Denton Vacuum Inc, modelo Desk II.

A varredura das superfícies por meio do Microscópio de Força Atômica (MFA) (Modelo Multimode, Veeco, New York, EUA) foi conduzida no modo de contato intermitente, utilizando-se ponta de silício dopado com antimônio que movimenta-se sobre a superfície de interesse nas direções X, Y e Z; abrangendo áreas de 2 x 2 μm , 3 x 3 μm e 10 x 10 μm e adquirindo imagens em 2D e 3D. Esta análise foi realizada em um espécime de cada tratamento superficial, em questão nesta pesquisa, que foram previamente limpos em ultra-som (Digital Ultrasonic Clear 4820, Blazer, NY, EUA) por 4min e 80s em álcool isopropílico a 10%. Além da topografia o MFA permite aferir a rugosidade superficial, assim foi observada a Rugosidade Média Quadrática (Rq) e Rugosidade Média dos Valores Absolutos (Ra) das superfícies. Os valores de rugosidade foram comparados apenas entre as mesmas áreas avaliadas.

Análise Química

A caracterização química, dos tratamentos superficiais proposto nas superfícies cerâmicas e da zircônia polida, foi realizada pela técnica da Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios-X (XPS), podendo também ser denominada ESCA ("Eletron Spectroscopy for Chemical Analysis"), a qual foi realizada no Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, no Departamento de Física Aplicada (Campinas/SP); utilizando um aparelho VSW HA 100 - VSW (Scientific Instrument L TOA®, Manchester, Inglaterra). Seis amostras, uma de cada tratamento de superfície, foram analisadas pelo ESCA.

As análises por ESCA foram realizadas em ambiente de ultra-alto vácuo (10^{-9} , 10^{-10} Torr) para evitar a contaminação pela atmosfera residual, onde uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar elétrons na amostra, que escapam com uma energia cinética (E_k). E_k é dada pela reação de Einstein, $E_k = h\nu - E_B$, onde E_B é a energia de ligação deste elétron em relação ao nível de vácuo e $h\nu$ é a energia do fóton incidente. Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons ejetados possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos do fotoelétron nos "níveis de caroço" (níveis mais internos). A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata do pico indica o estado químico do átomo emissor (Nascente*, 1998 citado por Januário, 2001).

A energia de $h\nu$ (fóton incidente) adotada para este estudo foi de 1486,6eV. Assim ao se excitar o espécime com RX, cada elemento presente na superfície vai emitir elétrons de todas as camadas eletrônicas, cuja energia que liga os elétrons ao átomo são menores que a energia do fóton de RX. Cada elemento químico apresentará vários

*Nascente PA. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. Rev Bras Aplicações Vácuo 1998;17(1):15-22. *apud* Januário AL. Avaliação da espessura e contaminantes da camada de óxido de titânio de diferentes marcas comerciais de implantes dentais osseointegráveis: análise por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios - x (XPS). [tese]. Piracicaba (SP): Faculdade de Odontologia de Piracicaba, UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas; 2001.

níveis de energia, porém foi utilizado apenas o nível mais intenso. Para zircônio (Zr) o nível Zr3d, carbono (C) nível C1s, oxigênio (O) O1s, alumínio (Al) nível Al2p, silício (Si) nível Si2p e flúor (F) nível F1s.

Para avaliar a energia de ligação de cada elemento químico presente numa superfície se opta pela deconvulsão do espectro, utilizando o programa Origin Microcal Software®, inc. (Northhamptom, EUA), a fim de observar o estado energético de cada átomo. Bem como foi avaliada a intensidade reativa dos átomos no determinado estado químico, a diferença de potencial de ligação e a largura meia altura dos picos de energia.

Análise de Ângulo de Contato

A mensuração do ângulo de contato foi realizada em goniômetro (Advanced Goniometer, Model 500, Ramé-Hart Instrument co., New Jersey, EUA). O ângulo formado nas superfícies cerâmicas, tratadas e não submetida a tratamento superficial, foi observado por meio da água deionizada. Sendo utilizados três espécimes, com dimensões de 11 mm de diâmetro e 1,4 mm de espessura, para cada tratamento superficial, uma única gota era dispensada em cada espécime. O software DROPimage Advanced v 2.4 (Ramé-Hart Instrument co., New Jersey, EUA) proporcionou a medição dos ângulos de contato.

Espessura dos nanofilmes depositados a plasma

Para mensurar a espessura dos nanofilmes foi utilizada uma lâmina de silício, na qual há formação de um degrau (nanofilme), que propicia a medição da espessura. Esta lâmina foi introduzida no reator juntamente com os espécimes de cerâmica a serem tratados. O degrau

era gerado pela sobreposição de outra lâmina de silício sobre a lâmina em que o nanofilme era depositado (Figura 8).

A lâmina de silício foi utilizada para esta medição e não na cerâmica à base de zircônia, devido ao silício apresentar valores de rugosidade superficial muito baixos e homogêneos por todo material, o que facilita a medição de filmes finos.

A espessura dos nanofilmes crescidos em substrato cerâmico foi medida através perfilômetro óptico digital Wyko (Modelo NT 1100, Veeco, New York, EUA), o qual é conectado a uma unidade computadorizada, que contém um programa computacional Vision 32 (Veeco, New York, EUA) para análise dos dados e geração da imagem em 3D. Cinco medições foram realizadas para cada nanofilme depositado, obtendo a partir destas medições uma média (Figura 9).

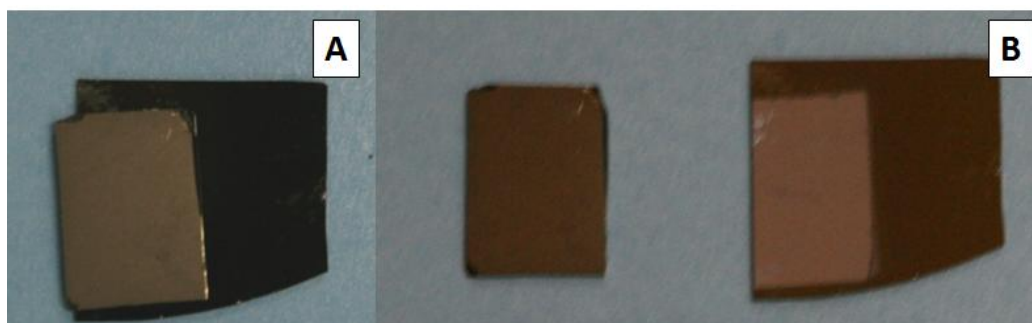


Figura 8 - Crescimento do nanofilme a base de sílica sobre a lâmina de silício e formação do degrau. A) durante o processo de deposição a plasma; B) após a deposição a plasma, degrau formado na lâmina de silício.

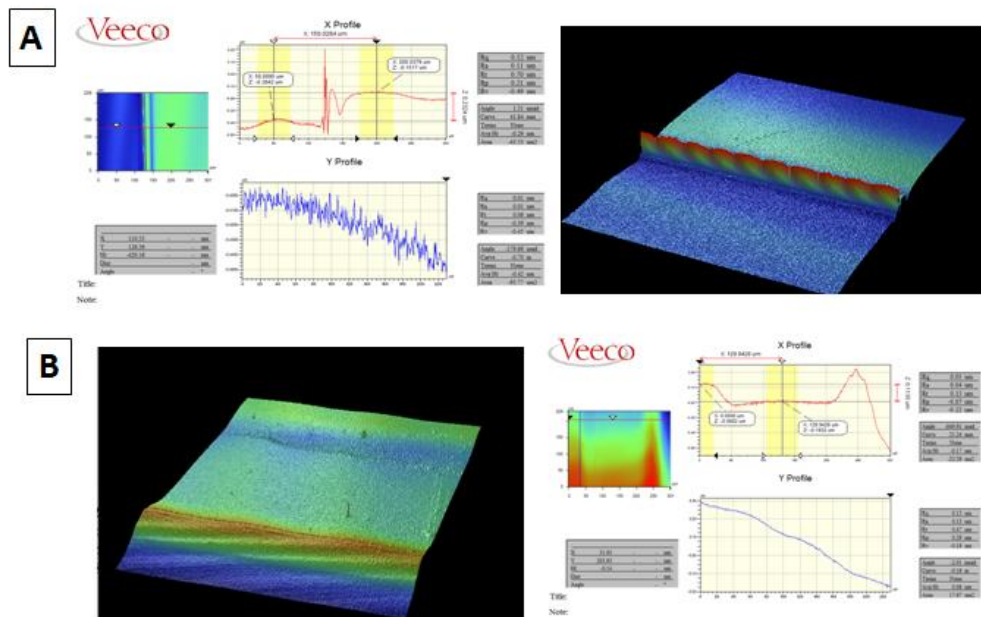


Figura 9 - Mensuração da espessura dos nanofilmes pelo programa Vision 32; A) nanofilme à base de sílica; B) nanofilme à base de fluoreto.

Testes de Esclerometria (Scratch Test)

O teste de esclerometria consiste na aplicação de uma carga, por meio de um penetrador que se movimenta retilineamente, sobre uma superfície a ser riscada. Assim o teste foi realizado apenas nos espécimes com nanofilme ($n=2$), por meio de um tribômetro com ponta Rockel (CERT UMT-2, Atibaia, Brasil). O teste foi conduzido com uma carga de 10 N, velocidade crescente e inicial de 0,2 N/s, percorrendo 10 mm do espécime em 100 segundos, determinando a carga crítica ao riscamento, ou seja, para ruptura do nanofilme pela emissão acústica.

4.2.3 Etapa 3- Análise da resistência de união imediata e após o envelhecimento do conjunto zircônia e cimento resinoso

Esta etapa do estudo foi composta por doze grupos experimentais, cada qual com dez espécimes ($n=10$), que representavam

um tipo de tratamento de superfície e a presença ou ausência de envelhecimento térmico. Os grupos experimentais são dispostos no quadro 5 a seguir:

Quadro 5 - Descrição dos grupos experimentais da pesquisa

Grupos Experimentais	Tratamentos de Superfície	Envelhecimento
Zr _{polida}	Ausência de tratamento de superfície (Zr polida)	Não
Zr _{polida} (TC)	Ausência de tratamento de superfície (Zr polida)	Sim
Zr _{jat} [#]	Jateamento com micropartículas de alumina revestidas por sílica	Não
Zr _{jat} [#] (TC)	Jateamento com micropartículas de alumina revestidas por sílica	Sim
Zr _{SiO2}	Nanofilme à base de sílica	Não
Zr _{SiO2} (TC)	Nanofilme à base de sílica	Sim
Zr _{jat+SiO2}	Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + nanofilme à base de sílica	Não
Zr _{jat+SiO2} (TC)	Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + nanofilme à base de sílica	Não
Zr _F	Nanofilme à base de Fluoreto	Não
Zr _F (TC)	Nanofilme à base de Fluoreto	Sim
Zr _{jat+F}	Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + nanofilme à base de Fluoreto	Não
Zr _{jat+F} (TC)	Jateamento de micropartículas de óxido de alumínio + nanofilme à base de Fluoreto	Sim

O valor amostral deste estudo foi calculado com base no desvio padrão de pesquisa semelhante de Queiroz et al.(2011), em que apresentou 5,4 de desvio padrão, assim o N=10 apresentou um poder amostral de 80,0% em relação a máximas diferenças. (APÊNDICE A).

Resultando em 10 espécimes por grupo experimental, totalizando 120 amostras para os ensaios de resistência de união.

Após o tratamento de superfície dos espécimes, estes foram silanizados e assim realizada a cimentação adesiva. Os grupos que apresentavam envelhecimento térmico foram submetidos a tal, e por fim os ensaios de resistência adesiva ocorreram.

Silanização

A silanização ocorreu através da mistura de uma gota de Clearfil Porcelain Bond Activator e de Clearfil SE Bond Primer, e com o auxílio de um *microbrush* (KG Sorensen, São Paulo, Brasil) foi aplicado sobre a superfície cerâmica tratada, mediante fricção em movimentos circulares. Foram aguardados 60 segundos, para reação deste com a superfície do material. O excesso do material foi removido com jato de ar livre de óleo a 2,8 bar por 15 segundos (conforme recomendações do fabricante).

Cimentação

Após a silanização, sobre a superfície tratada dos espécimes foi cimentado um cilindro de cimento resinoso Panavia F, com dimensões de 3 mm de altura e 3,5 mm de diâmetro.

A construção do cilindro de cimento, ou seja, a cimentação propriamente dita foi possível por meio de um dispositivo de cimentação, confeccionado para este estudo, que teve inspiração em matrizes de cimentação para ensaios de cisalhamento de acordo com Scaffa (2009), Santos (2011) e Medina-Valdivia (2011).

O dispositivo para cimentação foi confeccionado a partir de um Delineador (Bioart, São Paulo, Brasil), no braço deste construiu-se um platô com movimentos verticais, e sobre esse platô havia uma orifício

com dimensões de 30 mm (diâmetro externo) e 25 mm (diâmetro interno) (Figura 10).

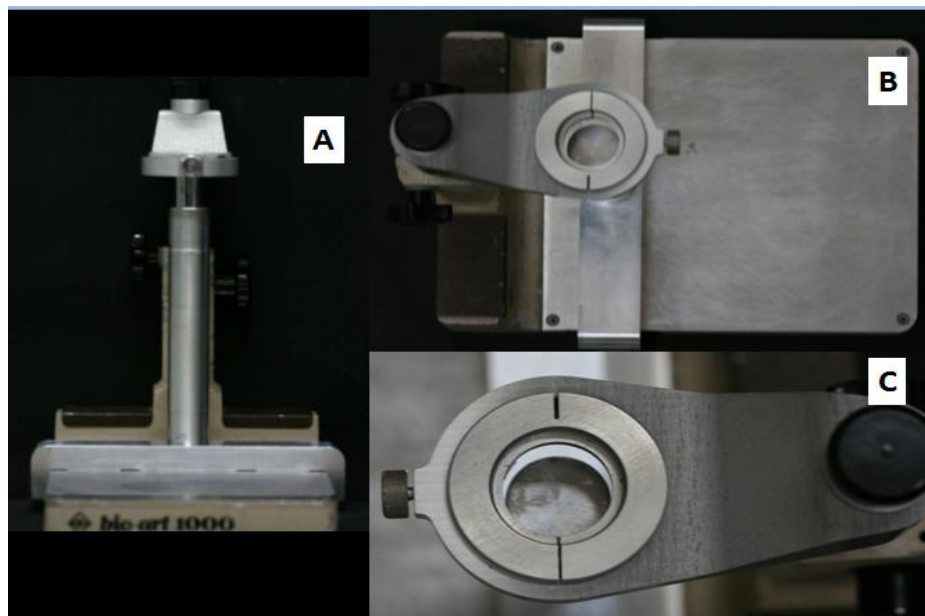


Figura 10 - Dispositivo para cimentação. A) delineador modificado; B) platô superior; C) orifício sobre o platô com diâmetro externo de 30 mm e diâmetro interno de 25 mm.

A porção superior foi encaixada em uma matriz bipartida de teflon (politetrafluoretano), fixada por um parafuso lateral e pinçada por duas reentrâncias laterais, a fim de garantir uma única forma de encaixe da mesma. Essa matriz apresentava um orifício central de 3,5 mm de diâmetro e 3 mm de altura, que promoveu a mesma área de cimentação para todos os espécimes. (Figura 11)

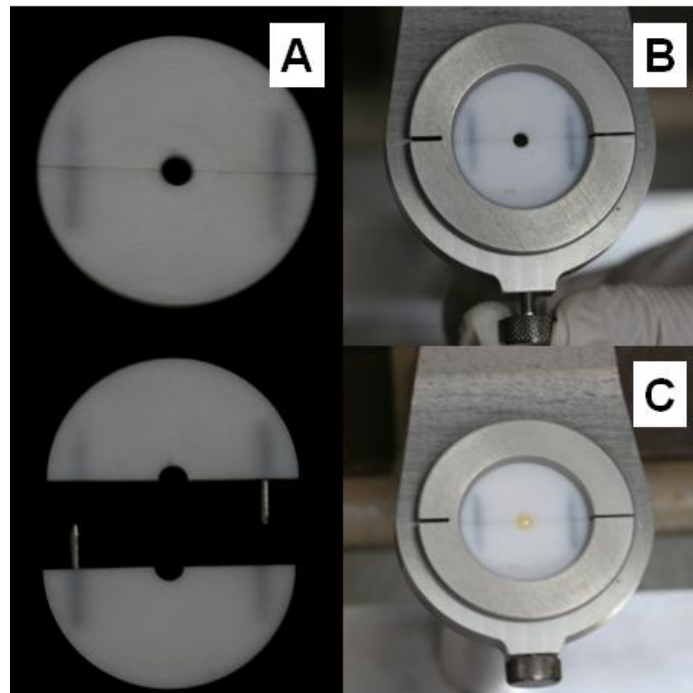


Figura 11 - Matriz para cimentação. A) matriz de teflon bipartida; B) encaixe da matrix de teflon no orifício de 30 mm, C) fixação da matriz.

Os espécimes com a superfície tratada, durante a cimentação, foram apoiados sobre nichos presentes na resina acrílica quimicamente ativada (Jet Clássico, São Paulo, Brasil) que preencheu os tubos de PVC (Tigre, Joinville, Brasil), esse conjunto foi inserido sobre um braço cilíndrico metálico, construído no delineador, que apresentava o mesmo diâmetro do tubo de PVC (25 mm). Assim durante a cimentação, o platô com a matriz de teflon (já encaixada) era abaixado e encaixava-se precisamente no espécime sobre o tubo de PVC. A trava do delineador era fixada e o cimento inserido no orifício de cimentação (Figura 12).

A pasta A e pasta B do cimento resinoso Panavia F foram despejadas na proporção de 1:1, e assim o cimento foi manipulado em 20 segundos, inserido em ponta Centrix Accudose Ant LV (Maquira, Maringá, Brasil), o embolo correspondente a esta ponta era encaixado, o conjunto era levado à seringa centrix (Nova DFL, Rio de Janeiro, Brasil), e o

cimento despejado no orifício para cimentação. A fotoativação ocorreu por 40 segundos (Radii-Cal, SDI Limited, Australia, intensidade da luz = 1200 m W/cm^2). Após a cura do cimento foi aplicado o Oxiguard II (Kuraray Medical INC, Okayama, Japão) sobre o cimento resinoso, e aguardado 3 minutos, em seguida era removido em água (conforme a recomendação do fabricante) (Figura 12).

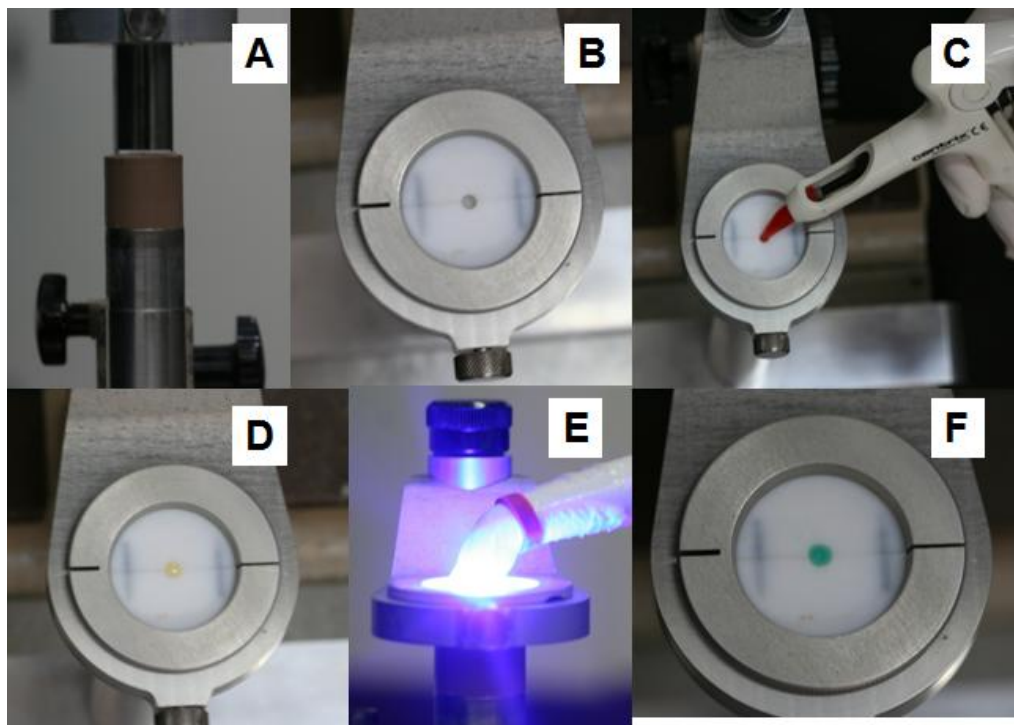


Figura 12 - Etapas da Cimentação. A) espécimes tratados sobre o tubo de PCV e apoiados no braço cilíndrico; B) espécime encaixado na matriz de teflon; C) cimento resinoso inserido com seringa centrix; D) cimento resinoso inserido no orifício de cimentação; E) fotopolimerização; F) inserção do Oxiguard II sobre o cimento resinoso.

Finalizando a construção da amostra, ou seja, espécime cerâmico + cilindro de cimento resinoso. (Figura 13)

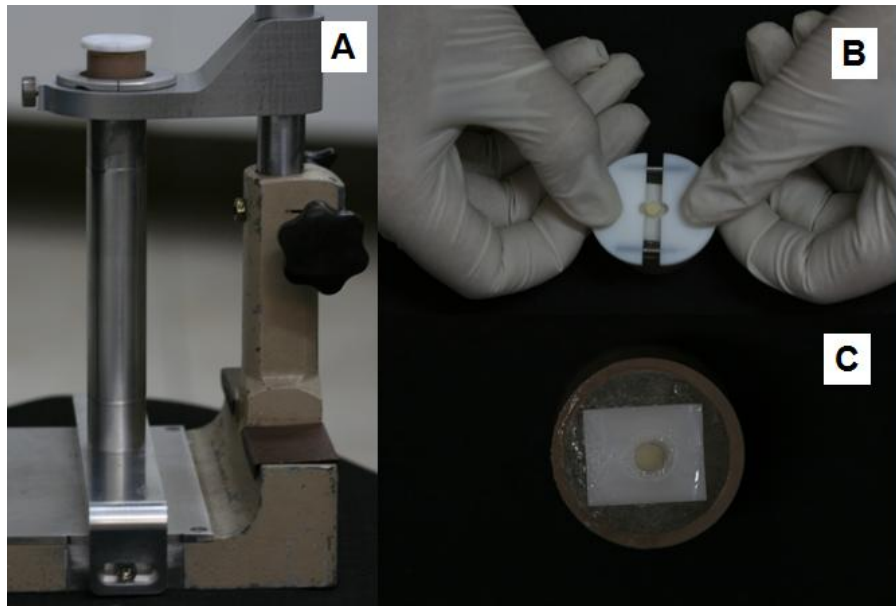


Figura 13 - Amostra do estudo. A) dispositivo para cimentação destravado para remoção do tubo de PVC + espécime cerâmico + matriz de teflon; B) remoção da matriz de teflon; C) Amostra finalizada (espécime cerâmico + cilindro de cimento resinoso).

