



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

**NATHÁLIA DE CARVALHO RAMOS**

**EFEITO DE INFILTRAÇÕES DE SÍLICA PELO MÉTODO SOL-GEL  
EM UMA ZIRCÔNIA ODONTOLÓGICA: microestrutura,  
propriedades mecânicas, resistência de união e energia interfacial  
para fratura**

2018

**NATHÁLIA DE CARVALHO RAMOS**

**EFEITO DE INFILTRAÇÕES DE SÍLICA PELO MÉTODO SOL-GEL EM UMA  
ZIRCÔNIA ODONTOLÓGICA: microestrutura, propriedades mecânicas,  
resistência de união e energia interfacial para fratura**

Tese apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTORA, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA.

Área: Prótese Dentária. Linha de Pesquisa: Desempenho de materiais restauradores protéticos.

Orientadora: Pesq. III Dra. Renata Marques de Melo Marinho

Coorientador: Dr. Tiago Moreira Bastos Campos

São José dos Campos

2018

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2018]. Disponível em <http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao>

Apresentação gráfica e normalização de acordo com as normas estabelecidas pelo Serviço de Normalização de Documentos da Seção Técnica de Referência e Atendimento ao Usuário e Documentação (STRAUD).

Ramos, Nathália de Carvalho

Efeito de infiltrações de sílica pelo método sol-gel em uma zircônia odontológica: microestrutura, propriedades mecânicas, resistência de união e energia interfacial para fratura / Nathália de Carvalho Ramos. - São José dos Campos : [s.n.], 2018.

75 f. : il.

Tese (Doutorado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em Odontologia Restauradora - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2018.

Orientadora: Renata Marques de Melo Marinho

Coorientador: Tiago Moreira Bastos Campos

1. Cerâmica. 2. Zircônia. 3. Sílica gel. 4. Silicatos. I. Marinho, Renata Marques de Melo, orient. II. Campos, Tiago Moreira Bastos, coorient. III. Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos. IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' - Unesp. V. Universidade Estadual Paulista (Unesp). VI. Título.

## **BANCA EXAMINADORA**

**Pesquisadora III Dra. Renata Marques de Melo Marinho** (Orientador)

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

**Prof. Tit. Altair Antoninha Del Bel Cury**

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Faculdade de Odontologia

Campus de Piracicaba

**Prof. Tit. Marco Antonio Bottino**

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

**Prof. Dr. Paulo Francisco César**

Universidade de São Paulo (USP)

Faculdade de Odontologia

Campus de São Paulo

**Prof. Dr. Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra**

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

São José dos Campos, 10 de agosto de 2018.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, **Rosane e Manoel**, ao amor incondicional que eles mostram diariamente por mim. Sem vocês nada disso seria possível, sou eternamente grata por ser filha de vocês. Tudo o que eu conquisto é nosso e onde quer que eu vá, vocês estarão sempre comigo, em alma e coração.

Dedico ao **João Vitor**, meu namorado, que sempre esteve comigo e demonstra todo o amor e carinho que tem por mim em todos os gestos dele. Ele que escolheu, e escolhe, todos dias estar comigo para lutarmos juntos por nossos objetivos. Essa etapa concretiza mais uma fase que construímos juntos. Eu te amo meu amor.

Dedico também ao grande amigo **Marcos Vestali** (*in memoriam*), que foi muito mais do que um técnico que esteve conosco nesses anos de pós-graduação. Ele está em todos os meus trabalhos, em todos os equipamentos em que eu aprendi a usar e em cada cantinho do nosso laboratório. Está na nossa história, no título que eu conquisto hoje e em meu coração. Saudades eternas.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a **Deus**, por me abençoar, zelar por mim e principalmente por ter colocado sempre pessoas muito especiais no meu caminho. Não podemos conquistar nada sozinhos nessa vida e essa foi a grande lição de todos estes anos na pós-graduação.

Eu sempre soube da importância de todos em minha vida, mas quanto mais o tempo passa, mais eu percebo a importância dessa ligação fraterna. Agradeço à toda minha **família**, todos os tios, tias, primos, primas e avós. E em família eu coloco também um extensivo à família do João Vitor, que me acolheu sempre com muito carinho. Em nenhum momento foi fácil sair de casa, viver longe dos meus pais e de todos que sempre estiveram muito perto de mim. Mas quando se tem pessoas boas em nosso destino, tudo se acerta. Obrigada principalmente aos meus Tios **Lídia e Júlio**, com quem eu morei por mais de 6 anos em São José dos Campos e que me fizeram filha deles também e meus sogros, **Mônica e Luiz**, que me adotaram e fazem eu me sentir em casa. Obrigada pelo amor de toda a minha família, isso me sustenta.

Aos meus **Amigos**, e quantos amigos. Não vou ousar citar o nome de todos pois seria injusto esquecer de alguém, mas todos aqueles que estiveram comigo em algum momento durante esses 6 anos de pós-graduação - e também nos 4 anos de graduação - deixaram um pedacinho deles comigo. Uma das lições mais importantes dos últimos anos foi que todas as graças da vida são as pessoas que Deus coloca em nosso caminho, e eu recebi muitas bênçãos em forma de pessoas durante minha vida profissional e pessoal. Obrigada! Entretanto, preciso agradecer em especial ao **Júlio Luz**, que é o irmão que meus pais não me deram. Eu escolhi dividir minha vida com ele e escolhi tê-lo em meu caminho para sempre, uma escolha de coração. Meu parceiro profissional que está sempre ao meu lado.

Aos amigos e família que eu ganhei em New York: **Edmara, Ilana, Paula, Marina, Adolfo e Dimo**. Difícil falar de vocês sem me emocionar. Jamais pensei que realizar o doutorado sanduíche me proporcionaria viver e sentir tudo o que aconteceu. Não dá para explicar, só nós sabemos o tamanho da relação que construímos. Saudades de vivermos todos juntos na mesma cidade, saudade de ter vocês no meu dia-a-dia. Eu amo vocês com todo o meu coração.

Agradeço à minha orientadora Professora **Renata Melo**. Que longa e prazerosa jornada! Nove anos juntas, eu cresci e aprendi muito com ela. Todas as oportunidades que eu pude vivenciar nesses últimos anos aconteceram por você ou contaram com todo o seu apoio. A Nathália que sai hoje da pós-graduação vai levar muito da pesquisadora e pessoa Renata. Vou guardar com muito carinho cada memória boa do que vivemos em meu coração.

Ao meu coorientador e amigo **Tiago Campos**, que não só esteve comigo nesse projeto de tese, mas também ajudou muito na minha formação e se preocupa sempre com a continuidade da minha carreira. Ele é uma pessoa boa, de coração puramente bom, que merece sucesso e muitas

realizações. Preciso agradecer à amiga de pós-graduação e alunas de iniciação científica que contribuíram muito com esse trabalho: **Larissa Alves**, **Pamela Ricco** e **Gabriela Marcelle**, obrigada pela ajuda e pela amizade. Sem elas, o caminho teria sido muito mais árduo.

Agradeço ao Professor **Yu Zhang**, que me recebeu com todo o carinho na NYU e me proporcionou um crescimento profissional e pessoal enorme. Serei eternamente fã do pesquisador, líder, professor e homem que ele é. Assim agradeço novamente à **Marina Kaizer**, que é uma amiga maravilhosa, mas também é uma pesquisadora e professora incrível, que me orientou como ninguém mais faria. Eu gostaria que ela pudesse ter vindo para a minha banca de defesa só para que mais gente a conhecesse e soubesse do talento grandioso dela.

Agradeço a todos os **Professores da Faculdade de Odontologia da Unesp de São José dos Campos** e do Programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora. Em especial, agradeço ao nosso coordenador, Professor **Alexandre Borges**, que além de gerenciar brilhantemente o nosso programa, é um amigo que sei posso contar sempre. Ao Professor **Marco Antonio Bottino**, que está no meu coração. Eu o admiro como gestor, como profissional e como homem inovador que ele é, um professor que me orgulho de estar próxima. E ao Professor **Guilherme Saavedra**, que me acolheu em seu grupo, me ensinou muito e confiou em mim. Ele me proporcionou oportunidades incríveis e momentos de aprendizado que não me fazem querer sair de perto dele jamais. Obrigada pela confiança e amizade.