Envelhecimento

Após a cimentação as amostras foram armazenadas em água destilada, a 37 °C em estufa, por 24 horas, em seguida os grupos experimentais sem envelhecimento térmico foram submetidos ao ensaio mecânico de resistência adesiva. E os demais grupos experimentais foram submetidos ao envelhecimento térmico, através da ciclagem térmica, em uma termocicladora (Nova Ética, São Paulo, Brasil), na qual foram realizados 6.000 ciclos com banhos de 5 °C ± 1° e 55 °C ± 1°. O tempo de imersão em cada banho era de 30 segundos e o tempo de transferência entre os dois banhos ocorreu em intervalos de 2 segundos.

Ensaio de Cisalhamento

O ensaio de resistência de união por cisalhamento, foi realizado em máquina de ensaio universal EMIC modelo DL-1000 (EMIC, São José dos Pinhais, Brasil). As amostras foram incluídas em resina acrílica, e um dispositivo metálico foi utilizado para posicioná-las na máquina de ensaio de maneira que a interface cerâmica/cimento estivesse perpendicular ao plano horizontal. Um dispositivo em forma de faca/cinzel foi posicionado na célula de carga (50 Kgf) da máquina de ensaio, e a carga foi incidida na interface cerâmica/cimento a uma velocidade constante de 1 mm/min, até ocorrer a fratura. A resistência de união foi calculada conforme a fórmula $R=F/A$, onde “R” é a resistência (MPa), “F” é a carga para ruptura do espécime (N) e “A” a área interfacial do espécime πr^2 (mm²). A área aderida foi constante de 9,62 mm².

4.2.4 Etapa 4 - Análise da superfície de fratura

As amostras fraturadas foram analisados por meio de um estereomicroscópio (Discovery V20, Zeiss, Gottingen, Alemanha) com 20X de aumento. E através desta análise foram classificados os tipos de fratura de acordo com Cheng et al. (2014) :

- a) Adesiva ao longo da interface cerâmica/cimento: a superfície cerâmica apresenta-se com ausência ou menos de 1/3 de cimento resinoso na área adesiva;
- b) Coesiva do cimento: cimento resinoso é parcialmente fraturado, permanecendo mais de 2/3 de cimento na área adesiva;

- c) Mista: a falha ocorre na interface adesiva, mas permanece de 1/3 a 2/3 de cimento resinoso na área adesiva.

As fraturas representativas foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura (Inspect S50, FEI Company, Orlando, EUA), com aumentos de 70X e 82X. As superfícies cerâmicas com fraturas representativas dos grupos com nanofilmes foram selecionadas para a identificação química da interface adesiva por meio do método espectroscópico de análise dispersiva de raios-X (EDS- *Electron Dispersive Spectroscopy*). O sistema EDS da Bruker, com programa Espiret 1.9, possui um detector EDS acoplado ao MEV. As leituras pontuais e o mapeamento foram realizados na área adesiva da amostra. O mapeamento realizou-se num período de 5 minutos para cada amostra. A concentração elementar foi determinada após o cálculo das médias das porcentagens em peso dos elementos químicos em cada ponto. As imagens do mapeamento da superfície foram geradas pelo próprio software para localização da maior concentração de cada elemento químico.

O delineamento experimental desta pesquisa é apresentado na Figura 14 a seguir:

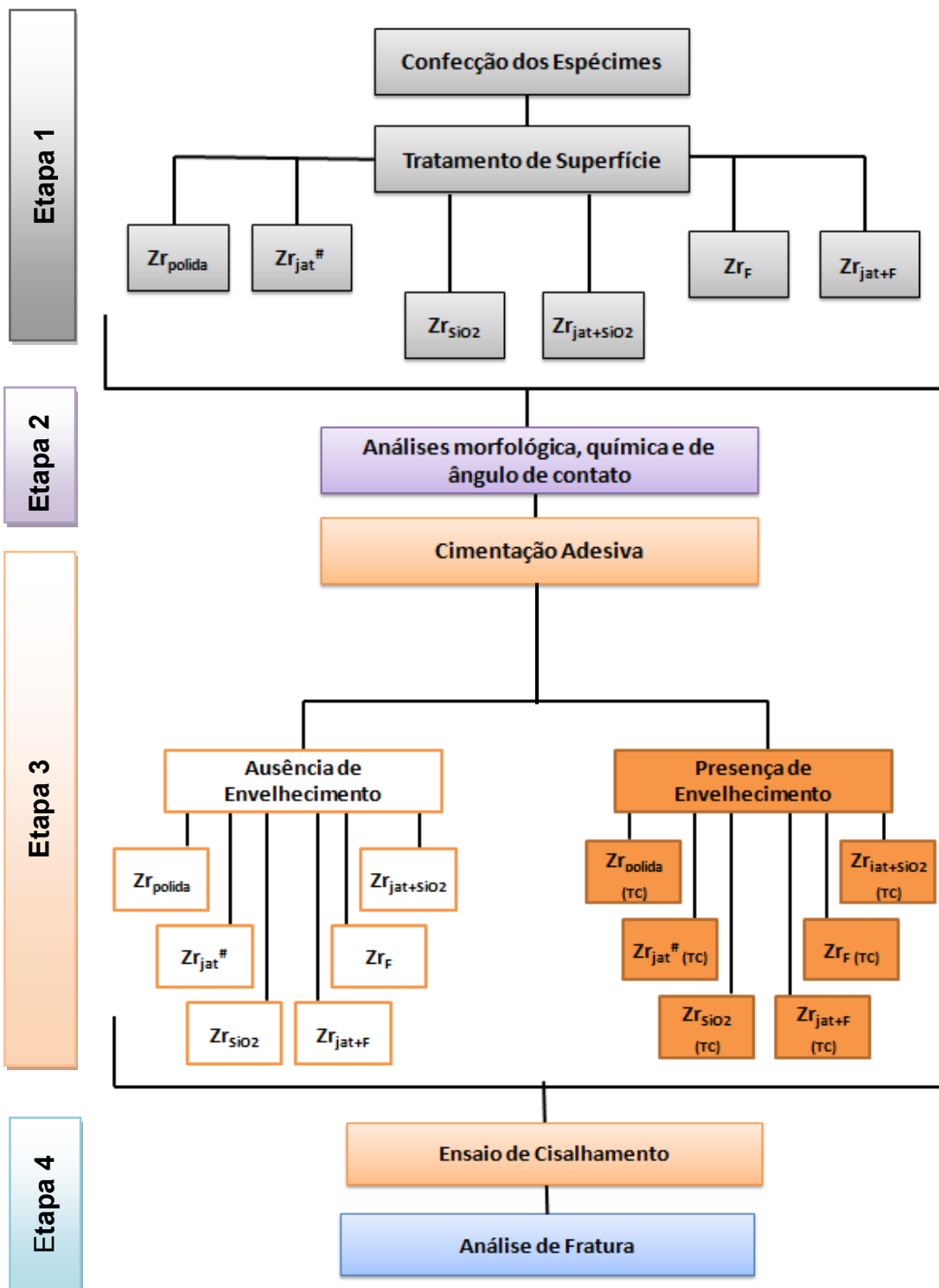


Figura 14 - Delineamento experimental. Etapa 2 também inclui a mensuração da espessura e carga crítica ao riscamentos dos nanofilmes.

4.3 Análise dos Resultados

A análise estatística dos resultados foi aplicada apenas para os dados de resistência de união. Os valores de união na presença e na ausência de envelhecimento foram tabulados e analisados no Minitab (versão 16.1 para windows, Pensilvânia, EUA). Apenas os valores de falhas adesivas foram incluídos na análise estatística, os demais tipos de falhas (mistas e coesivas) e falhas pré-teste (durante o envelhecimento) foram excluídos da análise.

Sabendo da importância e força de uma estatística paramétrica, buscou-se o valor crítico para a estatística do teste de Komolgorov-Smirnov (KS) para cada grupo experimental. Sendo que para aceitar a hipótese de normalidade, a um nível de significância de 0,05 e um $n = 10$, o valor crítico deve ser $KS \leq 0,41$ (Tabela 1). Confirmando a possibilidade da utilização de uma análise estatística paramétrica para pesquisa.

Tabela 1 - Valores estatísticos do teste de Komolgorov-Smirnov (KS) para os grupos experimentais. Valor crítico para aceitar a hipótese de normalidade $KS \leq 0,41$

Grupos	KS	Grupos	KS
Zr _{polida}	0,19	Zr _{polida} (TC)	0,28
Zr _{jat} [#]	0,12	Zr _{jat} [#] (TC)	0,21
Zr _{SiO2}	0,16	Zr _{SiO2} (TC)	-
Zr _{jat+SiO2}	0,26	Zr _{jat+SiO2} (TC)	0,16
Zr _F	0,31	Zr _F (TC)	0,27
Zr _{jat+F}	0,15	Zr _{jat+F} (TC)	0,40

Os dados de resistência adesiva na ausência e presença de envelhecimento foram analisados pelo teste ANOVA 1-Fator ($p < 0,05$)

e subsequente comparações múltiplas pelo post hoc, teste de Tukey ($\alpha = 0,05$), para os grupos experimentais. O teste de correlação de Pearson foi conduzido para responder sobre o efeito do jateamento de alumina prévio a deposição de nanofilmes quanto aos valores de resistência de união, assim adotou-se um $p < 0,05$ para considerar a correlação estatisticamente significativa; observando tal o coeficiente de correlação é classificado quanto à magnitude do mesmo. Por fim o teste T de Student ($p < 0,05$) foi realizado para avaliar o efeito do envelhecimento em cada tratamento superficial, ou seja, observar se há diferença estatisticamente significativa entre as médias dos tratamentos na ausência e presença de envelhecimento.

5 RESULTADOS

Os resultados desta pesquisa são apresentados através de imagens, quadros e gráficos e em tabelas (análises qualitativas e quantitativas).

5.1 Espessura dos nanofilmes

Os nanofilmes à base de sílica apresentaram degrau com 233 nm de espessura; já os nanofilmes à base de Fluoreto apresentaram 113 nm espessura (APÊNCIDE B)

5.2 Carga crítica para ruptura dos nanofilmes

A carga crítica para o destacamento do nanofilme à base de sílica (4 N) foi menor que o valor encontrado para o nanofilme à base de fluoreto (15 N), sendo o primeiro menor resistente ao riscamento, conforme é apresentado nos figuras 15 e 16 a seguir.

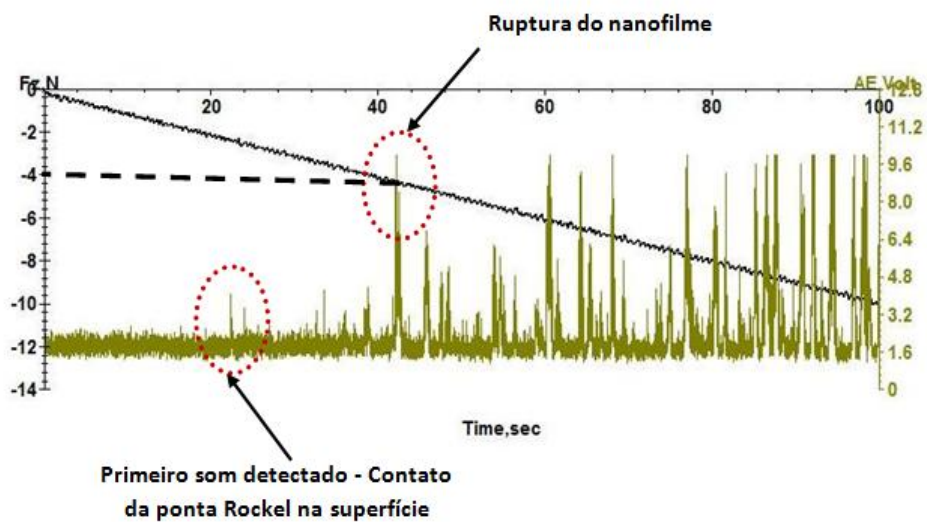


Figura 15 - Ruptura do nanofilme à base sílica foi observada por meio da emissão acústica em 4N (Carga Crítica para Ruptura).

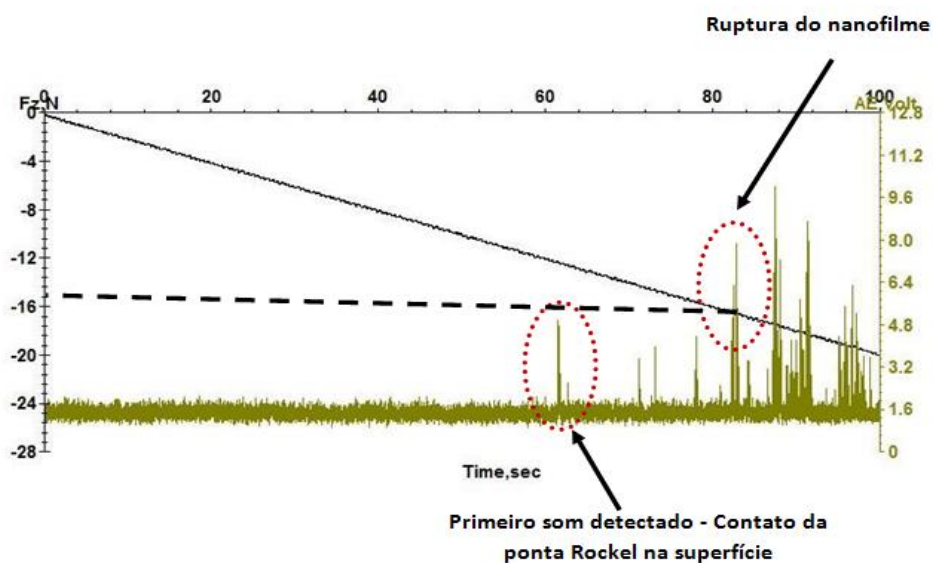


Figura 16 - Ruptura do nanofilme à base fluoreto foi observada por meio da emissão acústica em 15N (Carga Crítica para Ruptura).

5.3 Análise Morfológica

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA) apresentam a morfologia dos tratamentos de superfície utilizados nesta pesquisa, e são apresentadas nas figuras 17, 18, 19, 20, 21 e 22.

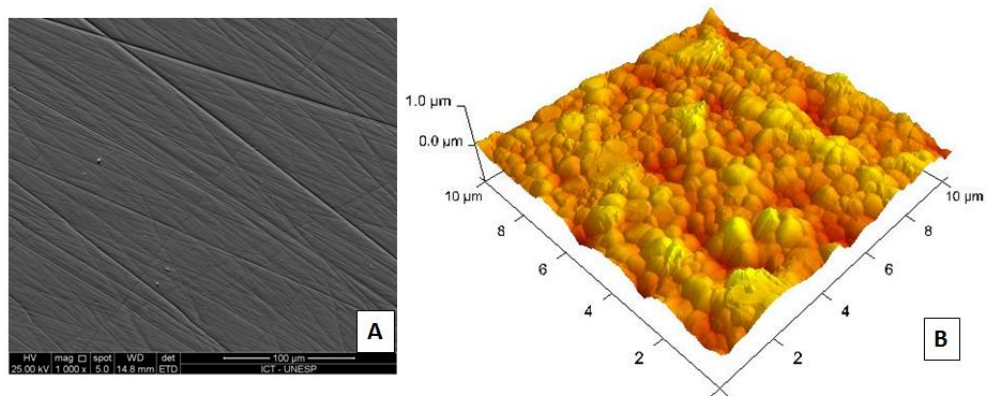


Figura 17 - A) Imagem da superfície polida da zircônia em MEV. Aumento 1.000X (Detector ETD); B) Imagem da superfície polida da zircônia em MFA, capturada de uma área 10 x 10 µm, Ra= 53,8 nm; Rq= 42,7 nm.

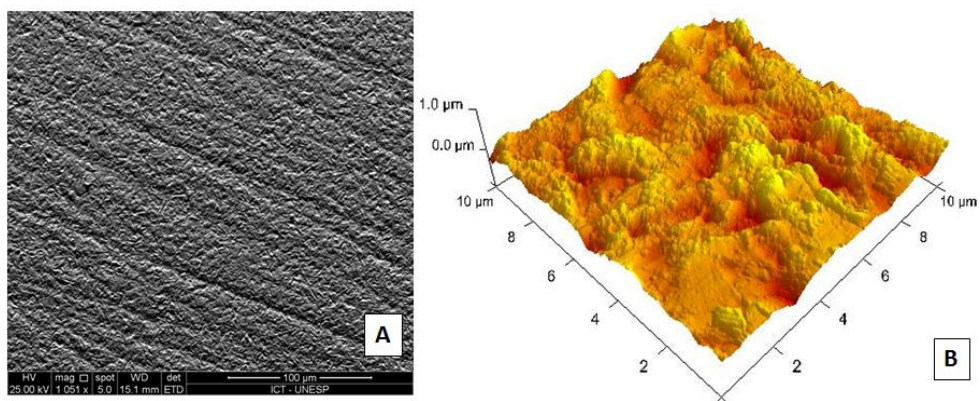


Figura 18 - A) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestida por sílica em MEV. Aumento 1.000X (Detector ETD); B) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestida por sílica em MFA, capturada de uma área 10 x 10 µm, Ra= 82,6 nm; Rq= 106,0 nm.

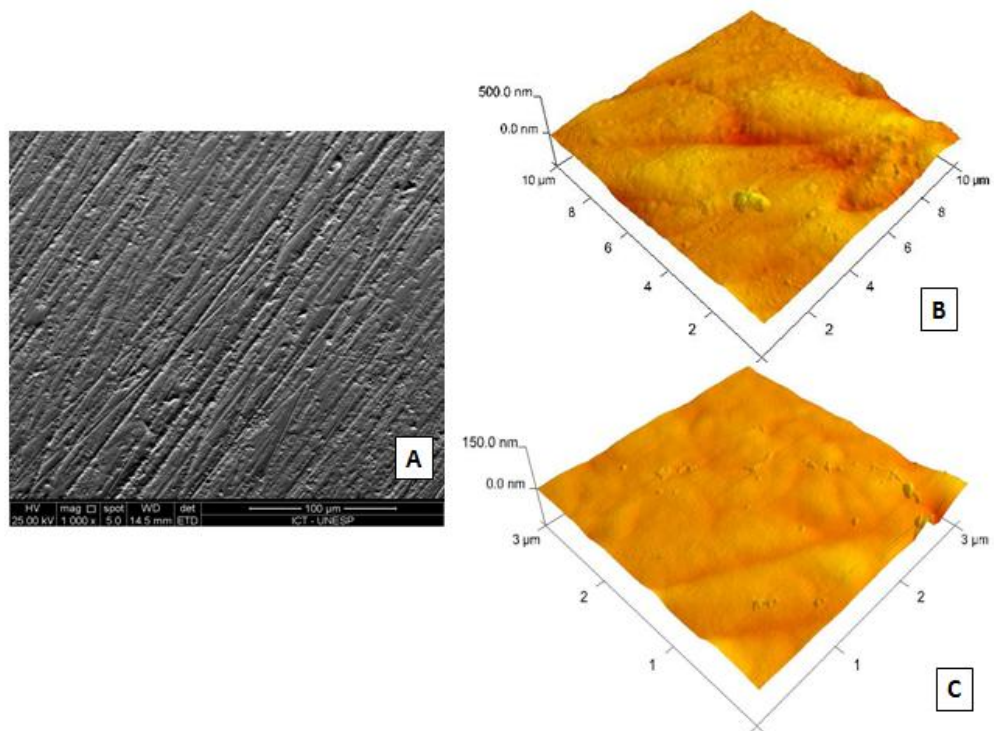


Figura 19 - A) Imagem da superfície crescida com nanofilme à base de sílica em MEV. Aumento 1.000X (Detector ETD); B) e C) Imagem da superfície crescida com nanofilme à base de sílica em MFA, capturada de uma área 10 x 10 µm, Ra= 20,1 nm; Rq= 15,2 nm (B), e área 3 x 3 µm, Ra= 3,04 nm; Rq= 4,33 nm (C).

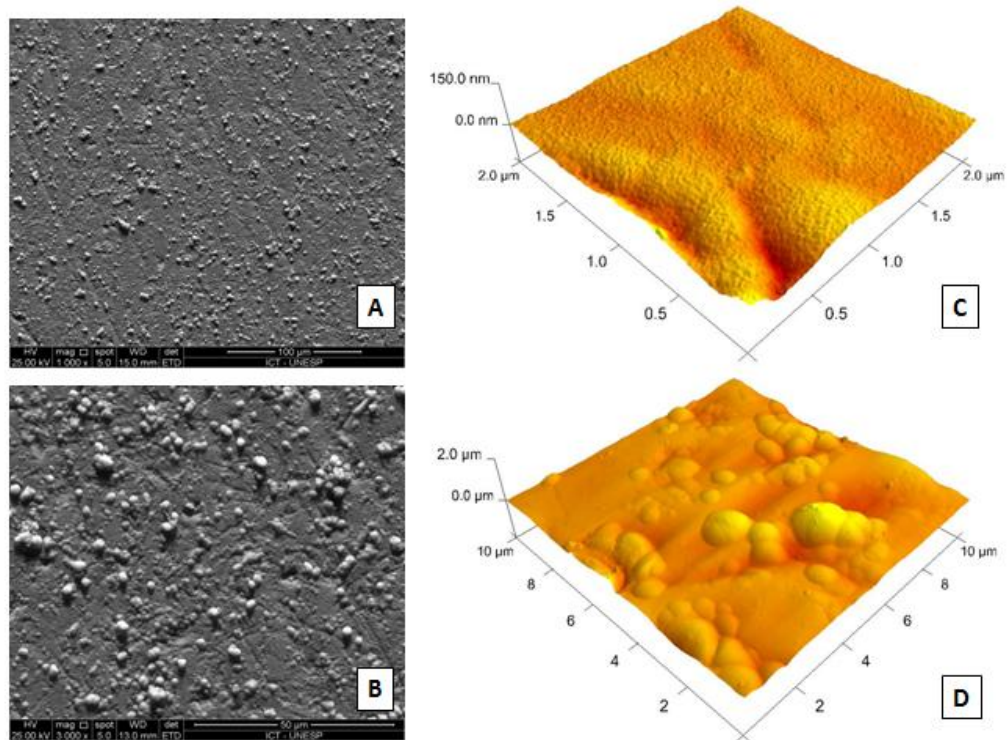


Figura 20 - A) e B) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de sílica em MEV. Aumento de 1.000X (A) e 3.000X (B) (Detector ETD); C) e D) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de sílica em MFA; capturada de uma área 2 x 2 μm, $R_a = 6,33$ nm; $R_q = 9,20$ nm (C), e área 10 x 10 μm, $R_a = 84,8$ nm; $R_q = 123,0$ nm (D).

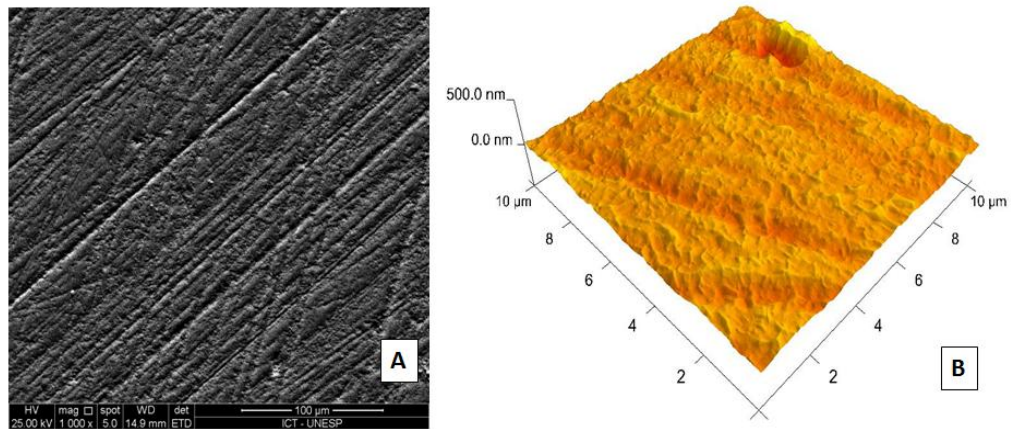


Figura 21 - A) Imagem da superfície crescida com nanofilme à base de fluoreto em MEV. Aumento 1.000X (Detector ETD); B) Imagem da superfície crescida com nanofilme à base de fluoreto em MFA; capturada de uma área 10 x 10 μm , $R_a= 25,0$ nm; $R_q= 34,2$ nm.