Obrigada aos Professores da banca, Prof. **Altair Del Bel Cury** e Prof. **Paulo Francisco César**, por disponibilizarem um tempo tão valioso para ler esse trabalho, fazer as considerações e, também, por terem participado de forma indireta para a minha formação. Vocês não foram escolhidos somente por serem pesquisadores de destaque em âmbito internacional, vocês foram escolhidos pois participaram do meu trajeto na pós-graduação e me ensinaram muito, mesmo que não tenha sido de forma presencial.

Agradeço a **Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”**, e ao **Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos** por todo o caminho que segui na Universidade. Ao **Departamento de Materiais Dentários e Prótese**, em nome de todos os funcionários e pacientes, que nos serviram em todo o curso. Agradeço também a **New York University (NYU) College of Dentistry**, ao **Biomaterials and Biomimetics Department** e seus professores pela oportunidade de ter feito uma grande parceria que ainda vai gerar muitos frutos.

Agradeço à **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pela bolsa de demanda social recebida no início do curso e pela manutenção de nosso programa de pós-graduação. Agradeço à **FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo)** por todo o financiamento dessa pesquisa através da minha bolsa de Doutorado Regular no País (2015/16387-7), da bolsa de Estágio Pesquisa no Exterior (BEPE 2016/20001-0) e do Auxílio Regular à Pesquisa do nosso grupo (2016/07920-6).

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>7</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>9</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>11</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 Zircônia odontológica e tratamentos de superfície</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2 Energia Interfacial para Fratura</b> .....	<b>21</b>
<b>3 PROPOSIÇÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
<b>4.1 Parte A - Caracterização, resistência à flexão biaxial e de união de zircônias infiltradas por sílica</b> .....	<b>27</b>
<b>4.1.1 Preparação dos espécimes</b> .....	<b>27</b>
<b>4.1.2 Infiltrações pelo método sol-gel</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1.3 Caracterização Microestrutural</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1.4 Ensaio de resistência à flexão biaxial</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1.5 Análise fractográfica</b> .....	<b>31</b>
<b>4.1.6 Ensaio de resistência de união</b> .....	<b>31</b>
<b>4.2 Parte B - Energia interfacial para fratura de uma zircônia infiltrada por sílica e uma zircônia graduada por vidro</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2.1 Preparação dos espécimes</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2.2 Teste para o cálculo da energia interfacial de fratura</b> .....	<b>36</b>
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>40</b>
<b>5.1 Caracterização Microestrutural</b> .....	<b>40</b>
<b>5.2 Resistência à flexão biaxial</b> .....	<b>47</b>
<b>5.3 Resistência de união</b> .....	<b>54</b>
<b>5.4 Energia interfacial para fratura</b> .....	<b>56</b>
<b>6 DISCUSSÃO</b> .....	<b>64</b>
<b>6.1 Parte A - Caracterização, resistência à flexão biaxial e de união de zircônias infiltradas por sílica</b> .....	<b>64</b>
<b>6.2 Parte B - Energia interfacial para fratura de uma zircônia infiltrada por sílica e uma zircônia graduada por vidro</b> .....	<b>67</b>
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>71</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema ilustrativo do contato oclusal de dentes antagonistas (a) e do espécime Brazil-nut (b).....	16
Figura 2 - Esquema ilustrativo do espécime utilizado por Wang et al. (2014b)	22
Figura 3 - Esquema ilustrativo do espécime utilizado por Wang et al. (2014a)	22
Figura 4 - Espécime NTP.....	23
Figura 5 - Esquema ilustrativo da distribuição dos grupos da parte A.....	28
Figura 6 - Processo de infiltração sol-gel.....	29
Figura 7 - Ensaio de flexão biaxial.....	30
Figura 8 - Teste de Resistência de união (Cisalhamento).....	32
Figura 9 - Geometria do espécime Brazil-nut.....	33
Figura 10 - Esquema ilustrativo da distribuição dos grupos da parte B.....	34
Figura 11 - Etapas realizadas durante a cimentação dos espécimes.....	36
Figura 12 - Espécime e Teste Brazil-nut.....	37
Figura 13 - Esquema Ilustrativo dos tipos de falha dos Brazil-nuts.....	39
Figura 14 - Micrografias das superfícies da zircônia controle.....	41
Figura 15 - Micrografias das superfícies da zircônia Infiltrada por sílica obtida através do metassilicato de sódio sem catalisador.....	41
Figura 16 - Micrografias das superfícies da zircônia Infiltrada por sílica obtida através do metassilicato de sódio com catalisador e uma imersão.....	42
Figura 17 - Micrografias das superfícies da zircônia Infiltrada por sílica obtida através do metassilicato de sódio com catalisador e duas imersões.....	42
Figura 18 - Micrografias das superfícies da zircônia infiltrada por sílica obtida através do metassilicato de sódio com catalisador e três imersões.....	43
Figura 19 - Micrografias das superfícies da zircônia Infiltrada por sílica obtida através do TEOS.....	44
Figura 20 - Micrografias das superfícies da zircônia controle e infiltrada.....	45
Figura 21 - Espectro de DRX.....	46
Figura 22 – Espectro de FT-IR.....	47