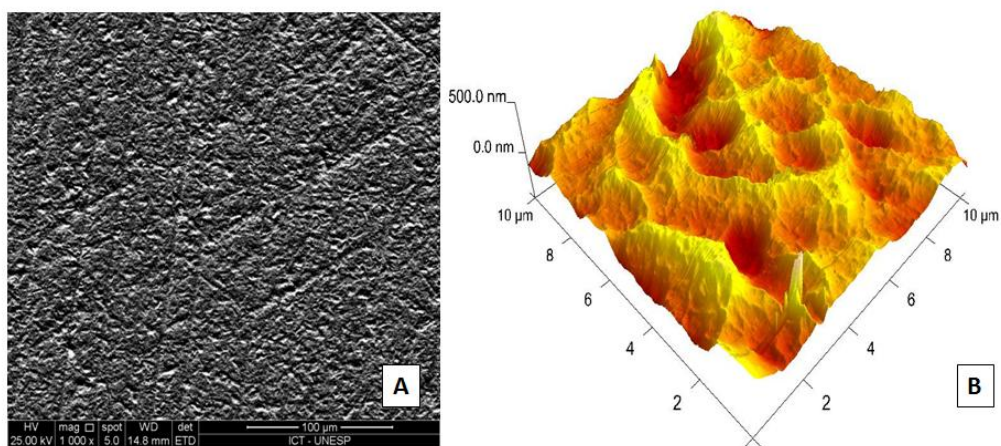


Figura 22 - A) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de fluoreto em MEV. Aumento 1.000X (Detector ETD); B) Imagem da superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de fluoreto em MFA; capturada de uma área 10 x 10 μm , $R_a= 61,5$ nm; $R_q= 79,1$ nm.

Com base nas imagens das superfícies tratadas apenas com nanofilmes não se observa diferença morfológica em relação à zircônia polida para a análise em MEV. Já a análise por MFA permite

observar a morfologia dos revestimentos em estudo sobre a cerâmica Y-TZP, como o nanofilme à base de sílica recobrendo os grãos de zircônia (Figura 19C), bem como a diminuição da rugosidade, quando comparada a condição sem tratamento superficial. Enquanto que a superfície tratada com nanofilme à base de fluoreto apresenta valores de rugosidade mais elevados em relação ao nanofilme à base de sílica, mas não supera a condição sem tratamento superficial, este nanofilme apresenta-se com pontos de asperização ao longo da superfície (Figura 21B). E a nítida presença de um nanofilme sobre a zircônia, desde que não é possível observar os grãos do material.

A morfologia encontrada para o tratamento jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de sílica apresenta uma distribuição de grânulos sobre a superfície da zircônia (Figura 20A, B, C, D), sendo distinta da condição apenas jateada; bem como apresentou valor de rugosidade que supera as condições de tratamento de superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestidas por sílica e jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base fluoreto.

A superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio crescida com nanofilme à base de fluoreto possui uma morfologia semelhante à encontrada pelo jateamento com micropartículas de óxido de alumínio revestida por sílica. Assim para ambos os tratamentos superficiais os limites dos grãos de zircônia desaparecem, apresentam a superfície jateada (picos e vales), aglomerados de sílica sobre a partícula de alumina na condição $Zr_{\text{jat}}^{\#}$ (Figura 18B), e para $Zr_{\text{jat}+\text{F}}$ a presença de pontos de asperização do nanofilme à base de fluoreto que acompanham as partículas de alumina (Figura 22B).

5.4 Análise Química por XPS/ESCA

A composição superficial, dos espécimes de zircônia, foi identificada e quantificada por meio de varreduras detalhadas em torno dos picos de interesse, nos quais são observados espectros de zircônio (Zr3d), carbono (C1s), oxigênio (O1s), alumínio (Al2p), silício (Si2p) e flúor (F1s), conforme os tratamentos superficiais.

Os espectros analisados em todos os espécimes com diferentes condições superficiais são C e O (Tabela 2). Os espectros de zircônia são detalhados a seguir em cada condição de tratamento superficial, com exceção das superfícies de zircônia modificadas por nanofilme à base de sílica e a condição de jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de sílica.

Tabela 2 - Espectros e valores de energia (eV) emitidos pelos picos principais dos elementos químicos encontrados nos tratamentos de superfície avaliados

Tratamento de Superfície	Zr3d	O1s	C1s	Al2p	Si2p	F1s
Zr _{polida}	182.0	530.0	284.6	-	-	-
Zr _{jat} [#]	182.4	532.0	284.6	74.0	102.3	-
Zr _{SiO2}	-	532.7	284.6	-	103.4	-
Zr _{jat+SiO2}	-	532.9	284.6	-	103.3	-
Zr _F	182.2	529.7	284.6	-	-	684.2
Zr _{jat+F}	183.0	530.5	284.6	-	-	685.2

* (-):Espectro de elemento químico não observado.

Zircônio

A zircônia sem tratamento superficial (Zr_{polida}) apresenta espectro Zr3d em duas condições de ligação química (dubletos), que indicam a existência de elétrons 3d com spins positivo e negativo. O spin dos elétrons interage com o spin do orbital, gerando diferentes picos de energias de ligação e intensidades distintas, seguindo relações bem definidas. Ou seja, picos de energia/excitação de elétrons spin diferentes em um mesmo espectro. Para o espectro Zr3d, o pico de maior largura meia altura (1,7 eV) é o pico de energia Zr-O (182,0 eV). A diferença de entre os picos de energia deste espectro é $\Delta = 2,6$ (Figura 23)

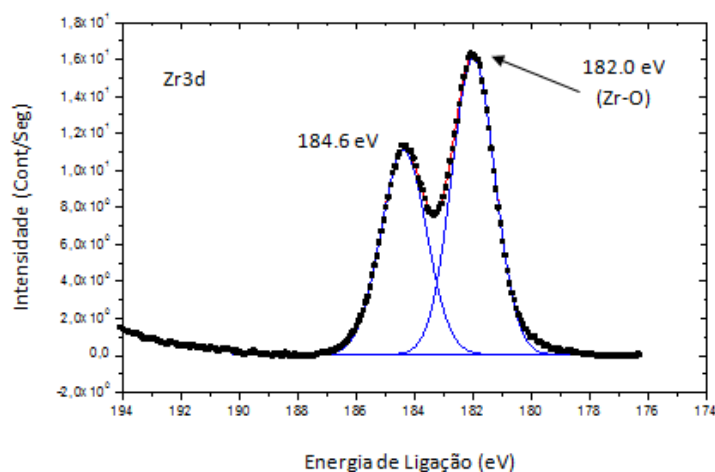


Figura 23 - Espectro Zr3d, condição sem tratamento de superfície, apresenta duas condições de energia 182,0 eV e 184,6 eV.

A zircônia jateada com Rocatec 30 μm apresentou interações entre spins, que promoveram o aumento da energia e a modificação do espectro. Essa mudança para uma maior energia de ligação ($\Delta = 183,3 - 182,4 = 0,9$) descreve uma estrutura mais reativa; devido o jateamento da superfície cerâmica pelo jateamento de alumina revestida por sílica. Bem como a largura meia altura do pico de 183,3 eV

(2,0 eV) é maior que o pico 182,4 eV (1,9 eV), entretanto a intensidade relativa* da ligação Zr-O não supera a condição Zr-Al₂O₃Si_y (Figura 24)

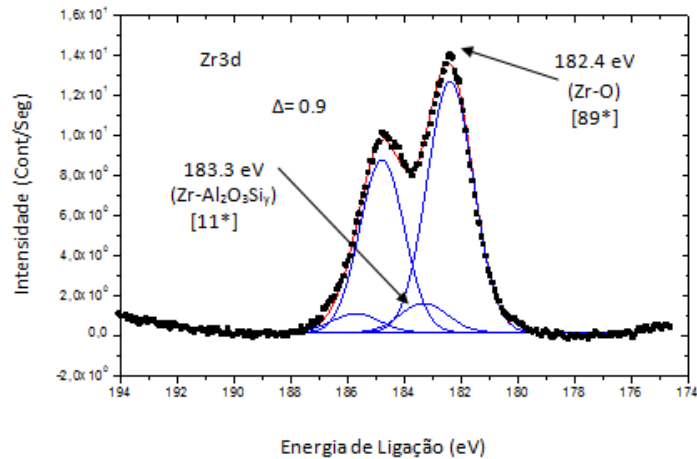


Figura 24 - Espectro Zr3d, condição superfície jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestidas por sílica, apresenta duas condições de energia 182,4 eV - 183,3 eV.

A deposição de um nanofilme à base de fluoreto sobre a cerâmica Y-TZP modifica o cenário de energia de ligação desta superfície ($\Delta = 1,0$). A energia de ligação e a largura meia altura (1,9 eV) do pico de energia sugestivo de ligação Zr-OF é semelhante à condição apresentada pela tribosilicatização. A intensidade relativa* da ligação Zr-OF é superior ao achado por Zr-Al₂O₃Si_y; porém não superou a Zr-O (Figura 25)

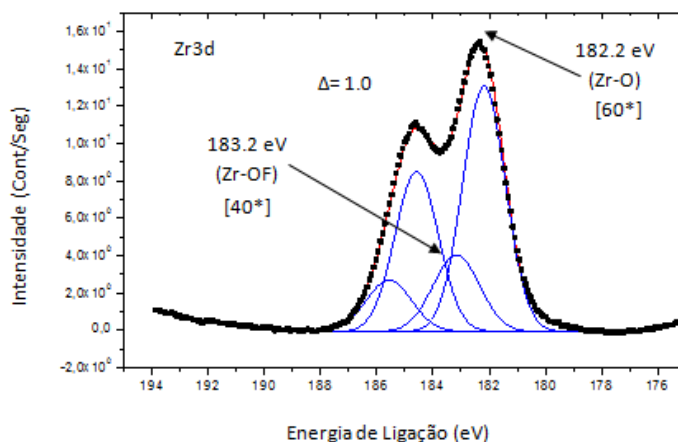


Figura 25 - Espectro Zr3d, condição superfície modificada por nanofilme à base de fluoreto, apresenta duas condições de energia 182,2 eV - 183,2 eV.

A utilização do jateamento com micropartículas de óxido de alumínio adicionado de um nanofilme à base de fluoreto sobre a superfície Y-TZP promoveu o aumento da energia de superfície (183,0 eV - 183,4 eV) ($\Delta = 0,4$). O pico principal do espectro de zircônia apresentou uma energia de ligação superior a ~182 eV. Esta energia é semelhante aos tratamentos superficiais $Zr_{\text{jat}}^{\#}$ e Zr_F ; bem como a largura meia altura (2,0 eV) a condição $Zr_{\text{jat}}^{\#}$. (Figura 26)

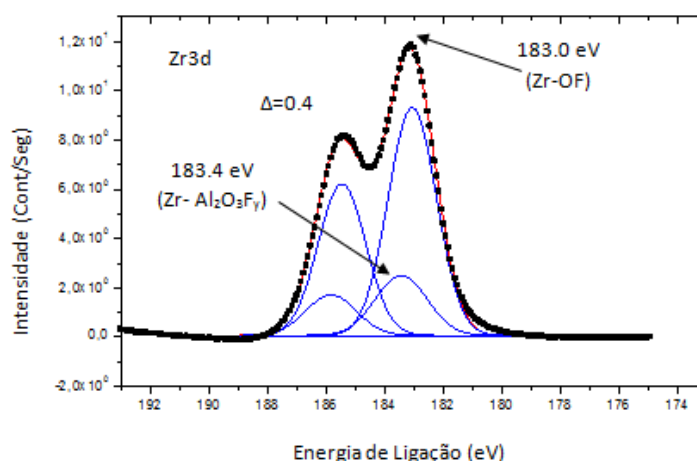


Figura 26 - Espectro Zr3d, condição superfície jateamento de óxido de alumínio crescido de nanofilme a base de fluoreto, apresenta duas condições de energia 183,0 eV - 183,4 eV.

Oxigênio

O oxigênio, em condições sem tratamento (Zr_{polida}), foi encontrado em três picos de energia 530,0 eV, 531,7 eV e 533,1 eV; a largura meia altura do pico principal foi de 2,0 eV, e distintas intensidades relativas* foram encontradas neste espectro (Figura 27).

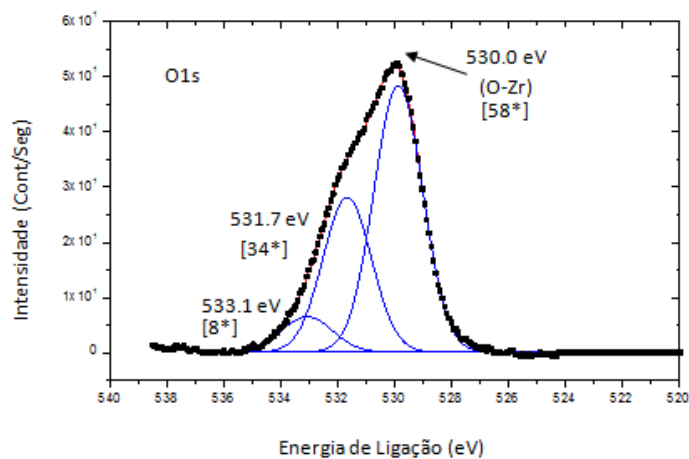


Figura 27 - Espectro O1s, condição sem tratamento de superfície, apresenta três níveis de energia 530,0 eV, 531,7 eV e 533,1 eV.

O espectro O1s em zircônia jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestido por sílica apresentou três picos de energia (530,6 eV, 532,2 eV e 533,7 eV). O pico de maior intensidade possui maior valor de energia que na ausência de tratamento de superfície. Bem como, houve o aumento da largura meia altura do pico principal de energia (2,1 eV). A intensidade relativa* do oxigênio variou entre 61 e 9, e o pico de 532,2 eV corresponde a energia do SiO_2 (Figura 28).

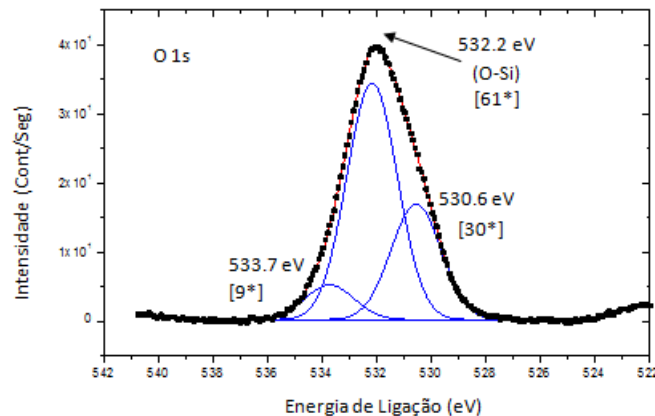


Figura 28 - Espectro O1s, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio revestido por sílica, o pico de energia 532,2 eV agrega a formação de sílica (SiO₂).

O nanofilme à base de sílica apresentou três picos de energia (530,6 eV, 532,7 eV e 534,9 eV) para o espectro O1s. Neste espectro há predominância do pico de energia de 532,7 eV, correspondente a energia do SiO₂. Evidencia-se a mudança química na superfície cerâmica, ou seja, o espectro do oxigênio neste tratamento superficial é extremamente distinto dos demais espectros. A largura meia altura (2,3 eV) e intensidade relativa (95*) do pico de sílica são maiores que a encontrada pela tribosilicatização; devido a maior concentração de oxigênio sobre a superfície gerada a partir da deposição a plasma. (Figura 29)

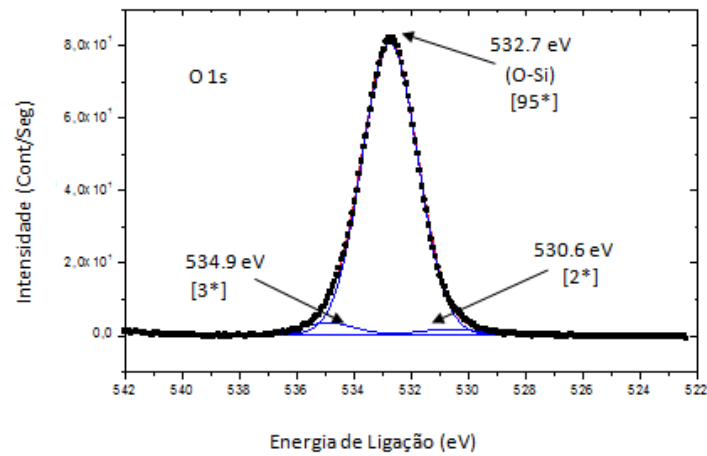


Figura 29 - Espectro O1s, nanofilme à base de sílica, o pico de energia 532,7 eV agrega a formação de sílica (SiO_2).

O espectro do Jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de sílica apresenta largura meia altura também de 2,3 eV e um único pico de energia de 532,9 eV, ou seja, todos os átomos de oxigênio apresentavam esta condição de energia. O maior valor de energia deve-se as micropartículas de alumínio. (Figura 30)

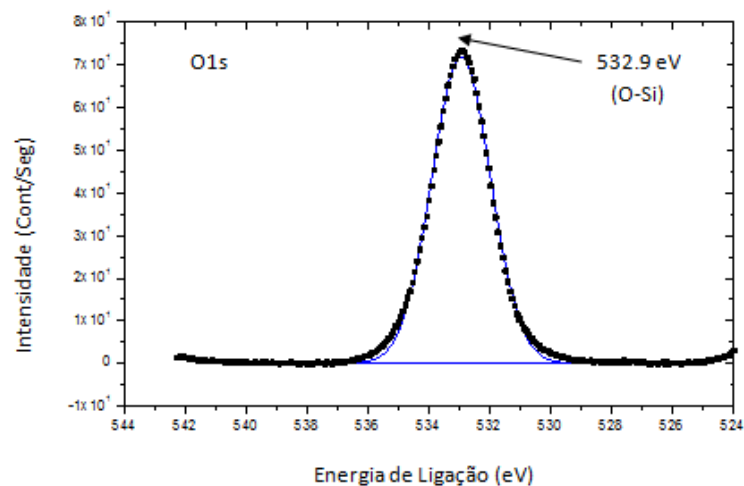


Figura 30 - Espectro O1s, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de sílica, o pico de energia 532,9 eV, que também agrega a formação de sílica (SiO_2).

O nanofilme à base de fluoreto apresenta dubleto de 529,7 eV e 531,6 eV para o espectro do oxigênio, sendo o valor desta ligação O-F semelhante a O-Zr, porém a largura meia altura (2,4 eV) do pico de energia é superior aos demais tratamentos relatados, ou seja, este tratamento superficial promove maior número de sítios ativos de ligação. A intensidade relativa* da ligação O-F é de 77. Estes são indícios da formação de fluoreto de oxigênio (F_yO_x). (Figura 31)

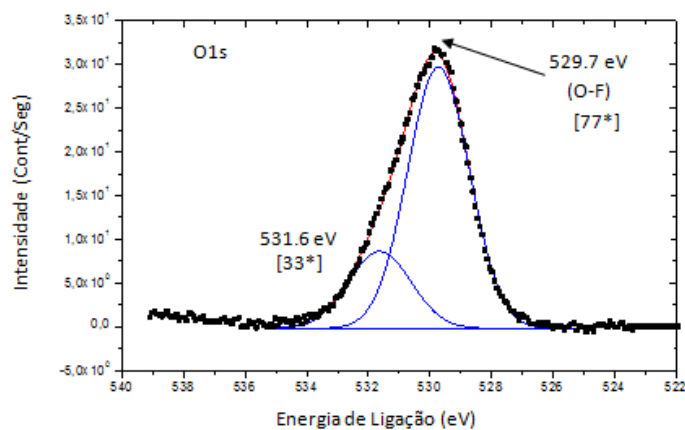


Figura 31 - Espectro O1s, nanofilme à base de fluoreto, o picos de energia de 529,7 eV e 531,6.eV, agrega a formação de fluoreto de oxigênio.

Jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de fluoreto apresenta condição de espectro semelhante ao anterior, com dubleto de 530,5 eV e 532,3 eV, com uma pequena elevação de valor de energia, devido as partículas de alumínio. (Figura 32)

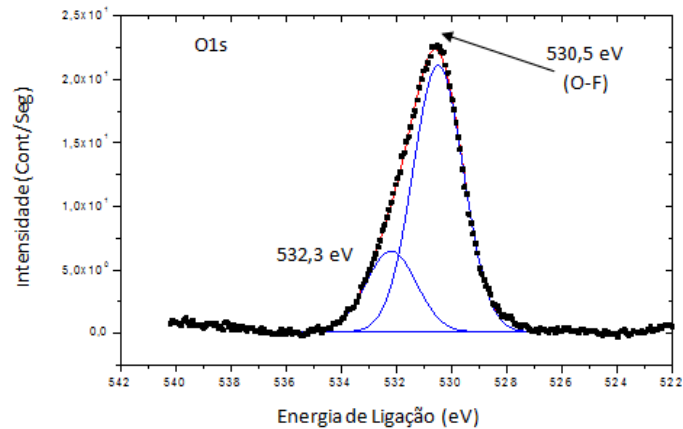


Figura 32 - Espectro O1s, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de fluoreto, picos de energia de 530,5 eV e 532,3.eV, agrega a formação de fluoreto de oxigênio.

Carbono

O espectro de carbono, em todas as condições de tratamento de superfície, apresenta pico de energia principal 284,6 eV; com exceção do tratamento jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de fluoreto, todos os demais apresentam dupletos com distintos picos de energia. Chama atenção a intensidade relativa* do carbono ser maior nos tratamentos que receberam nanofilme à base de sílica (88*) e (90*). (Figura 33)

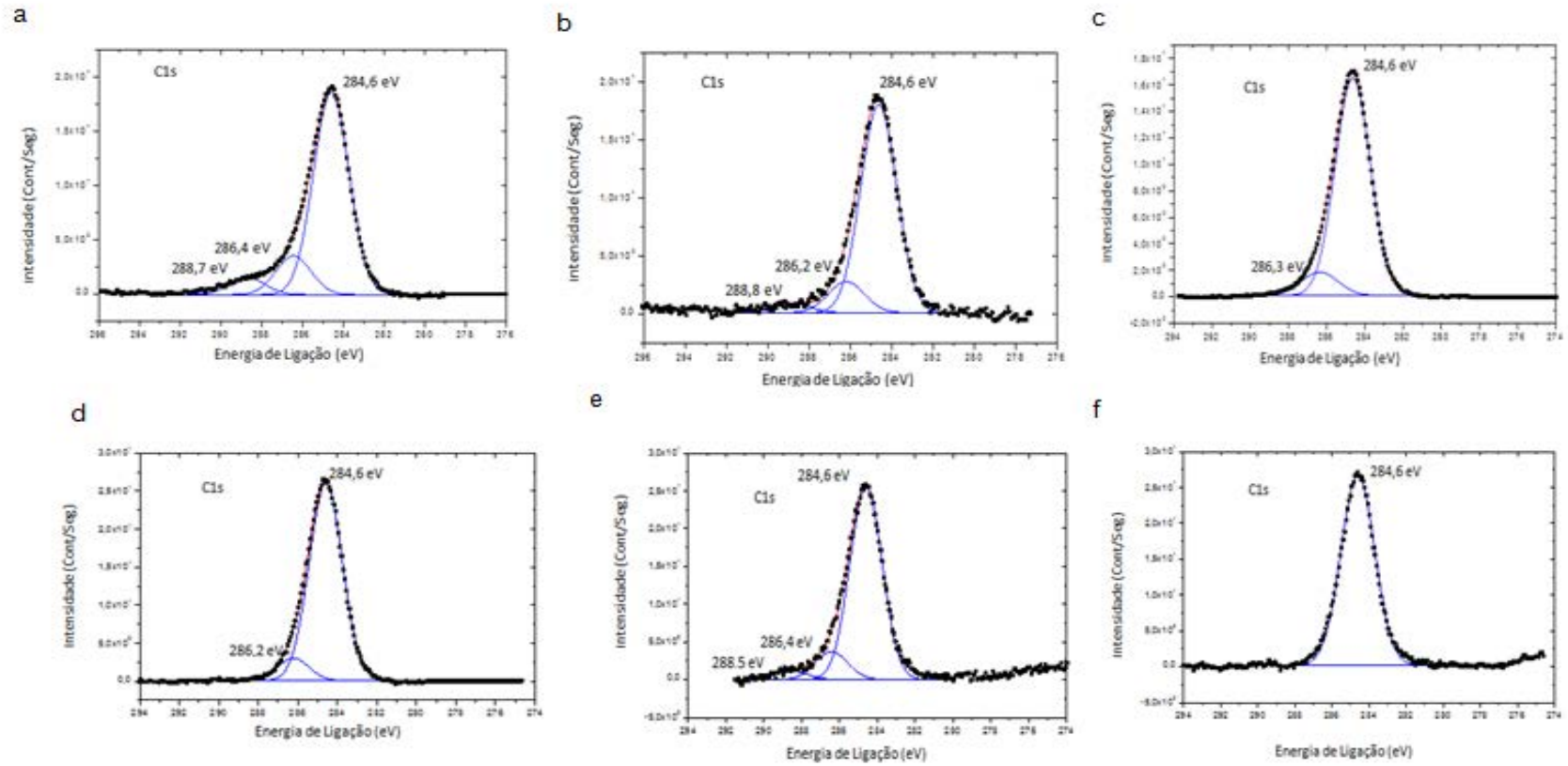


Figura 33 - Deconvulsão dos espectros de Carbono (C1s) em cada tratamento superficial; a) Zr_{polidca} ; b) $Zr_{\text{jat}}^{\#}$; c) Zr_{SiO_2} ; d) $Zr_{\text{jat+SiO}_2}$; e) Zr_{F} ; f) $Zr_{\text{jat+F}}$.

Alumínio

O alumínio foi detectado apenas no tratamento de superfície jateamento com micropartículas de óxido de alumínio revestido por sílica. Enquanto que nas condições de jateamento crescidas com nanofilmes, o alumínio não foi identificado. Devido à análise por ESCA varrer a porção mais superficial de um substrato, que nestas condições são os nanofilmes. A observação deste elemento nestes tratamentos de superfície não se faz adequada, pois ocorre a geração de espectros imprecisos. (Figura 34)

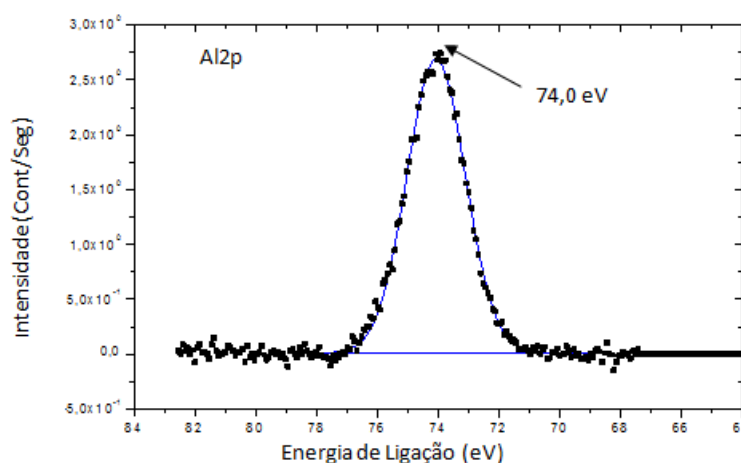


Figura 34 - Espectro Al2p, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio revestido de sílica, pico de energia de 74,0 eV; e largura meia altura do pico de energia de 2,3 eV.

Silício

O elemento químico silício foi encontrado nos tratamentos de superfície jateamento com micropartículas de óxido de alumínio revestido de sílica, nanofilme à base de sílica e jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de sílica. Apenas a condição Rocatec 30 μm apresentou espectro em forma

de dubleto. Os picos de energia variaram entre 99,0 eV a 103,4 eV, os maiores picos foram encontrados nos tratamentos com nanofilme. Os tratamentos aqui citados evidenciaram a formação da sílica (SiO_2). A intensidade relativa* do silício, nas condições com nanofilmes, é totalmente convertida em ligações Si-O. (Figuras 35, 36 e 37)

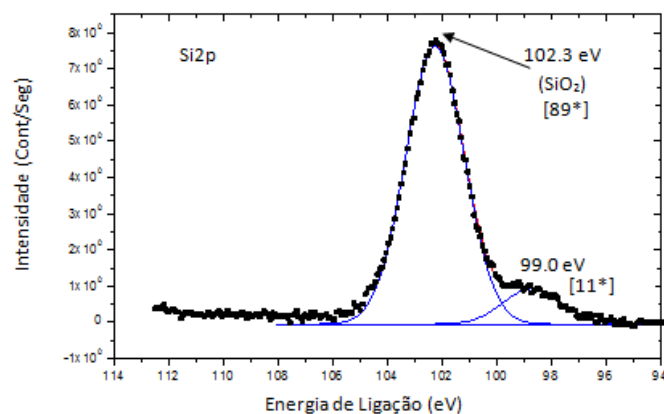


Figura 35 - Espectro Si2p, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio revestido de sílica, picos com níveis de energia de 99,0 eV e 102,3 eV, evidência de sílica (SiO_2).

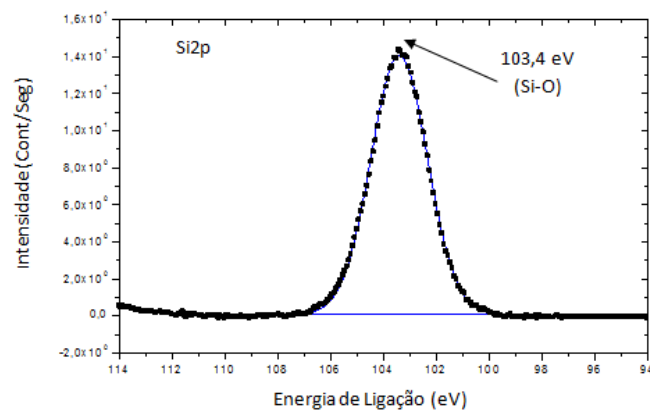


Figura 36 - Espectro Si2p, nanofilme à base de sílica, pico com nível de energia de 103,4 eV, evidência de sílica (SiO_2).

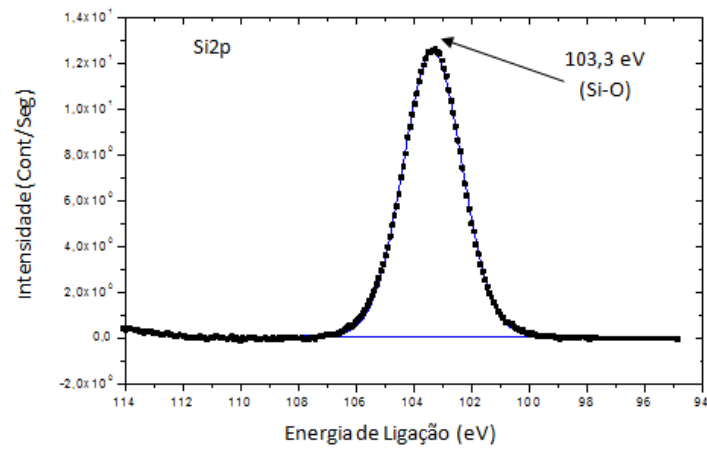


Figura 37 - Espectro Si2p, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de filme à base de sílica, pico com nível de energia de 103,3 eV, evidência de sílica (SiO_2).

Flúor

O espectro de flúor foi encontrado nos tratamentos de superfície de nanofilme à base de fluoreto e jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de fluoreto, os picos de energia foram entre 684,6 eV e 685,2 eV. Ocorrendo para ambos tratamentos citados a formação de fluoreto de oxigênio (F_yO_x). (Figuras 38 e 39)

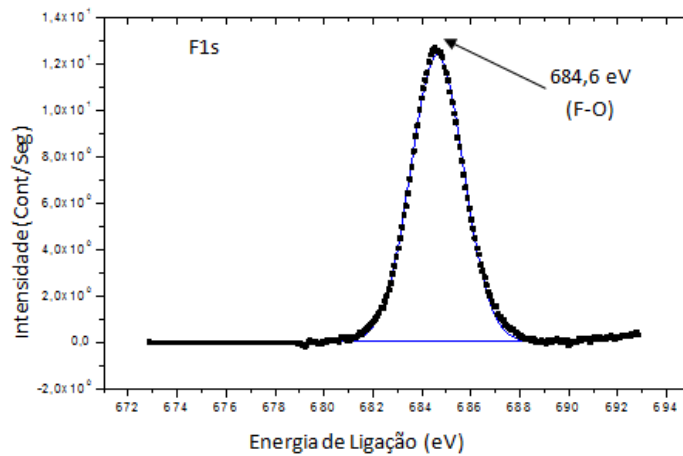


Figura 38 - Espectro F1s, nanofilme à base de fluoreto, pico com nível de energia de 684,6 eV, evidência de formação de fluoreto de oxigênio; largura meia altura do pico de energia 2,5 eV.

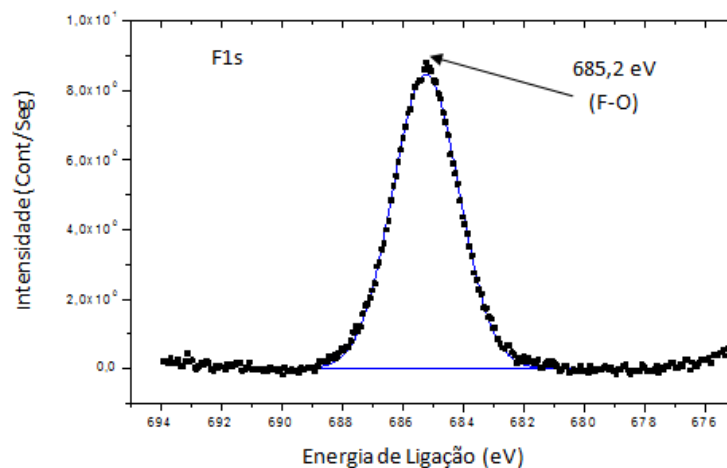


Figura 39 - Espectro F1s, jateamento com micropartículas de óxido de alumínio crescido de nanofilme à base de fluoreto, pico com nível de energia de 685,2 eV, evidência de formação de fluoreto de oxigênio; largura meia altura do pico de energia 2,6 eV.

5.5 Análise de ângulo de contato

Os valores de média adquiridos por meio da análise de ângulo de contato são apresentados na Tabela 3 (APÊNDICE C).

Tabela 3 - Tratamentos de superfície, número de espécimes (N), média e desvio padrão correspondente à análise do ângulo de contato

Tratamentos de superfície	N	Média	Desvio Padrão
Zr _{polida}	3	69,2°	8,8
Zr _{jat} [#]	3	17,2°	5,6
Zr _{SiO2}	3	21,8°	1,0
Zr _{jat+SiO2}	3	14,2°	1,7
Zr _F	3	8,0°	0,4
Zr _{jat+F}	3	~0°	0,0

As imagens 40, 41, 42, 43, 44 e 45 representativas das gotas formadas por cada tratamento de superfície ou na ausência deste são dispostas a seguir.

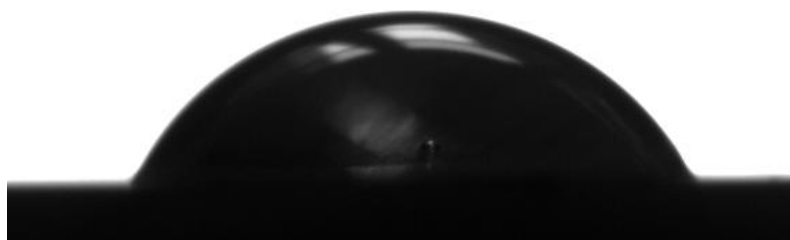


Figura 40 - Ângulo de Contato de 59,0° apresentado pela Zircônia polida.



Figura 41 - Ângulo de Contato de 11,2° apresentado pela Zircônia jateada com micropartículas de óxido de alumínio revestido por sílica.



Figura 42 - Ângulo de Contato de 22,3° apresentado pela Zircônia revestida por nanofilme à base de sílica.



Figura 43 - Ângulo de Contato de 12,5° apresentado pela Zircônia jateada com micropartículas de óxido de alumínio e revestida por nanofilme à base de sílica.



Figura 44 - Ângulo de Contato de 7,5° apresentado pela Zircônia revestida por nanofilme à base de fluoreto.



Figura 45 - Ângulo de Contato imensurável apresentado pela Zircônia jateada com micropartículas de óxido de alumínio e revestida por nanofilme à base de fluoreto.

5.6 Análise da resistência de união inicial e após o envelhecimento do conjunto zircônia e cimento resinoso

O número de amostras por grupos experimentais, número e porcentagem de perdas durante o envelhecimento (falhas pré-teste), e o número e porcentagem de amostras testadas são descritos na Tabela 4 .

Tabela 4 - Número de amostras por grupos experimentais, número e porcentagem de perdas durante o envelhecimento, e número e porcentagem de amostras testadas

(continua)

Grupos	Amostras	Perdas durante o Envelhecimento	Amostras Testadas
Zr_{polida}	10	-	10 (100,0%)
$Zr_{\text{polida (TC)}}$	10	0 (0,0%)	10 (100,0%)
$Zr_{\text{jat}}^{\#}$	10	-	10 (100,0%)
$Zr_{\text{jat}}^{\# (TC)}$	10	0 (0,0%)	10 (100,0%)
Zr_{SiO_2}	10	-	10 (100,0%)
$Zr_{\text{SiO}_2 (TC)}$	10	10 (100,0%)	0 (0,0%)
$Zr_{\text{jat+SiO}_2}$	10	-	10 (100,0%)
$Zr_{\text{jat+SiO}_2 (TC)}$	10	2 (20,0%)	8 (80,0%)
Zr_{F}	10	-	10 (100,0%)
$Zr_{\text{F (TC)}}$	10	2 (20,0%)	8 (80,0%)

Tabela 4 - Número de amostras por grupos experimentais, número e porcentagem de perdas durante o envelhecimento, e número e porcentagem de amostras testadas

(conclusão)

Grupos	Amostras	Perdas durante o Envelhecimento	Amostras Testadas
$Zr_{\text{jat}+F}$	10	-	10 (100,0%)
$Zr_{\text{jat}+F} \text{ (TC)}$	10	2 (20,0%)	8 (80,0%)

O grupo $Zr_{\text{SiO}_2}(\text{TC})$ foi totalmente perdido durante o envelhecimento, assim sendo retirado da estatística; bem como as perdas durante o envelhecimento dos grupos $Zr_{\text{jat}+\text{SiO}_2}$, $Zr_{\text{F}}(\text{TC})$ e $Zr_{\text{jat}+F}(\text{TC})$. Os tipos de falhas, médias em MegaPascal (MPa) e desvio padrão de cada grupo experimental são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Os grupos experimentais sem envelhecimento apresentaram diferença estatística para o ANOVA 1-Fator ($p = 0,001$). O grupo $Zr_{\text{jat}}^{\#}$ apresentou o maior valor de resistência adesiva; os grupos Zr_{polida} e Zr_{F} não foram estatisticamente significantes, bem como os grupos Zr_{F} e $Zr_{\text{jat}+F}$, de acordo com o Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). Falhas do tipo adesiva foram predominantes entre todos os grupos experimentais. (Tabela 5) (APÊNDICE D)

Tabela 5 - Comparação dos grupos sem envelhecimentos: número e porcentagem de falhas adesivas, coesivas e mistas, média (MPa) e desvio padrão (DP) dos valores de falhas adesivas e *p*-valor da comparação

Grupos	Tipos de Falhas			Média (DP)	<i>p</i> -valor
	Adesiva	Coesiva	Mista		
Zr _{polida}	8 (80,0%)	0 (0,0%)	2 (20,0%)	9,2 ^A (2,3)	
Zr _{jat} [#]	10 (100,0%)	0 (0,0%)	0 (0,0%)	19,0 ^D (3,3)	
Zr _{SiO2}	10 (100,0%)	0 (0,0%)	0 (0,0%)	3,6 ^C (1,0)	
Zr _{jat+SiO2}	10 (100,0%)	0 (0,0%)	0 (0,0%)	5,1 ^C (1,7)	0,001*
Zr _F	10 (100,0%)	0 (0,0%)	0 (0,0%)	11,1 ^{AB} (3,6)	
Zr _{jat+F}	10 (100,0%)	0 (0,0%)	0 (0,0%)	13,6 ^B (3,7)	

*Os grupos foram estatisticamente significantes (ANOVA 1-Fator; $\alpha = 0,05$) para os dados de resistência adesiva.

Grupos com letras diferentes são estatisticamente significantes (Teste de Tukey; $\alpha = 0,05$) para os dados de resistência adesiva.

Os grupos experimentais com envelhecimento também apresentaram diferença estatística para o teste ANOVA 1-Fator ($p = 0,001$). O Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) observou diferença estatística para os grupos Zr_{jat+SiO2}(TC) e Zr_{jat}[#](TC), já os grupos Zr_{polida}(TC), Zr_F(TC) e Zr_{jat+F}(TC) não apresentaram diferença estatística. Os grupos com

envelhecimento também apresentaram prevalência de falhas do tipo adesiva. (Tabela 6) (APÊNDICE E)

Tabela 6 - Comparação dos grupos com envelhecimentos: número e porcentagem de falhas adesivas, coesivas e mistas, média (MPa) e desvio padrão dos valores de falhas adesivas e *p-valor* da comparação

Grupos	Tipos de Falhas			Média (DP)	<i>p-valor</i>
	Adesiva	Coesiva	Mista		
Zr _{polida} (TC)	9 (90,0%)	0 (0,0%)	1 (10,0%)	6,4 ^A (1,7)	
Zr _{jat} [#] (TC)	8 (80,0%)	2 (20,0%)	0 (0,0%)	15,4 ^B (5,0)	
Zr _{jat+SiO₂} (TC)	8 (80,0%)	0,0 (0,0%)	0,0 (0,0%)	3,5 ^A (1,4)	0,001**
Zr _F (TC)	8 (80,0%)	0,0 (0,0%)	0,0 (0,0%)	3,8 ^A (0,7)	
Zr _{jat+F} (TC)	8 (80,0%)	0,0 (0,0%)	0,0 (0,0%)	4,2 ^A (2,4)	

*Os grupos foram estatisticamente significantes (ANOVA 1-Fator; $\alpha = 0,05$) para os dados de resistência adesiva.

Grupos com letras diferentes são estatisticamente significantes (Teste de Tukey; $\alpha = 0,05$) para os dados de resistência adesiva.

O efeito do jateamento prévio a deposição dos nanofilmes não apresentou significância estatística quanto à correlação entre a superfície da zircônia polida ou jateada com alumina seguida do crescimento dos nanofilmes quanto aos valores de resistência de união. (Tabela 7)

Tabela 7 - Correlação entre a superfície da zircônia polida ou jateada com alumina seguida do crescimento dos nanofilmes quanto aos valores de resistência de união e *p-valor*

Superfície da zircônia polida X jateada com alumina seguida do crescimento de nanofilmes	<i>p-valor</i>
$Zr_{SiO_2} \times Zr_{jat+SiO_2}$	0,528
$Zr_F \times Zr_{jat+F}$	0,438
$Zr_F(TC) \times Zr_{jat+F}(TC)$	0,123

*Grupos estatisticamente significantes (Correlação de Pearson; $\alpha = 0,05$).

O efeito termociclagem foi estatisticamente significativa, conforme o Teste T de Student ($\alpha = 0,05$), para as condições superficiais na ausência de tratamento de superfície ($p = 0,016$), jateamento com alumina + nanofilme à base de sílica ($p = 0,046$), nanofilme à base de fluoreto ($p = 0,001$) e jateamento de alumina + nanofilme à base de fluoreto ($p = 0,001$); em contrapartida o jateamento de alumina revestido por sílica não apresentou mudança de resistência de união antes e após o envelhecimento ($p = 0,107$). (Tabela 8)

Tabela 8 - Comparação dos valores de resistência de união de cada tratamento de superfície antes e após o envelhecimento e *p-valor*

Tratamentos de superfície na ausência e presença de envelhecimento	<i>p-valor</i>
$Zr_{polida} \times Zr_{polida}(TC)$	0,016*
$Zr_{jat} \times Zr_{jat}(TC)$	0,107
$Zr_{jat+SiO_2} \times Zr_{jat+SiO_2}(TC)$	0,046*
$Zr_F \times Zr_F(TC)$	0,001*
$Zr_{jat+F} \times Zr_{jat+F}(TC)$	0,001*

*Grupos estatisticamente significantes (Teste T de Student; $\alpha = 0,05$).

5.7 Análise da superfície de fratura

A análise fractográfica possibilitou identificar o tipo de fratura e confirmar os elementos químicos presentes na área adesiva por meio da análise de EDS. (APÊNDICE F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P)

Os grupos Zr_{polida} e $Zr_{polida}(TC)$ apresentaram prevalência de falhas tipo adesiva (Figura 46). O grupo $Zr_{jat}^{\#}$ apresentou prevalência de falhas tipo adesiva e após a termociclagem apresentou 20% de falhas coesivas (Figura 47).

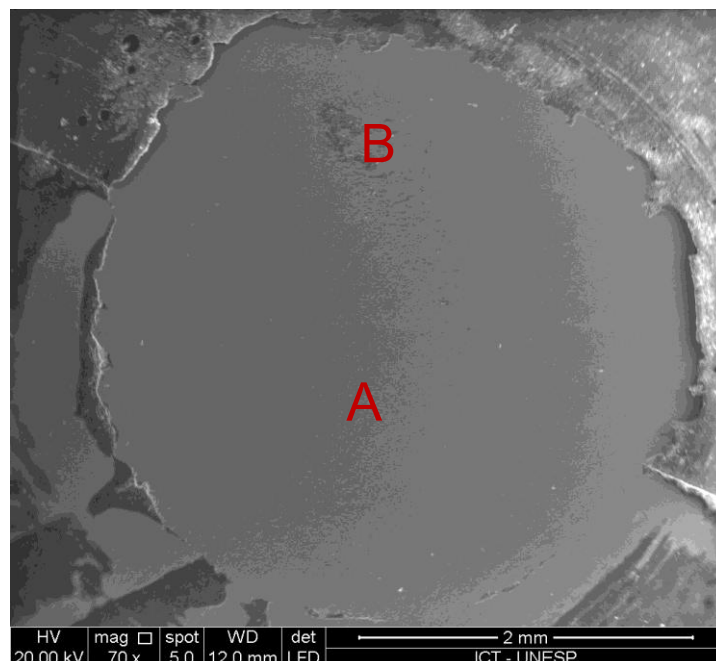


Figura 46 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva do grupo $Zr_{polida}(TC)$ falha adesiva, ponto A) zircônia e ponto B) resquício do cimento resinoso.

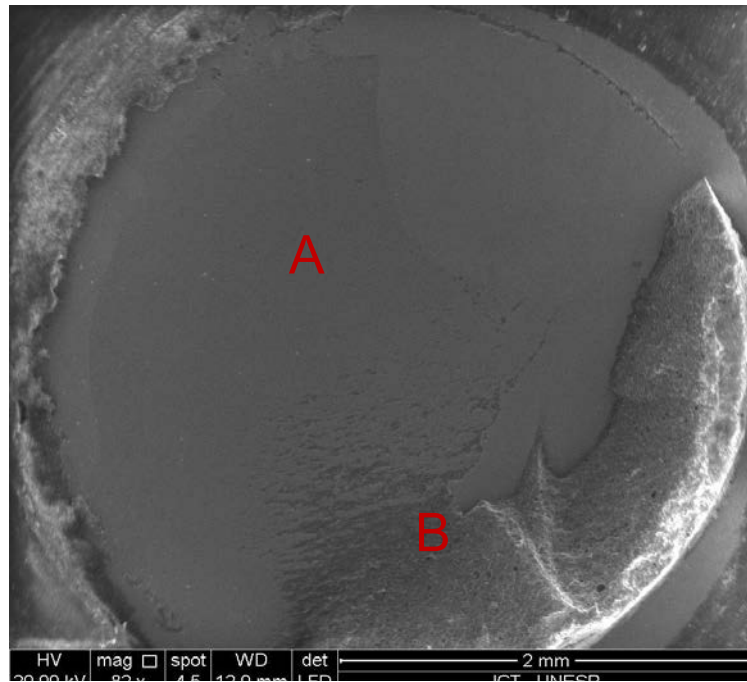


Figura 47 - Imagem de MEV (detector LFD, 82X) da área adesiva do grupo $Zr_{\text{jat}}^{\#}$ (TC) falha coesiva, ponto A) zircônia e alumínio e ponto B) resquício do cimento resinoso.

O grupo Zr_{SiO_2} apresentou totalidade de falhas tipo adesiva e pontos de destacamento do nanofilme à base de sílica (Figura 48). O mapeamento da área adesiva pelo EDS (Figura 49) identificou a presença de zircônia e silício (Figura 50).

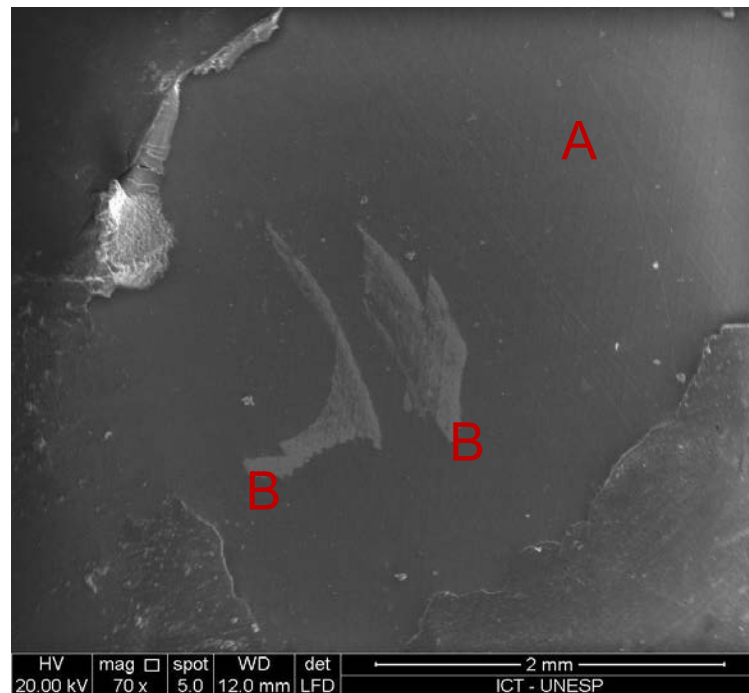


Figura 48 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva do grupo Zr_{SiO_2} falha adesiva, ponto A) silício e ponto B) zircônia.

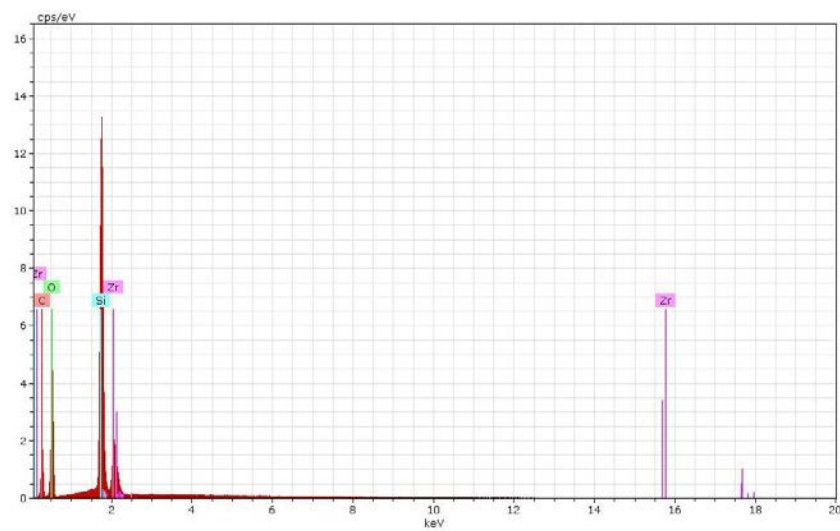


Figura 49 - Identificação de elementos químicos presentes na área adesiva do grupo Zr_{SiO_2} .

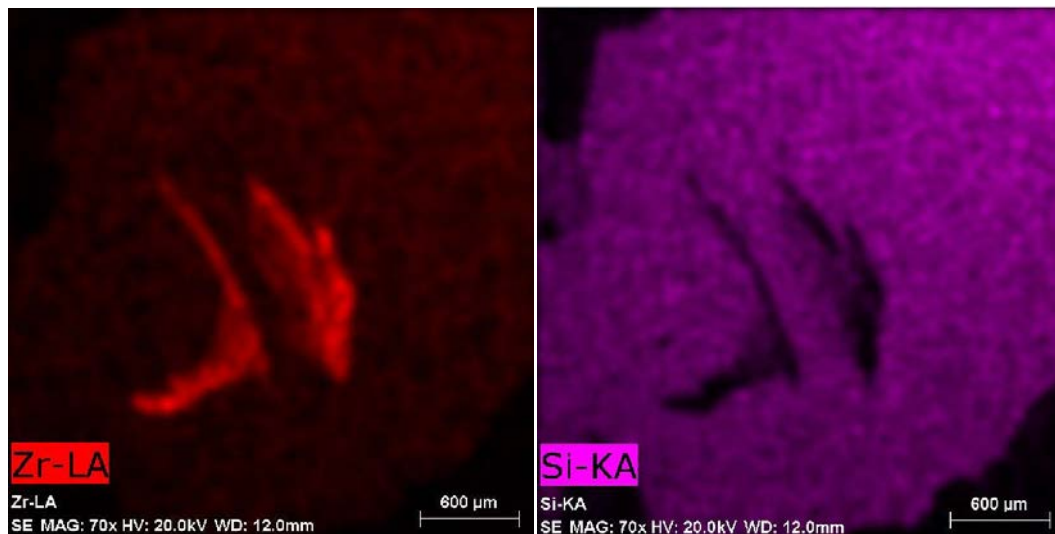


Figura 50 - Mapeamento da área adesiva do grupo Zr_{SiO_2} , o silício está presente em toda área adesiva (em roxo) apresentando imagem bem definida; e a zircônia encontra-se definida apenas nos pontos B, nos quais ocorreu o destacamento do filme (em vermelho).

Os grupos $Zr_{jat+SiO_2}$ e $Zr_{jat+SiO_2}$ (TC) apresentaram totalidade de falhas tipo adesiva (Figura 51). O mapeamento da área adesiva pelo EDS (Figura 52) identificou a presença de zircônia, alumínio e silício. (Figura 53 e 54)

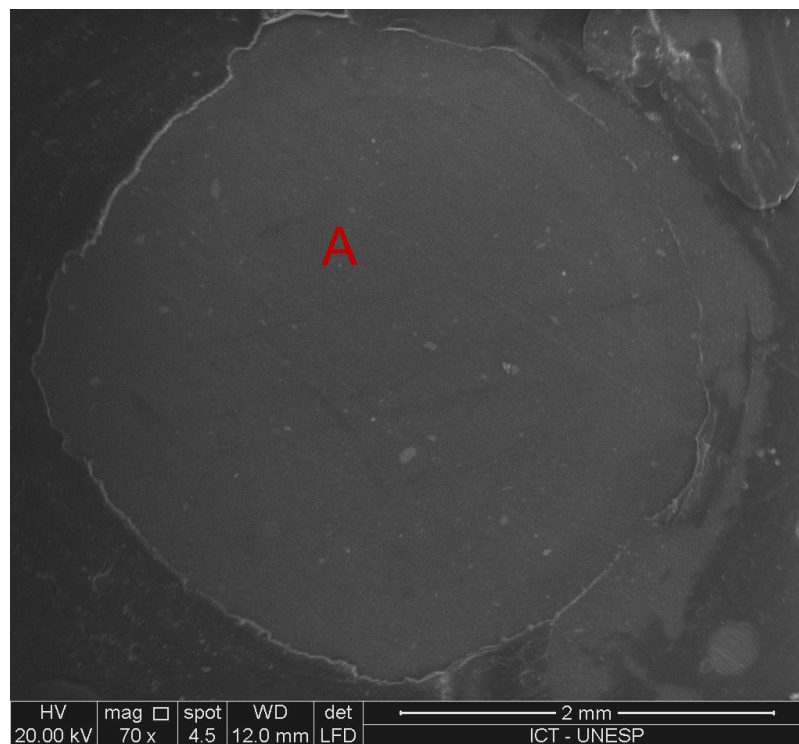


Figura 51 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva do grupo $Zr_{jat+SiO_2}(TC)$ falha adesiva, ponto A) silício.

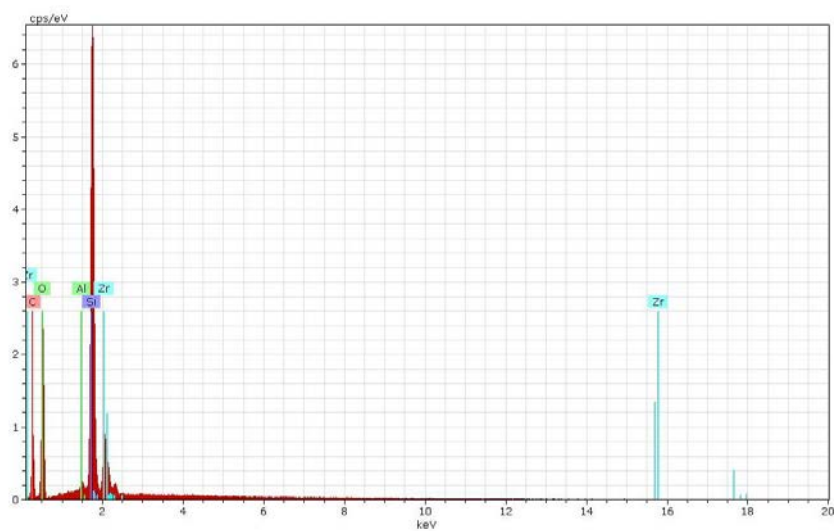


Figura 52 - Identificação de elementos químicos presentes na área adesiva do grupo $Zr_{jat+SiO_2}(TC)$.

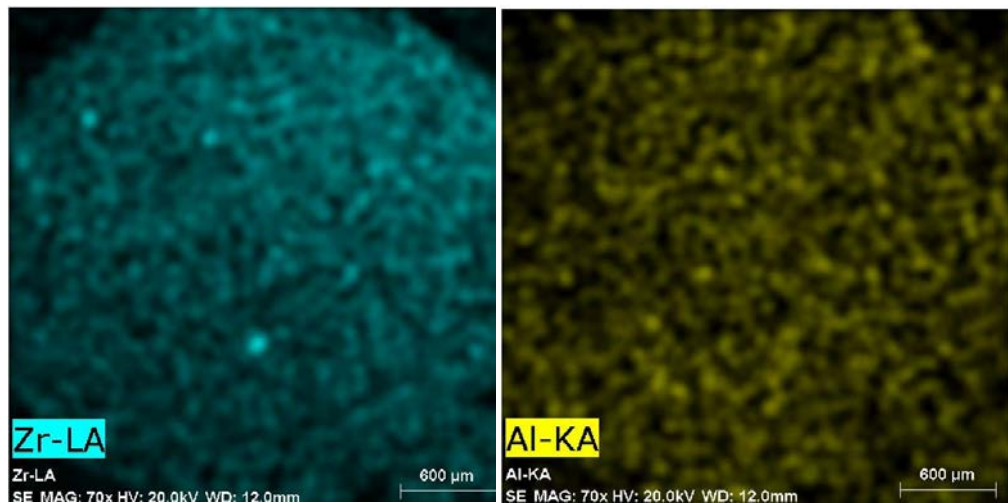


Figura 53 - Mapeamento da área adesiva do grupo $Zr_{\text{jat+SiO}_2}(\text{TC})$, a zircônia (em verde) e alumínio (em amarelo) encontram-se por toda a área adesiva, mas não há definição da imagem, devido o nanofilme à base de sílica ser a camada mais superficial nesta área.

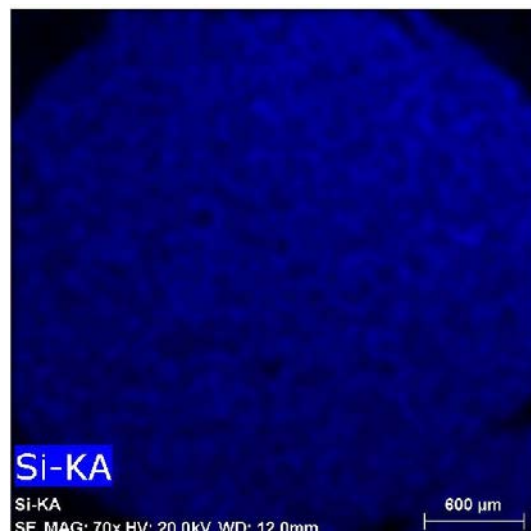


Figura 54 - Mapeamento da área adesiva do grupo $Zr_{\text{jat+SiO}_2}(\text{TC})$ o silício encontra-se por toda a área adesiva, com definição da imagem, devido o nanofilme à base de sílica ser a camada mais superficial nesta área.

Os grupos Zr_F e $Zr_F(TC)$ apresentaram totalidade de falhas tipo adesiva (Figura 55). O mapeamento da área adesiva pelo EDS (Figura 56) identificou a presença de zircônia e flúor. (Figura 57)

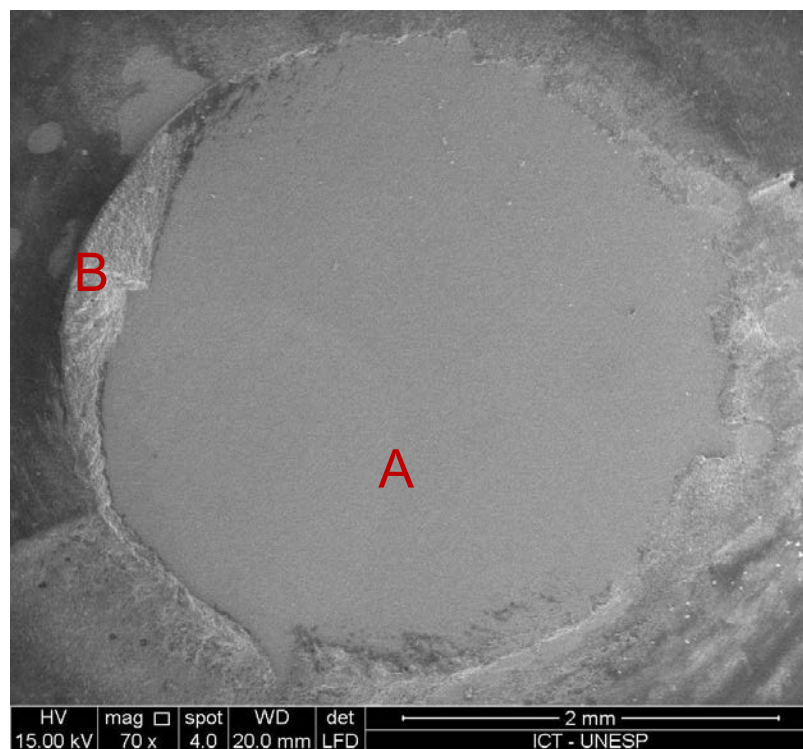


Figura 55 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva cerâmica Y-ZTP do grupo Zr_F falha adesiva, ponto A) zircônia e flúor, ponto B) cimento resinoso.

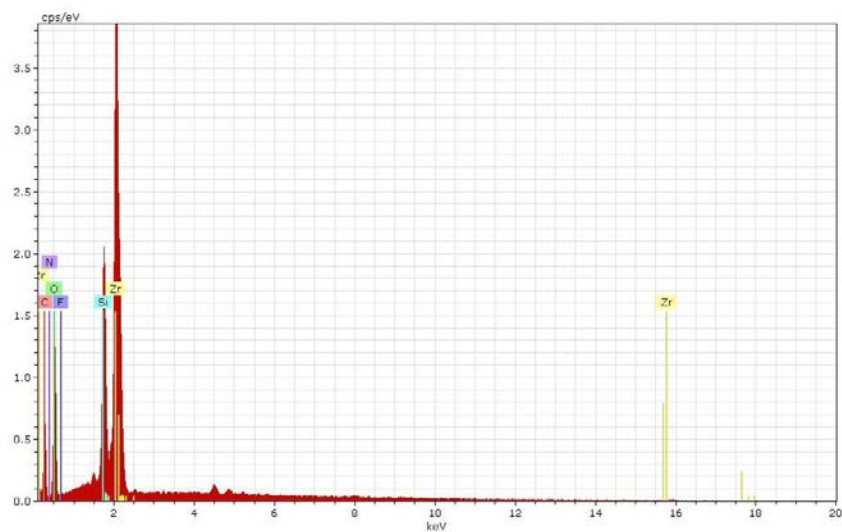


Figura 56 - Identificação de elementos químicos presentes na área adesiva do grupo Zr_F .

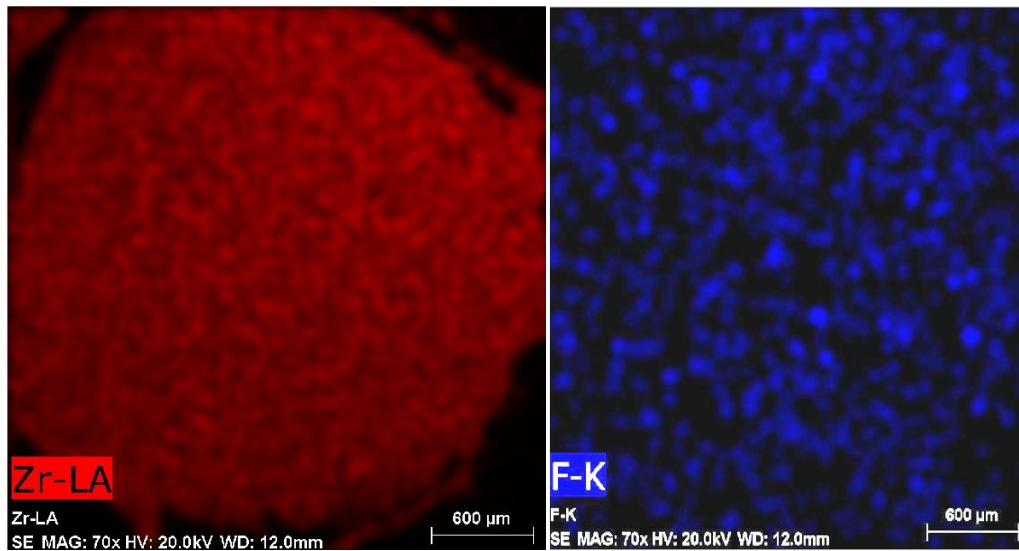


Figura 57 - Mapeamento da área adesiva do grupo Zr_F , a zircônia encontra-se distribuída por toda área adesiva (em vermelho), o flúor apresenta-se disperso na área em questão (em azul).

Os grupos Zr_{jat+F} e $Zr_{jat+F}(TC)$ na presença e ausência de envelhecimento apresentou totalidade de falhas tipo adesiva (Figura 58). O mapeamento da área adesiva pelo EDS (Figura 59) identificou a presença de zircônia, alumínio e flúor. (Figura 60 e 61)

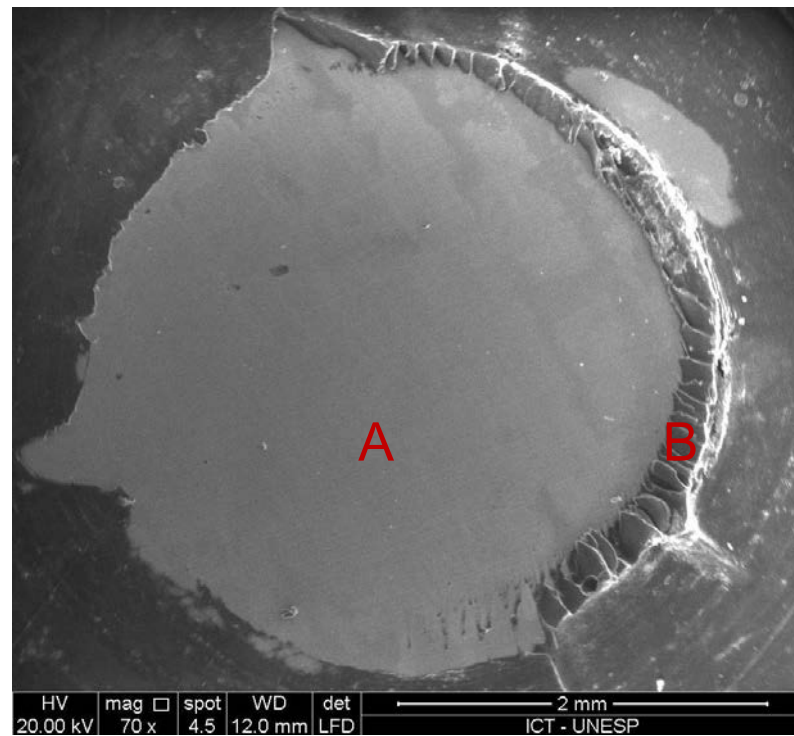


Figura 58 - Imagem de MEV (detector LFD, 70X) da área adesiva do grupo Zr_{jat+F} falha adesiva, ponto A) zircônia, alumínio e flúor, ponto B) cimento resinoso.

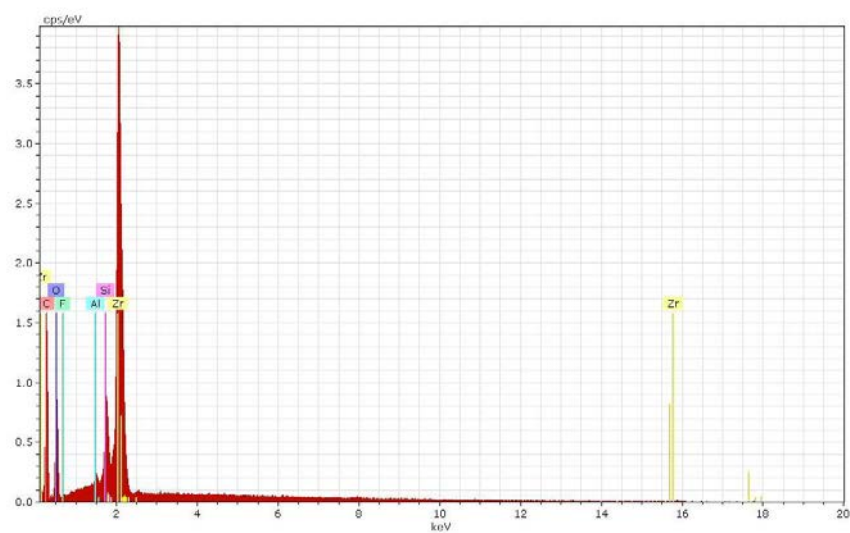


Figura 59 - Identificação de elementos químicos presentes na área adesiva do grupo Zr_{jat+F} .

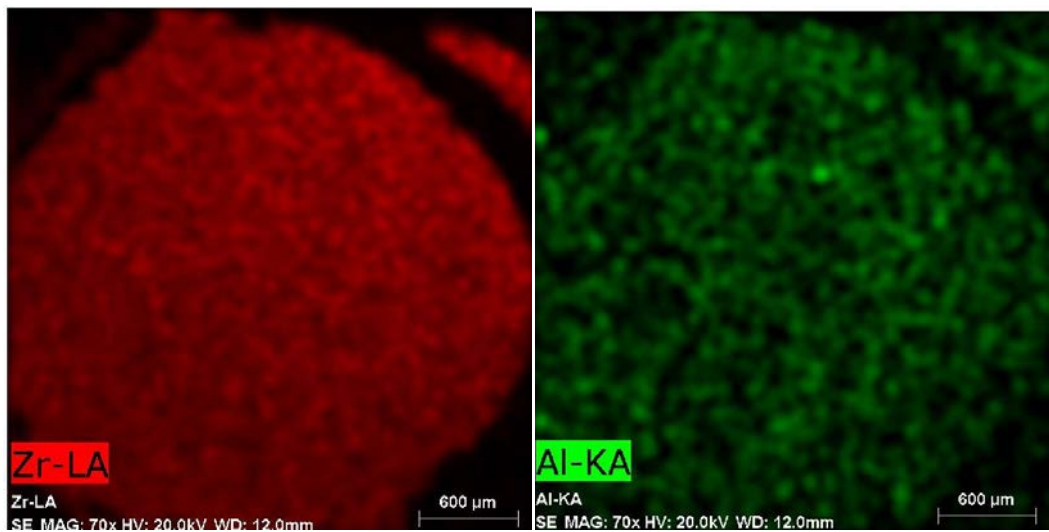


Figura 60 - Mapeamento da área adesiva do grupo Zr_{jat+F} , a zircônia e alumínio encontram-se distribuídos por toda área adesiva (em vermelho e verde respectivamente).

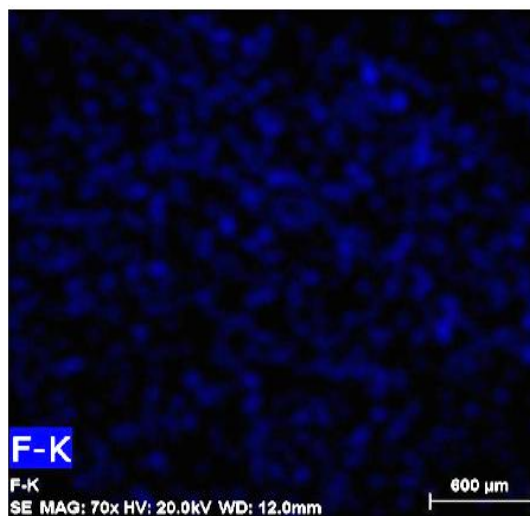


Figura 61 - Mapeamento da área adesiva do grupo Zr_{jat+F} , o flúor apresenta-se disperso na área em questão (em azul).

6 DISCUSSÃO

Discutir a resistência de união de um cimento resinoso a uma cerâmica à base de zircônia movimentou a comunidade científica odontológica nos últimos anos, por meio de tratamentos superficiais com mecanismos adesivos distintos. A alteração da superfície da cerâmica Y-TZP pela deposição a plasma conduz este debate ao âmbito de uma possível adesão química, que promova a durabilidade de união dos cimentos resinosos à zircônia (Derand et al., 2005; Piascik et al., 2009, 2011a, 2012; Queiroz et al., 2011, 2013b, 2013c; Smith et al., 2011; Kulunk et al., 2013; Valverde et al., 2013; Druck et al., 2014).

Os resultados presentes nesta pesquisa apresentam uma abordagem morfológica, química, de molhabilidade, espessura dos nanofilmes, esclerometria (*scratch test*), resistência de união e fractografia na busca de compreender o fenômeno da adesão, que ocorre após o crescimento de nanofilmes à base de sílica e à base de fluoretos, quanto a adesão ao cimento resinoso e a zircônia.

A discussão foi conduzida por meio de estudos *in vitro*, sejam de resistência de união entre zircônia e cimento resinoso como de caracterização de superfície. No primeiro momento os dados foram confrontados com pesquisas que modificaram a superfície Y-TZP por plasma e por fim comparar os resultados obtidos com outras modalidades de tratamentos superficiais em zircônia.

Morfologia da Y-TZP após crescimento com nanofilmes

A morfologia das superfícies tratadas nesta pesquisa foi avaliada por meio de MEV e MFA, ambas foram importantes para agregar

e confirmar as modificações de superfície observadas. A microscopia eletrônica de varredura se faz necessária para verificar se o tratamento superficial promove a modificação da superfície cerâmica. E a microscopia de força atômica se revela uma ferramenta favorável para observar a morfologia dos revestimentos sobre a cerâmica, pois os nanofilmes não são condutores o que desfavorece a visualização dos mesmos em MEV; assim fornecer uma análise topográfica projetada tridimensionalmente, além do valor de rugosidade superficial.

Dentre as pesquisas que avaliaram resistência de união entre zircônia tratada a plasma e o cimento resinoso (Quadro 2) apenas a análise por MEV da superfície foi realizada; o que diferencia e favorece os achados da pesquisa a ser discutida, por apresentar a análise morfológica da zircônia tratada a plasma pelo MFA.

A ausência de alterações morfológica na cerâmica Y-TZP, observadas em MEV, nas condições polidas crescidas de nanofilmes corrobora com os achados de Wolter et al. (2011), Kulunk et al. (2013), Queiroz et al. (2013c) e Druck et al. (2014). Assim como a topografia das condições $Zr_{\text{jat}}^{\#}$ e $Zr_{\text{jat+F}}$ são semelhantes ao padrão superficial após jateamento (Blatz et al., 2004; Martinlinna et al., 2006; Hallmann et al., 2012; Turp et al., 2013; Queiroz et al., 2013c; Xie et al., 2013; Liu et al., 2014; Druck et al., 2014).

Os pontos de asperização apresentados pelas condições Zr_F e $Zr_{\text{jat+F}}$ podem ser referentes a pontos de conversão da superfície cerâmica pelo processo de fluoração a plasma. Já a distinta morfologia da condição $Z_{\text{jat+SiO}_2}$ também é semelhante a topografia encontrada por Queiroz et al. (2013c) no jateamento com alumina previamente a sinterização da zircônia e crescimento de um nanofilme à base de SiO_x em microscopia eletrônica de varredura. A presença de grânulos na superfície Y-TZP indicam partículas de alumina recobertas pelo nanofilme à base de sílica. A formação deste grânulo e a elevada rugosidade deste

tratamento superficial, em relação aos demais tratamentos, deve-se ao fator espessura do nanofilme que favoreceu a essa morfologia do $Z_{\text{jat}}+\text{SiO}_2$.

A modificação de uma superfície a plasma, pelo método do PECVD, se propõe a formar um revestimento fino sobre o material, que o diferencie quimicamente, mas sem causar alterações topográficas para o mesmo. Assim, após a deposição de um nanofilme sobre a superfície de um material, o mesmo adquire a morfologia do revestimento adotado (Choy, 2003). Esta técnica a plasma é favorável para geometrias complexas, segundo Choy (2003), o que explica o recobrimento das partículas de alumina pelo nanofilme à base de sílica e pelo nanofilme à base de fluoreto.

Química dos tratamentos de superfície

A análise química pela Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios-X (XPS/ESCA) é a mais indicada para caracterizar filmes finos por meio da identificação de elementos químicos superficiais, a energia de ligação dos mesmos e as possíveis ligações químicas formadas; e é adotada por alguns estudos que modificaram a superfície da zircônia a plasma (Piascik et al., 2011a, 2011b; Silva et al., 2011; Wolter et al., 2011; Valverde et al., 2013). No entanto, métodos como Espectroscopia Retroespalhada de Rutherford (RBS) e Espectroscópico de Análise Dispersiva de Raios-X (EDS) também foram utilizados para verificar a presença de elementos químicos após a deposição de nanofilmes sobre a zircônia (Queiroz et al., 2011, 2013c; Druck et al., 2014).

A aplicação da análise de ESCA como forma de caracterização química de tratamentos de superfície em zircônia é escassa. Excluindo os estudos citados acima, que a utilizaram com finalidade de observar a química de diferentes tratamentos de superfície sobre a zircônia, no contexto de melhoras adesivas da superfície

cerâmica; apenas a pesquisa de Hallmann et al. (2012) realizou a análise de ESCA, para observar diferentes condições de jateamento de alumina, para o mesmo fim. O que mostra a importância da mesma pela informação gerada e pelo ineditismo do comportamento químico dos nanofilmes à base de sílica.

Algumas informações fornecidas pela análise de ESCA são importantes para compreender se houve ou não modificação química da superfície, estas são: o aumento da energia de ligação (eV); a diferença positiva de potencial de energia ($\Delta > 0$); o valor da largura meia altura do pico de energia (eV) está relacionado ao comportamento do átomo no meio químico, por fim a mudança da intensidade relativa que sugere a quantidade de átomos em determinado estado químico/de ligação presentes na superfície analisada (Hallmann et al., 2012). Faz-se necessário o conhecimento destes conceitos para melhor condução da discussão dos resultados.

Os nanofilmes à base de sílica e à base de fluoreto modificaram quimicamente a superfície da cerâmica Y-TZP, bem como é observado em outros estudos de crescimento a plasma, seja pela técnica de PECVD ou PVD (Piascik et al., 2011a, 2011b; Queiroz et al., 2011, 2013c; Wolter et al., 2011; Druck et al., 2014). Porém, após a ação de plasma de Ar e Ar/O₂ pela técnica NTP, praticamente não se vêem evidência mudanças químicas superficiais na zircônia (Silva et al., 2011; Valverde et al., 2013).

Quanto ao nanofilme à base de sílica, a presença do elemento químico silício e picos de energia que sugerem ligação química entre silício e oxigênio, confirma a sílica na superfície da zircônia (Hallmann et al., 2012). A não identificação dos elementos químicos zircônio e alumínio, nas condições Zr_{SiO₂} e Zr_{jat+SiO₂}, explica-se pela técnica de ESCA analisar a porção mais superficial de um substrato, e nessas condições observa-se apenas o nanofilme, que possuía uma espessura de 233 nm, que não favoreceu a captação dos espectros de

zircônio e alumínio. Assim justifica a morfologia diferenciada da condição $Zr_{\text{jat}+\text{SiO}_2}$, ou seja, as partículas de alumina estiveram recobertas pelo nanofilme formando grânulos sobre a zircônia.

Os espectros de silício na condição de nanofilme à base de sílica apresentaram pico de energia único e com energia de ligação mais elevada que a condição jateada com alumina revestida por sílica, a qual possui dubletos de energia. A intensidade relativa do silício presente nas condições de nanofilme é totalmente convertida em ligações Si-O, ou seja, na formação de sílica, o que favorece as ligações siloxanas com os cimentos resinosos.

Tal configuração química repete-se com os espectros de oxigênio nas condições Zr_{SiO_2} e $Zr_{\text{jat}+\text{SiO}_2}$, em que há uma tendência a formação de um pico de energia único, com valor de energia de ligação e largura meia altura do pico de energia principal mais elevados; distintos dos espectros apresentados pelas condições de zircônia sem tratamento superficial e jateada com alumina revestida por sílica. O maior número de átomos de oxigênio ligados ao silício deve-se ao parâmetro de deposição do nanofilme à base de sílica adicionar este elemento químico a reação por plasma.

O carbono apresentou maior intensidade relativa nas mesmas condições de tratamento superficial supracitadas. Este comportamento químico indica maior quantidade de átomos do mesmo elemento químico neste nanofilme. A intensa presença do carbono ocorre devido o gás precursor deste nanofilme, o hexametildisiloxano ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$), conter esse elemento na composição. Assim o crescimento a plasma de um nanofilme com esse precursor, pelo método do PECVD, não deposita um nanofilme puro de sílica, mas um nanofilme que também contém compostos de carbono na composição química. Devido a tal a terminologia utilizada nesta pesquisa, para se referir a este nanofilme foi "à base de sílica". A Deposição Química a Vapor Assistido por Plasma tem como limitação reações químicas complexas, com formação de

subprodutos e a deposição de múltiplos componentes, segundo Choy et al. (2003).

O nanofilme à base de fluoreto promove um processo de fluoração sobre a zircônia, convertendo a superfície Y-TZP (ZrO_2) em oxifluoreto de zircônio (ZrO_xF_y) ou fluoreto de zircônio (ZrF_y), que favorece a reatividade superficial para reações ácido-base (Piascik et al., 2011a, 2011b; Wolter et al., 2011). Assim explica a mudança do espectro de zircônio, quando comparado à ausência de tratamento superficial, e a presença de novas ligações químicas, afirmando a modificação química da superfície da zircônia. O pico único e de elevada energia de ligação do espectro de flúor explica a intensa reatividade química gerada por este tratamento superficial. A diferença entre os valores de energia de ligação e a largura meia altura apresentados pelo espectro de zircônio para o nanofilme à base de fluoreto é semelhante aos valores achados para tribosilicatização, ou seja, fazendo destes tratamentos superficiais homogêneos quanto ao potencial de energia.

O pico de energia principal do espectro de oxigênio praticamente não foi modificado nas condições Zr_{polida} , Zr_F e Zr_{jat+F} . Essa condição, até mesmo de redução de energia de ligação do tratamento nanofilme à base de fluoreto, é sugestiva de uma substituição do oxigênio pelo flúor para formação do oxifluoreto de zircônio, segundo Wolter et al. (2011). A energia detectada pelo XPS é sugestiva de ligações Zr-OF, confirmando a formação deste composto sobre a superfície da zircônia (Wolter et al., 2011).

Compostos de enxofre são subprodutos desta reação química, devido o hexafluoreto de enxofre (SF_6) ser o precursor do nanofilme à base de fluoreto. O sulfato de zircônio ($Zr(SO_4)_2$) e o fluorzirconato de enxofre ($Zr(SO_4)_x F_y$) são exemplos de subprodutos sobre a superfície cerâmica; e a formação dos mesmos é diretamente proporcional ao tempo de deposição (Wolter et al., 2011). Por isso este nanofilme também foi denominado "à base de fluoreto".

A ausência de observação do espectro de alumínio na condição $Zr_{\text{iat}+F}$ se deve a espessura do nanofilme não contribuir para análise deste átomo, desde que as partículas de alumina estiveram recobertas pelo nanofilme. No mais, o espectro de zircônio foi detectado, tal fato pode ser explicado pela superfície cerâmica apresentar uma condição química de ZrO_xF_y ; promovendo a observação do espectro deste elemento químico e justificando um valor de energia mais elevado para o pico de energia principal do espectro Zr3d deste tratamento superficial. Já o pico sugestivo de ligação Zr-O apresentado pela condição Zr_F é devido aos pontos de fluoração sobre a zircônia serem distribuídos irregularmente (Piascik et al., 2011a).

Molhabilidade da zircônia após tratamentos superficiais

A deposição de nanofilmes a plasma, independente do método utilizado, promove maior reatividade à superfície da zircônia, deixando-a mais hidrófila, diminuindo o ângulo de contato em relação à zircônia sem tratamento de superfície (Silva et al., 2011; Valverde et al., 2013; Piascik et al., 2012; Queiroz et al., 2013c). A camada reativa sobre a zircônia, adquirida pela deposição a plasma, aumenta a força de ligação, indicando que a superfície tornar-se preenchida com um maior número de sítios reativos, que favorecem o potencial adesivo desta cerâmica, conduzindo ao aumento das ligações covalentes com o cimento resinoso (Piascik et al., 2011b).

Resistência de união, envelhecimento e espessura do nanofilme

Antes de iniciarmos a discussão dos resultados de resistência de união alcançados neste estudo se faz necessário explicar a utilização do teste ANOVA 1- Fator para realizar a análise estatística dos dados; já que esta pesquisa apresentou duas variáveis em questão, o

tratamento de superfície e o envelhecimento, ou seja, o teste ANOVA 2-Fatores seria mais apropriado para a análise dos resultados. A explicação para tal é que devido a falha pré-teste do grupo Zr_{SiO_2} (TC) durante a termociclagem, o mesmo foi eliminado da estatística e não foi atribuído o valor "zero" para as falhas pré-teste; assim os fatores não estariam balanceados para a aplicação do teste ANOVA 2-Fatores; justificando a avaliação da performance dos distintos tratamentos de superfície separadamente em condições com e sem envelhecimento

Os valores de resistência de união obtidos pelos nanofilmes não superaram os valores alcançados pela tribosilicatização, contrariando os achados de algumas pesquisas (Piascik et al., 2009, 2011b; Smith et al., 2011; Druck et al., 2014). A modificação da superfície da zircônia pela deposição a plasma é promissora, mas sensível à mudança de reator, parâmetros de deposição, gás precursor e a formação de subprodutos da reação (Wolter et al., 2011). Diferente do método de jateamento que é de fácil aplicação e de baixo custo. Assim os nanofilmes gerados nesta pesquisa, por meio dos parâmetros de deposição adotados, foram instáveis quanto à resistência de união ao cimento resinoso.

Para os nanofilmes à base de sílica os valores de resistência de união foram semelhantes aos encontrados no estudo de Derand et al. (2005), que também utilizou o hexametildisiloxano ($C_6H_{18}OSi_2$) como precursor do revestimento. E embora o hexafluoreto de enxofre (SF_6) seja o mesmo precursor utilizado por outros estudos, como Piascik et al. (2011a, 2011b, 2012) e Wolter et al. (2011), para gerar o nanofilme à base de fluoreto; os valores de resistência de união foram abaixo do esperado de acordo com a literatura pesquisada. Estes valores justificam-se pelo distinto reator e parâmetro de deposição, o qual contribuiu para formação de subprodutos, elevada espessura dos revestimentos e a baixa carga crítica ao riscamento.

A presença de subprodutos de reação contribuiu para os baixos valores de união ao cimento resinoso e as falhas pré-teste, pois estes interferem na ligação química com o grupo fosfato (monômero adesivo) do Panavia F, produzindo ligações fracas e até mesmo impedindo que sejam formadas ligações fortes. Isto explica como o intenso potencial adesivo da zircônia após tratamento a plasma, encontrada pela mensuração do ângulo de contato, não seja totalmente conduzido para o trabalho da adesão.

O fator espessura, de ambos nanofilmes, desfavorece a união ao cimento resinoso, segundo Piascik et al. (2009), e contribui com a formação de subprodutos, em decorrência do tempo de deposição. A elevada espessura desses nanofilmes recobriu as partículas de alumina nas condições $Zr_{\text{jat+SiO}_2}$ e $Zr_{\text{jat+F}}$, anulando o efeito da rugosidade na adesão ao cimento resinoso, pois não houve diferença estatística entre a zircônia polida ou jateada previamente à deposição a plasma, quanto aos valores de resistência de união. Devido a tal, a magnitude do coeficiente de correlação não foi avaliado. Como também os recobrimentos reduziram o embricamento mecânico (adesão mecânica) ao cimento resinoso, desfavorecendo os valores de resistência de união desses grupos antes e após o envelhecimento.

O mesmo fator pode ser o responsável pela instabilidade de união após envelhecimento, como foi observado no estudo de Druck et al. (2014), que avaliou diferentes espessuras de nanofilme resultando em menores valores de resistência para a condição de maior espessura. O efeito envelhecimento tem afetado os valores de resistência de união do cimento resinoso a zircônia tratada a plasma, de acordo com Smith et al. (2011), Queiroz et al. (2013b); confirmando os achados desta pesquisa.

O comportamento dos nanofilmes à base de sílica e à base de fluoreto, frente a diferentes tratamentos de superfície em zircônia, apresenta semelhanças quanto à morfologia e desempenho adesivo a utilização do laser e *primers*/agentes de união em Y-TZP (Lin et al., 2013;

Xie et al., 2013; Erdem et al., 2014; Subaşı, İnan, 2014). Porém não superam, neste estudo, os valores de resistência de união aos cimentos resinosos alcançados pela vitrificação (Valentino et al., 2012; Bottino et al., 2014; Moradabadi et al., 2014).

Fractografia e Destacamento do nanofilme

As falhas adesivas foram prevalentes nesta pesquisa, tal fato se deve principalmente pelo auxílio do dispositivo de cimentação. Permitindo uma cimentação eficaz, sem a presença de cimento resinoso além da área de cimentação ou seja excesso do mesmo (sem flash), assim possibilitando uma melhor execução do teste de cisalhamento.

A falha (destacamento) do nanofilme à base de sílica, após o ensaio de resistência de união, também foi encontrado por Queiroz et al. (2011, 2013b). Este destacamento do nanofilme, em algumas amostras, pode ser explicado por uma possível associação de fatores: o baixo valor de carga crítica ao riscamento pode favorecer a falha do revestimento durante o cisalhamento. O vetor de tensão com maior módulo, durante o ensaio de resistência de união, está direcionado para o nanofilme e promoveria a falha/destacamento do mesmo. E a presença de estresse residual no nanofilme, decorrentes das tensões originadas de forma intrínseca ou extrínseca. As tensões intrínsecas estão relacionadas à estrutura interna do filme e depende do método, da taxa e da temperatura de deposição, além da espessura, da pressão ambiente e do tipo de substrato utilizado. Enquanto que as tensões extrínsecas caracterizam-se como tensões térmicas, devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre o filme e o substrato (Rehder, 2005). Bem como Queiroz et al. (2013c) também afirma que o parâmetro de deposição utilizado é essencial no desempenho da adesão do filme a zircônia.

A tensão residual de nanofilmes é a soma da tensão intrínseca e extrínseca, podendo ser compressivo ou tensivo. No compressivo, o nanofilme tende a expandir paralelamente à superfície do substrato, podendo causar deformações como envergamento, bolhas e separação em camadas, e quanto mais espesso for o filme mais pronunciadas são estas deformações. A tensão de tração gera a contração do nanofilme, podendo formar trincas (Rehder, 2005).

Estas são as hipóteses formuladas para responder a ocorrência destas falhas nas amostras com nanofilme à base de sílica. Para as amostras tratadas com nanofilme à base de fluoreto o elemento químico flúor apresentou-se disperso na área de cimentação, conforme o mapeamento químico pelo EDS, ou seja, o nanofilme esteve presente na área adesiva após o ensaio de resistência de união. E a dispersão do mesmo se deve aos pontos de conversão da zircônia pelo plasma serem distribuída de forma não uniforme pela superfície (Piascik et al., 2011a). Uma limitação da análise química da fratura para os grupos Zr_F ; Zr_{jat+F} ; $Zr_F(TC)$; $Zr_{jat+F}(TC)$ deve-se ao flúor ser um elemento químico leve e o EDS não é uma análise determinante para detectar os locais exatos de falhas deste tipo de nanofilme; sendo possível apenas observar a presença do elemento químico que compõe o mesmo na área adesiva mapeada. Mesmo sabendo que a carga crítica ao riscamento deste revestimento é quase 4x maior que a carga apresentada pelo nanofilme à base de sílica; sendo assim é possível que este nanofilme não tenha sofrido falhas após o cisalhamento.

Embora não tenha ocorrido uma efetiva união entre os nanofilmes e o cimento resinoso; os mesmos apresentaram uma efetiva união com a cerâmica Y-TZP, de acordo com a fractografia os revestimentos estiveram presentes em aproximadamente 90% da área adesiva de todas as amostras ensaiadas.

Na figura 62 há um esquema da adesão deste estudo, formação dos nanofilmes, possíveis sítios de ligação com a molécula de MDP do cimento resinoso e os subprodutos da reação.

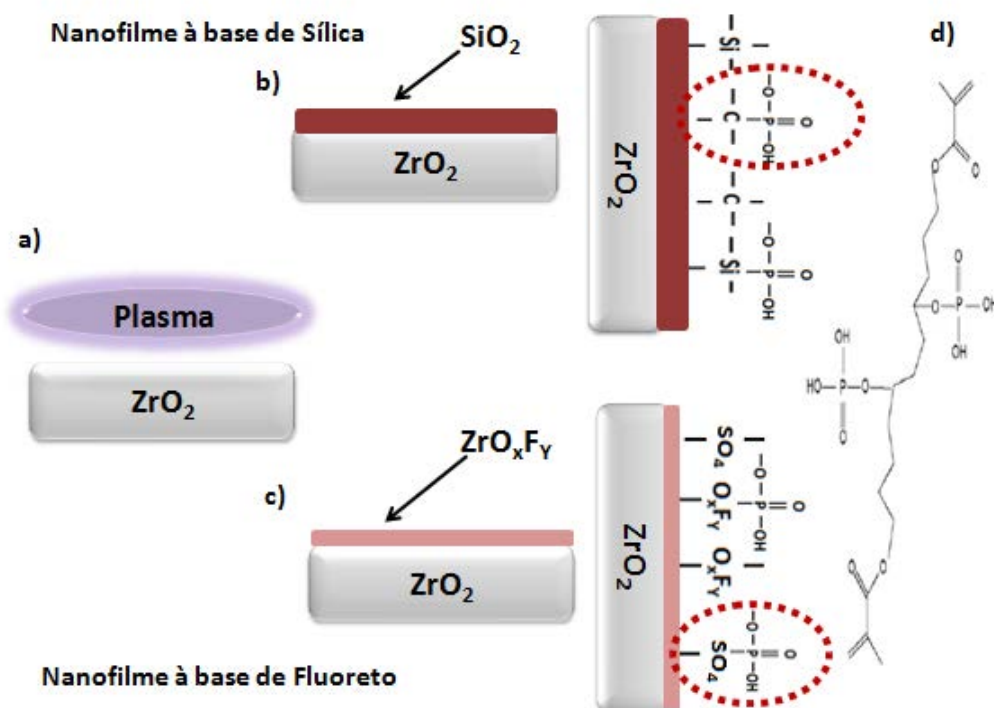


Figura 62 - Esquema da deposição de nanofilmes sobre a superfície da zircônia. a) deposição a plasma pela técnica do PECVD; b) nanofilme à base de sílica, os sítios de ligação do silício, o carbono subproduto da reação e as possíveis ligações químicas com o monômero adesivo; c) nanofilme à base de fluoreto, os sítios de ligação O_xF_y , o sulfato subproduto da reação e as ligações químicas geradas com o cimento resinoso; d) 10-metacrililoixidecil-dihidrogenio-fosfato do cimento resinoso Panavia F, a molécula de MDP é referenciada por Mirmohammadi et al.(2010).

Por meio dos resultados obtidos é possível responder as hipóteses formuladas para o estudo. A hipótese aceita foi que a obtenção de nanofilmes sobre a zircônia promoveria o aumento da molhabilidade e das propriedades adesivas desta cerâmica, conforme observamos uma zircônia mais reativa e com energia de ligação superior a ausência de tratamento de superfície e a tribosilicatização.

Já as hipóteses refutadas foram que os nanofilmes depositados a plasma melhorariam os valores de resistência de união da zircônia ao cimento resinoso, na ausência e presença de envelhecimento. O aumento da rugosidade pelo jateamento de alumina associado à deposição de nanofilmes proporcionaria melhores resultados de resistência adesiva, em comparação das superfícies polidas e jateadas com micropartículas de alumina revestida por sílica. Por fim, o efeito do envelhecimento não seria estatisticamente significativo entre as médias dos tratamentos superficiais.

Limitação da pesquisa, relevância científica e estudos futuros

A limitação desta pesquisa foi a espessura dos nanofilmes e a formação de subprodutos da reação química durante a deposição a plasma, os quais desfavoreceram a adesão entre cerâmica Y-TZP e um cimento resinoso com MDP. Mesmo que este estudo apresente tais limitações, o mesmo se faz relevante pela caracterização morfológica, química e de molhabilidade de uma superfície cerâmica tratada a plasma, na busca de justificar a adesão de um cimento resinoso a zircônia; e por propor um método eficiente para a cimentação de espécimes para cisalhamento. Novos estudos deverão abordar diferentes precursores e parâmetros de deposição a plasma, que resultem em pouco ou nenhum subproduto de reação; favorecendo a longo prazo a efetividade de uma união química, por meio de nanofilmes, a zircônia na resistência de união ao cimento resinoso.

Nanofilmes depositados a plasma e a aplicação clínica

Este estudo buscou simular in vitro o desempenho adesivo entre tratamentos de superfície em cerâmica Y-TZP e um cimento resinoso com MDP, idealizando um cenário clínico do tratamento da

porção interna de uma infra-estrutura (copping) em zircônia para uma restauração cerâmica, a ser cimentada com cimento resinoso. Assim se faz importante trazer estes resultados para ótica clínica e conhecimento do cirurgião-dentista, que diante do comportamento laboratorial de diferentes nanofilmes depositados a plasma sobre uma cerâmica à base de zircônia, seguindo os parâmetros de deposição utilizados nesta pesquisa, não melhoraram a adesão do cimento resinoso Panavia F a cerâmica em questão, ou seja, não são indicados para a extrapolação em uso clínico.

Outro ponto importante a ser abordado é que o equipamento utilizado neste estudo não apresenta uma relação de custo-benefício para uso clínico ou laboratorial. Devido à técnica requerer uma alimentação a plasma, vácuo e manuseio dos gases precursores. No entanto, com a confecção de um equipamento compacto seria possível modificar a superfície cerâmica, em ambiente laboratorial ou clínico. E produzido em larga escala seria financeiramente acessível ao clínico ou laboratório. A partir de parâmetros de deposição que promoverão a efetiva união entre zircônia e cimento resinoso.

7 CONCLUSÃO

De acordo com a metodologia empregada nesta pesquisa e os resultados obtidos pela mesma, podemos concluir que:

- a) Os nanofilmes depositados a plasma sobre a zircônia modificaram a morfologia superficial da cerâmica e promoveram o aumento da molhabilidade e das propriedades adesivas deste material;
- b) Os valores de resistência de união da cerâmica Y-TZP tratada a plasma na ausência e presença de envelhecimento não superaram os valores alcançados pela tribosilicatização;
- c) A zircônia polida ou jateada previamente a deposição dos nanofilmes não apresentou diferença estatística dos valores de resistência de união ao cimento resinoso;
- d) O efeito do envelhecimento na resistência de união entre cimento resinoso e cerâmica Y-TZP tratada a plasma e na ausência de tratamento superficial foi significativo.

8 REFERÊNCIAS*

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

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.

Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza ROA. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. J Biomed Mater Res Part B ppl Biomater. 2013;(101B):1387–92.

Anusavice KJ. Standardizing failure, success, and survival decisions in clinical studies of ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. Dent Mater. 2012;28(1):102-11.

Armstrong S, Geraldeli S, Maia R, Raposo LH, Soares CJ, Yamagawa J. Adhesion to tooth structure: a critical review of "micro" bond strength test methods. Dent Mater. 2010;26(2):e50-e62.

Beuer F, Edelhoff D, Gernet W, Sorensen JA. Three-year clinical prospective evaluation of zirconia-based posterior fixed dental prostheses (FDPs). Clin Oral Investig. 2009;13(4):445-51.

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

Blatz MB, Sadan A, Martin J, Lang B. In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. J Prosthet Dent. 2004;91(4):356-62.

* 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

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

Bottino MA, Faria R, Valandro LF. *Percepção estética em próteses livre de metal em dentes naturais e implantes*. São Paulo: Artes Médicas; 2009.

Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier TA. Adhesion to tooth structure: a critical review of "macro" test methods. *Dent Mater*. 2010;26(2):e38-e49.

Chen L, Shen H, Suh BI. Effect of incorporating BisGMA resin on the bonding properties of silane and zirconia primers. *J Prosthet Dent*. 2013;110(5): 402-7.

Cheng HCK, Tsoi JKH, Zwahlen RA, Matinlinna JP. Effects of silica-coating and a zirconate coupling agent on shear bond strength of flowable resin-zirconia bonding. *Int J Adhes Adhes*. 2014;50:11-6.

Choy KL. Chemical vapour deposition of coatings. *Prog Mater Sci*. 2003;48(2):57-170.

de Castro HL, Corazza PH, Paes-Júnior Tde A, Della Bona A. Influence of Y-TZP ceramic treatment and different resin cements on bond strength to dentin. *Dent Mater*. 2012;28(11):1191-7.

Della Bona A. *Adesão às cerâmicas: evidências científicas para o uso clínico*. São Paulo: Artes Médicas; 2009.

Della Bona A, Kelly JR. The clinical success of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc*. 2008;139(Suppl 4):8S-13S.

Derand T, Molin M, Kvam K. Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces *Dent Mater*. 2005;21(12):1158-62.

Diez JS, Brigagão VC, Cunha L, Neves AC, da Silva-Concilio LR. Influence of diamondlike carbon-coated screws on the implant-abutment interface. *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2012;27(5):1055-60.

Druck CC, Pozzobon JL, Callegari GL, Dorneles LS, Valandro LF. Adhesion to Y-TZP ceramic: Study of silica nanofilm coating on the surface of Y-TZP. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2014May3. [Epub ahead of print].

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

Fridman A. *Plasma Chemistry.* New York: Cambridge University Press; 2008.

Gargari M, Gloria F, Napoli E, Pujia AM. Zirconia: cementation of prosthetic restorations. Literature review. *Oral Implantol.* 2010;3(4):25-9.

Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Hämmerle CH. Surface characterization of dental Y-TZP ceramic after air abrasion treatment. *J Dent.* 2012;40(9):723-35.

Januário AL. Avaliação da espessura e contaminantes da camada de óxido de titânio de diferentes marcas comerciais de implantes dentais osseointegráveis: análise por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios - x (XPS). [tese]. Piracicaba (SP): Faculdade de Odontologia de Piracicaba, UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas; 2001.

Kim MJ, Kim YK, Kim KH, Kwon TY. Shear bond strengths of various luting cements to zirconia ceramic: Surface chemical aspects. *J Dent.* 2011;39(11):795-803.

Koenig V, Vanheusden AJ, Le Goff SO, Mainjot AK. Clinical risk factors related to failures with zirconia-based restorations: an up to 9-year retrospective study. *J Dent.* 2013;41(12):1164-74.

Külünk T, Külünk S, Baba S, Oztürk O, Danişman S, Savaş S. The effect of alumina and aluminium nitride coating by reactive magnetron sputtering on the resin bond strength to zirconia core. *J Adv Prosthodont.* 2013;5(4):382-7.

Larsson C, Wennerberg A. The clinical success of zirconia-based crowns: a systematic review. *Int J Prosthodont.* 2014;27(1):33-43.

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

Liu D, Pow EN, Tsoi JK, Matinlinna JP. Evaluation of four surface coating treatments for resin to zirconia bonding. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2014;32:300-9.

Lorenzoni F, Leme V, Aguiar L, de Oliveira P, Martins L, Bonfante G. Evaluation of chemical treatment on zirconia surface with two primer agents and an alkaline solution on bond strength. *Oper Dent*. 2012;37(6):625-33.

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

Lung CY, Kukk E, Matinlinna JP. Shear bond strength between resin and zirconia with two different silane blends. *Acta Odontol Scand*. 2012;70(5):405-13.

Luthy H, Loeffel O, Hammerle CHF. Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. *Dent Mater*. 2006;22:195–200.

Mair L, Padipatvuthikul P. Variables related to materials and preparing for bond strength testing irrespective of the test protocol. *Dent Mater*. 2010;26(2):17-23.

Malaguti JG, Malaguti FL, Francischobe CE. Zirconia: o estado atual. In: Groisman M. *Reconstrução e estética em implantes. Uma abordagem clínica*. São Paulo: Elsevier Brasil; 2011.

Mandracci P, Mussano F, Ricciardi C, Ceruti P, Pirri F, Carossa S. Low temperature growth of thin film coatings for the surface modification of dental prostheses. *Surf Coat Technol*. 2008;202:2477–81.

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

Marshall SJ, Bayne SC, Baier R, Tomsia AP, Marshall GW. A review of adhesion science. *Dent Mater*. 2010;26(2):e11-e16.

May LG, Passos SP, Capelli DB, Ozcan M, Bottino MA, Valandro LF. Effect of silica coating combined to a MDP-based primer on the resin bond to Y-TZP ceramic. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2010; 95(1):69-74.

Medina-Valdivia JR. *Resistência de união entre cimentos resinosos e zircônia [tese]*. Bauru (SP): Faculdade de Odontologia de Bauru, USP - Universidade de São Paulo; 2011.

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

Moradabadi A, Roudsari SES, Yekta BE, Rahbar N. Effects of surface treatment on bond strength between dental resin agent and zirconia ceramic. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2014;34:311-7.

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.

Oliveira Júnior MS. Tratamento superficial de elastômeros EPDM por processos a plasma de micro-ondas [tese]. São José dos Campos (SP): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA; 2009.

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

Ozkurt Z, Kazazoğlu E. Clinical success of zirconia in dental applications. *J Prosthodont.* 2010;19(1):64-8.

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

Pelaez J, Cogolludo PG, Serrano B, Serrano JF, Suarez MJ. A four-year prospective clinical evaluation of zirconia and metal-ceramic posterior fixed dental prostheses. *Int J Prosthodont.* 2012;25(5):451-8.

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

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

Piasek JR, Wolter SD, Stoner BR. Development of a novel surface modification for improved bonding to zirconia. *Dent Mater.* 2011a;27(5):99-105.

Piasek JR, Wolter SD, Stoner BR. Enhanced bonding between YSZ surfaces using a gas-phase fluorination pretreatment. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2011b;98(1):114-9.

Placido E. Distribuição de tensões em testes de cisalhamento e micro-cisalhamento mediante análise de elementos finitos [tese]. São Paulo (SP): Faculdade de Odontologia de São Paulo, USP - Universidade de São Paulo; 2006.

Queiroz JRC, Benetti P, Massi M, Nogueira Jr L, Della Bona A. Effect of multiple firing and silica deposition on the zirconia-porcelain interfacial bond strength. *Dental Mater.* 2012;28(7):763-8.

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

Queiroz JR, Fissmer SF, Koga-Ito CY, Salvia AC, Massi M, Sobrinho AS et al. Effect of diamond-like carbon thin film coated acrylic resin on candida albicans biofilm formation. *J Prosthodont.* 2013a;22(6):451-5.

Queiroz JR, Massi M, Nogueira Jr L, Sobrinho AS, Bottino MA, Ozcan M. Silica-based nano-coating on zirconia surfaces using reactive magnetron sputtering: effect on chemical adhesion of resin cements. *J Adhes Dent.* 2013b;15(2):151-9.

Queiroz JRC, Nogueira Junior L, Massi M, Silva AM, Bottino MA, Sobrinho ASS et al. Si-based thin film coating on Y-TZP: influence of deposition parameters on adhesion of resin cement. *App Surf Sci.* 2013c;282:245– 52.

Rehder GP. Fabricação e caracterização de MEMS de carbeto de silício (a-SiC:H) obtido por PECVD [dissertação]. São Paulo (SP): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP - Universidade de São Paulo; 2005.

Roediger M, Gersdorff N, Huels A, Rinke S. Prospective evaluation of zirconia posterior fixed partial dentures: four-year clinical results. *Int J Prosthodont.* 2010; 23(2): 141-148.

Santos LA. Avaliação da resistência ao cisalhamento da zircônia após diferentes tratamentos de superfície [dissertação]. Bauru (SP): Faculdade de Odontologia de Bauru, USP - Universidade de São Paulo; 2011.

Sagirkaya E, Arikan S, Sadik B, Kara C, Karasoy D, Cehreli M. A randomized, prospective, open-ended clinical trial of zirconia fixed partial dentures on teeth and implants: interim results. *Int J Prosthodont*. 2012;25(3):221-31.

Sasse M, Eschbach S, Kern M. Randomized clinical trial on single retainer all-ceramic resin-bonded fixed partial dentures: influence of the bonding system after up to 55 months. *J Dent*. 2012;40(9):783-6.

Scaffa PMC. Efeito de diferentes tratamentos de superfície na resistência de união de um cimento resinoso à zircônia [dissertação]. Bauru (SP): Faculdade de Odontologia de Bauru, USP - Universidade de São Paulo; 2009.

Scherrer SS, Cesar PF, Swain MV. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dental Materials*. 2010;26(:2):e78-e93.

Selim AS, Hanafi S. Effect of fluorination on the surface texture of zircônia. *Surface Technology*. 1981;12:(3):287- 99.

Silva NR, Coelho PG, Valverde GB, Becker K, Ihrke R, Quade A, et al. Surface characterization of Ti and Y-TZP following non-thermal plasma exposure. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2011;99(1):199-206.

Smith RL, Villanueva C, Rothrock JK, Garcia-Godoy CE, Stoner BR, Piascik JR, et al. Long-term microtensile bond strength of surface modified zirconia. *Dent Mater*. 2011;27(8):779-85.

Subaşı MG, Inan O. Evaluation of the topographical surface changes and roughness of zirconia after different surface treatments. *Lasers Med Sci*. 2014;27(4):735-42.

Tartaglia GM, Sidoti E, Sforza C. A 3-year follow-up study of all-ceramic single and multiple crowns performed in a private practice: a prospective case series. *Clinics (São Pulo)*. 2011;66(12): 2063-70.

Teixeira EC, Piascik JR, Stoner BR, Thompson JY. Effect of YSZ thin film coating thickness on the strength of a ceramic substrate. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2007;83(2):459-63.

Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other nonsilicate ceramics: where are we now? *Dent Mater*. 2011;27(1):71-82.

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

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

Valverde GB, Coelho PG, Janal MN, Lorenzoni FC, Carvalho RM, Thompson VP et al. Surface characterisation and bonding of Y-TZP following non-thermal plasma treatment. *J Dent*. 2013;41(1):51-9.

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

Walton TR: An up to 15-year longitudinal study of 515 metal-ceramic FPDs: part 1. Outcome. *Int J Prosthodont* 2002;15:439-45.

Wolter SD, Piascik JR, Stoner BR. Characterization of plasma fluorinated zirconia for dental applications by X-ray photoelectron spectroscopy. *App Surf Sci*. 2011;257:10177-82.

Yamaguchi H, Ino S, Hamano N, Okada S, Teranaka T. Examination of bond strength and mechanical properties of Y-TZP zirconia ceramics with different surface modifications. *Dent Mater J*. 2012;31(3):472-80.

Xie H, Chen C, Dai W, Chen G, Zhang F. In vitro short-term bonding performance of zirconia treated with hot acid etching and primer conditioning etching and primer conditioning. *Dent Mater J*. 2013;32(6):928-38.

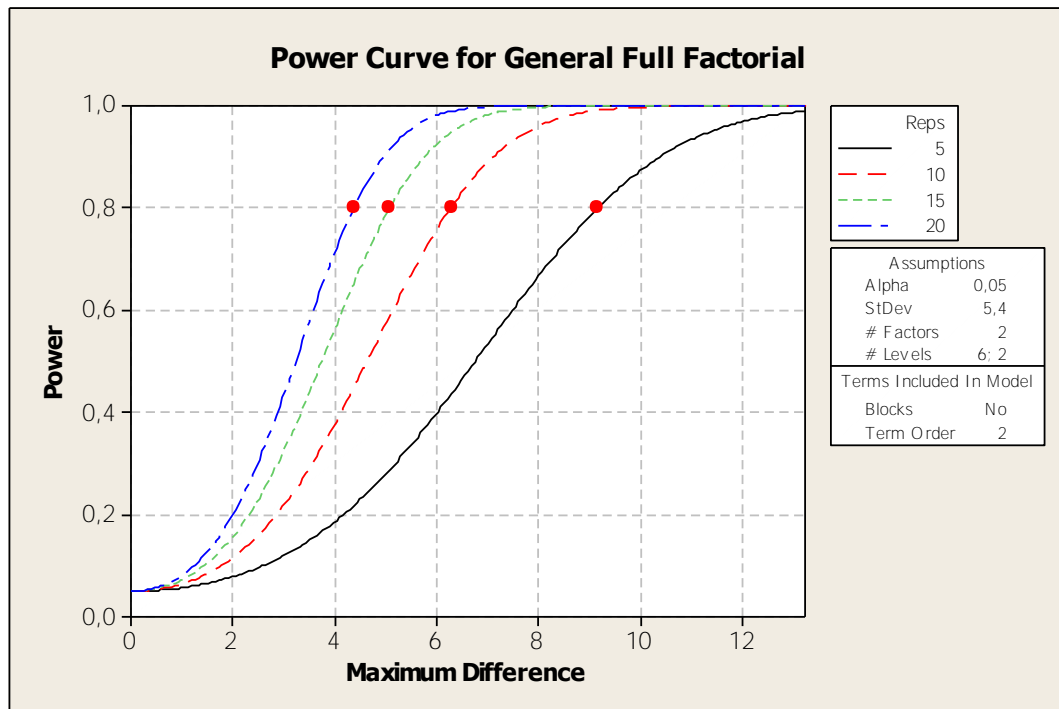
APÊNDICE A - Cálculo amostral baseado em desvio padrão de 5,4

Figura 63 - Cálculo amostral do estudo.

APÊNDICE B - Quadros dos valores de espessura dos nanofilmes à base de sílica e à base de fluoreto e da estatística descritiva dos mesmos.

Quadro 6 - Medidas da espessura dos nanofilmes

Medidas	Espessura do nanofilme à base de sílica		Espessura do nanofilme à base de fluoreto	
	(μm)	(nm)	(μm)	(nm)
1°	0,2394	239,4	0,1080	108,0
2°	0,2352	235,2	0,1130	113,0
3°	0,2266	226,6	0,1082	108,2
4°	0,2378	237,8	0,1226	122,6
5°	0,2277	227,7	0,1154	115,4

Quadro 7 - Estatística descritiva do número de medidas (N) realizadas na amostra, média (nm), mediana, desvio padrão e valor aproximado

Estatística Descritiva	N	Média	Mediana	Desvio Padrão	Valor aproximado
Nanofilme à base de sílica	5	233,34	235,20	5,86	~ 233 nm
Nanofilme à base de fluoreto	5	113,44	113,00	6,02	~113 nm

APÊNDICE C - Quadro dos resultados do ensaio de Ângulo de Contato (Goniometria) com água deionizada dos tratamentos de superfície

Quadro 8 - Valores de ângulo de contato , média e desvio padrão obtidos em cada amostra por tratamento superficial

Tratamento de Superfície	Zr _{polida}		Zr _{jat} [#]		Zr _{SiO2}		Zr _{jat+SiO2}		Zr _F		Zr _{jat+F}	
	Amostra	Ângulo de Contato (°)	Amostra	Ângulo de Contato (°)	Amostra	Ângulo de Contato (°)	Amostra	Ângulo de Contato (°)	Amostra	Ângulo de Contato (°)	Amostra	Ângulo de Contato (°)
Goniometria	1	59,0	1	11,2	1	22,3	1	12,5	1	7,5	1	(*)
	2	73,3	2	18,2	2	20,6	2	14,3	2	8,4	2	(*)
	3	75,3	3	22,4	3	22,6	3	15,9	3	8,3	3	(*)
Média	69,2		17,2		21,8		14,2		8,0		0,0 (*)	
Desvio Padrão	8,8		5,6		1,0		1,7		0,4		0,	

(*): Ângulo de Contato imensurável, adotou-se como zero

APÊNDICE D - Quadros dos resultados dos ensaios mecânicos de resistência adesiva (Cisalhamento) dos grupos sem envelhecimento

Quadro 9 - Amostras dos grupos experimentais sem envelhecimento e valores de resistência de união (MPa)

Grupos Sem Envelhecimento	Zr _{polida}		Zr _{jat} [#]		Zr _{SiO2}		Zr _{jat + SiO2}		Zr _F		Zr _{jat + F}	
	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)
	1	9,30	1	19,80	1	2,53	1	4,65	1	7,25	1	12,12
	2	(M)	2	22,20	2	2,59	2	4,65	2	12,77	2	9,47
	3	6,37	3	22,71	3	2,92	3	2,95	3	13,20	3	17,15
	4	8,67	4	13,28	4	3,81	4	9,20	4	12,21	4	13,74
	5	5,94	5	24,28	5	4,94	5	6,26	5	12,45	5	17,30
	6	11,32	6	15,33	6	3,70	6	5,97	6	12,30	6	9,60
	7	8,45	7	17,30	7	4,36	7	3,89	7	5,23	7	16,26
	8	(M)	8	19,17	8	3,59	8	4,22	8	16,89	8	14,70
	9	11,33	9	17,71	9	2,61	9	4,86	9	13,13	9	18,48
	10	12,23	10	18,75	10	5,36	10	4,55	10	6,48	10	7,72

*(M) Falha mista

APÊNDICE E - Quadro dos resultados dos ensaios mecânicos de resistência adesiva (Cisalhamento) dos grupos com envelhecimento

Quadro 10- Amostras dos grupos experimentais com envelhecimento e valores de resistência de união (MPa)

Grupos com Envelhecimento	Zr _{polida}		Zr _{jat} [#]		Zr _{SiO2}		Zr _{jat + SiO2}		Zr _F		Zr _{jat + F}	
	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)	Amostra	(MPa)
	1	7,59	1	14,52	1	FT	1	3,19	1	3,99	1	4,02
	2	6,57	2	14,71	2	FT	2	1,19	2	4,03	2	3,69
	3	7,86	3	(C)	3	FT	3	4,12	3	FT	3	3,81
	4	4,61	4	8,53	4	FT	4	3,75	4	3,66	4	3,44
	5	4,25	5	20,43	5	FT	5	2,11	5	3,52	5	2,56
	6	7,45	6	20,48	6	FT	6	3,36	6	3,57	6	FT
	7	7,87	7	(C)	7	FT	7	4,76	7	3,96	7	2,34
	8	3,61	8	13,47	8	FT	8	5,62	8	FT	8	10,18
	9	(M)	9	21,62	9	FT	9	FT	9	2,74	9	3,72
	10	7,75	10	9,67	10	FT	10	FT	10	5,29	10	FT

*(M) Falha mista, (C) Falha coesiva,:(FT) Falha durante a Termociclagem

APÊNDICE F - Grupo Zr_{polida}: imagens em estereomicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm

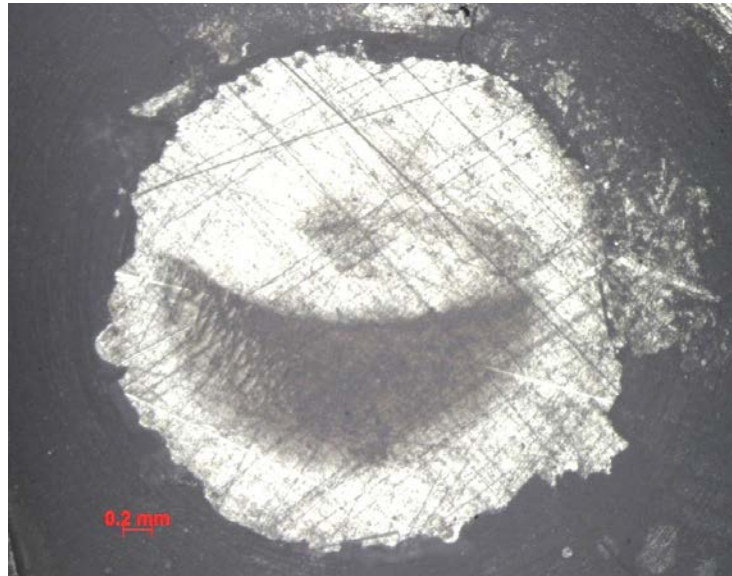


Figura 64 - Amostra 4; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso.



Figura 65 - Amostra 2; falha mista, $1/3 < \text{cimento resinoso} < 2/3$ da área adesiva.

APÊNDICE G - Grupo Zr_{polida} (TC): imagens em estereomicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm



Figura 66 - Amostra 1; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso.

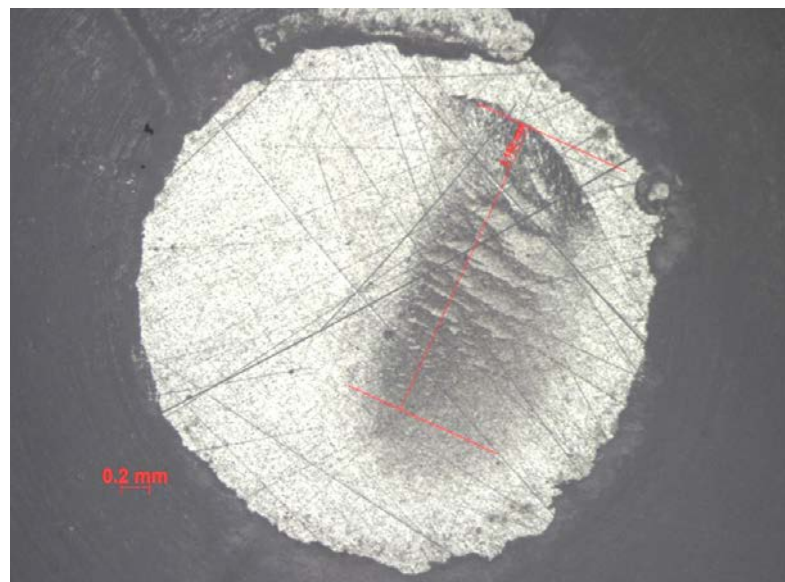


Figura 67 - Amostra 9; falha mista, $1/3 < \text{cimento resinoso} < 2/3$ da área adesiva.

APÊNDICE H - Grupo Zr_{jat}[#]: imagens em esteromicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm



Figura 68 - Amostra 2; falha adesiva, presença de cimento resinoso < 1/3 da área adesiva.

APÊNDICE I - Grupo Zr_{jat}[#] (TC): imagens em esteromicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm



Figura 69 - Amostra 6; falha adesiva, presença de cimento resinoso < 1/3 da área adesiva.

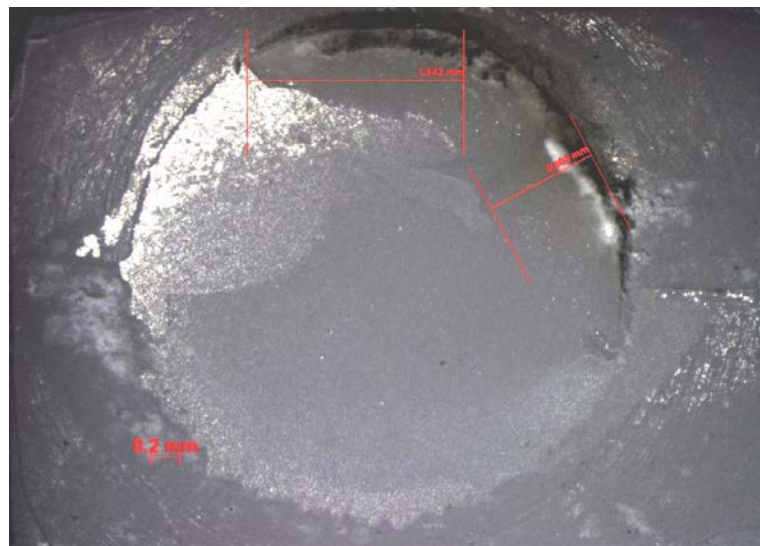
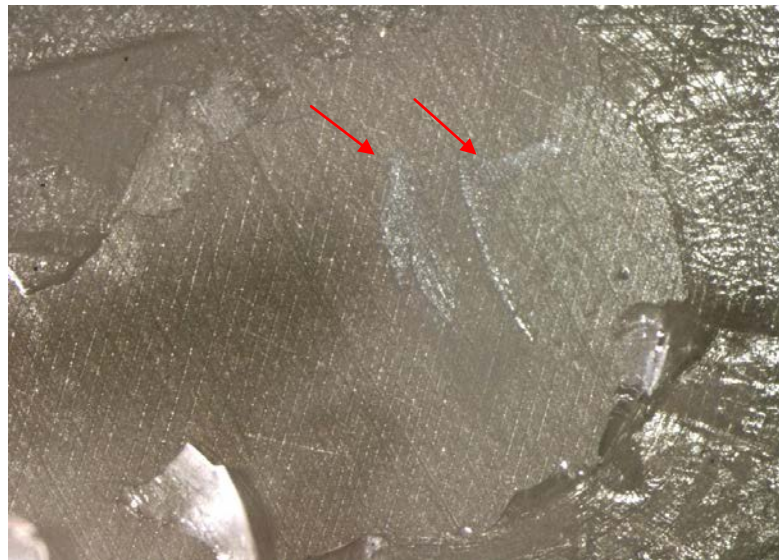


Figura 70 - Amostra 3; falha coesiva, cimento resinoso > 2/3 da área adesiva

APÊNDICE J - Grupo Zr_{SiO_2} : imagens em esteromicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm



Figuar 71 - Amostra 10; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso e delaminação do nanofilme (setas).

APÊNDICE K - Grupo $Zr_{\text{jat}}+SiO_2$: imagens em esteromicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm

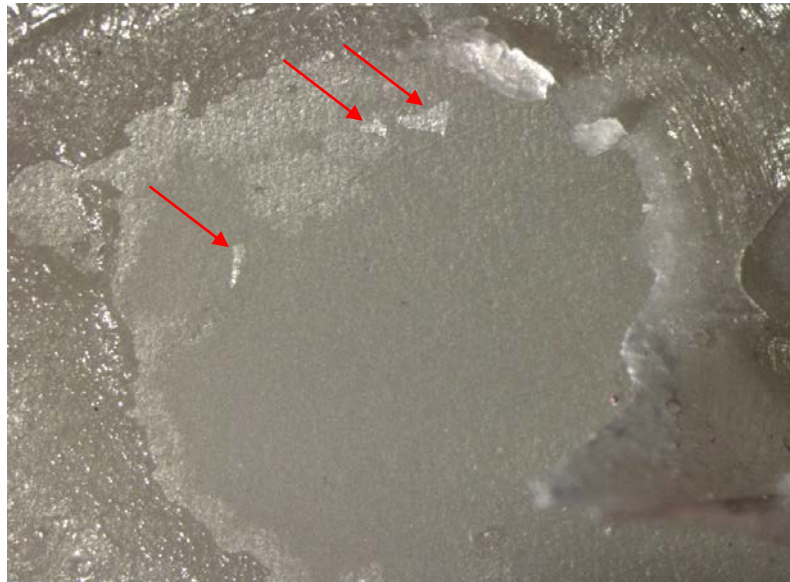


Figura 72 - Amostra 1; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso e delaminação do nanofilme (setas).

APÊNDICE L - Grupo $Zr_{\text{jat}}+\text{SiO}_2$ (TC): imagens em esteromicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm

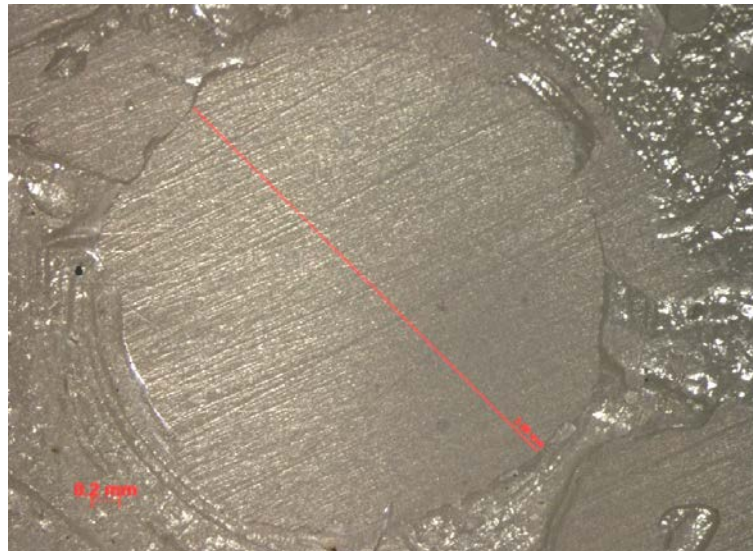


Figura 73 - Amostra 4; falha adesiva, área adesiva apresenta ausência de cimento resinoso

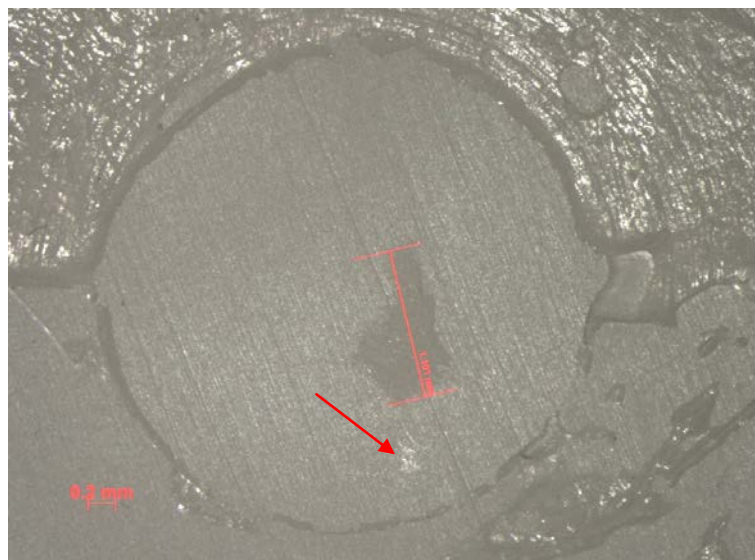


Figura 74 - Amostra 8; falha adesiva, presença de cimento resinoso $< 1/3$ da área adesiva e delaminação do nanofilme (seta).

APÊNDICE M - Grupo Zr_F: imagens em estereomicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm

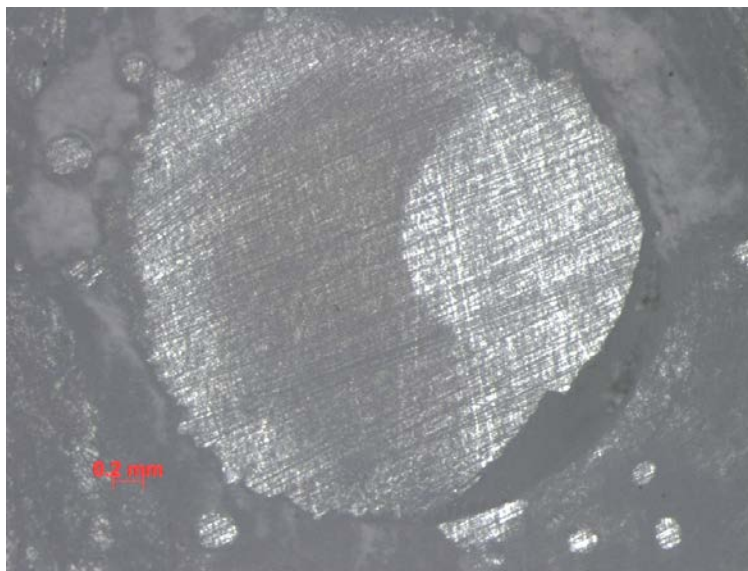


Figura 75 - Amostra 8 ; falha adesiva, presença de cimento resinoso < 1/3 da área adesiva.

APÊNDICE N - Grupo Zr_F (TC): imagens em esteromicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm

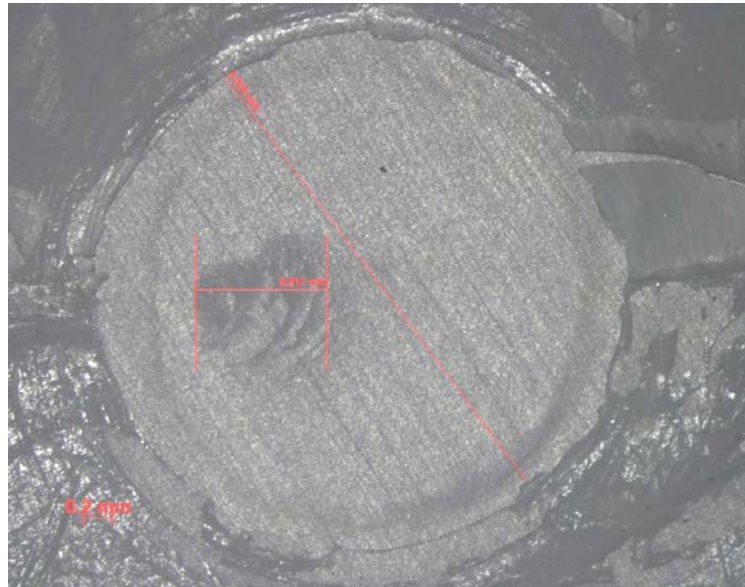


Figura 76 - Amostra 10; falha adesiva, presença de cimento resinoso < 1/3 da área adesiva.

APÊNDICE O - Grupo $Zr_{\text{jat+F}}$: imagens em estereomicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm

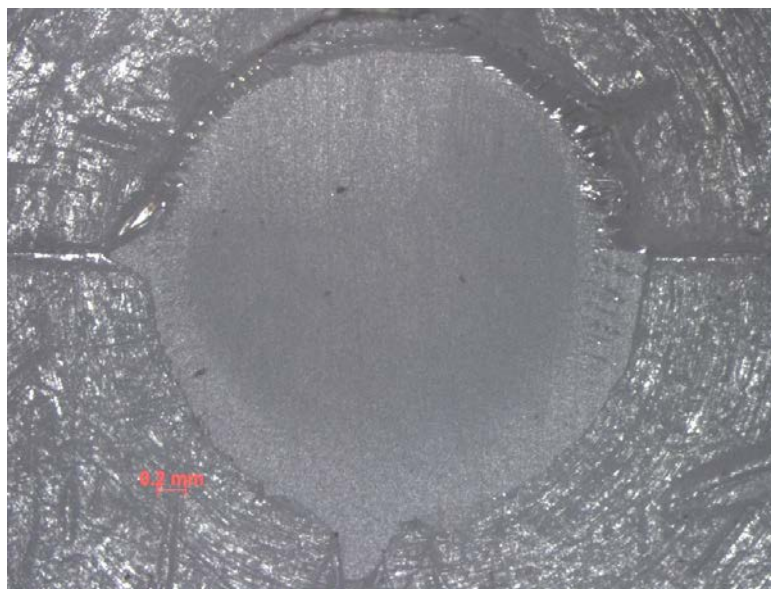


Figura 77 - Amostra 3; falha adesiva, ausência de cimento resinoso na área adesiva.

APÊNDICE P - Grupo Zr_{jat+F} (TC): imagens em estereomicroscópio das falhas após o ensaio de cisalhamento, em aumento de 20 x e escala de 0,2 mm

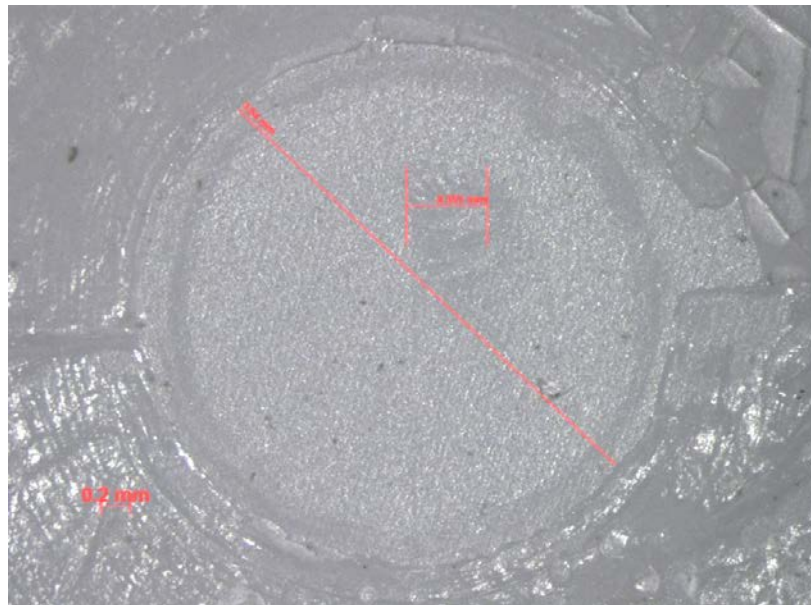


Figura 78 - Amostra 8; falha adesiva, presença de cimento resinoso < 1/3 da área adesiva.