Figura 23 – Gráfico representativo dos valores de resistência de cada espécime e as médias dos grupos.....	48
Figura 24 - Gráfico da Análise de Weibull.....	50
Figura 25 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo Controle.....	51
Figura 26 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por metassilicato de sódio sem catalisador.....	52
Figura 27 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por metassilicato de sódio com catalisador e uma imersão.....	52
Figura 28 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por metassilicato de sódio com catalisador e duas imersões....	53
Figura 29 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por metassilicato de sódio com catalisador e três imersões.....	53
Figura 30 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por TEOS com catalisador.....	54
Figura 31 - Boxplot dos resultados de resistência de união.....	55
Figura 32 - Gráficos de tenacidade à fratura interfacial ( $G_c$ ) pelo ângulo de fase de carregamento.....	57
Figura 33 - DRX dos Brazil-nuts.....	60
Figura 34 - Imagens de MEV das superfícies de fratura dos Brazil-nuts.....	62
Figura 35 - Gráfico da distribuição dos tipos de falhas.....	63
Figura 36 - Imagem de MEV de uma superfície de fratura representativa do grupo sol-gel.....	63

Ramos NC. Efeito de infiltrações de sílica pelo método sol-gel em uma zircônia odontológica: microestrutura, propriedades mecânicas e energia interfacial para fratura [tese]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2018.

## RESUMO

O objetivo do estudo foi avaliar os efeitos de diferentes infiltrações de sílica pelo método sol-gel realizado com a presença de catalisadores nas propriedades mecânicas, microestrutura, características de superfície de uma zircônia Y-TZP, e na resistência de união entre a zircônia e um cimento resinoso, bem como avaliar a energia interfacial (tenacidade à fratura) na união de zircônia infiltrada por sílica ou vidro ao cimento resinoso. O estudo foi segmentado em duas partes, na parte A foram confeccionados 210 discos de Zircônia Y-TZP e divididos em 6 grupos, infiltrados por ácido silícico obtido por TEOS, infiltrados por ácido silícico obtido por metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ): sem catalisador, com catalisador, com duas e três imersões, e o grupo não infiltrado (controle). Os discos foram caracterizados com DRX, FT-IR e MEV, e depois foram submetidos ao ensaio de resistência à flexão biaxial. Os dados foram analisados com a estatística descritiva, ANOVA 1-fator e Teste de Tukey (95%), e também com a Análise de Weibull para determinar a homogeneidade estrutural. Adicionalmente foram produzidos espécimes retangulares de zircônia, que foram divididos da mesma forma que os grupos citados acima, para a realização do teste de resistência de união. Os espécimes infiltrados foram tratados com ácido fluorídrico 2% por 10 segundos e depois silanizados. Uma matriz de silicone foi adaptada com cera sobre as superfícies tratadas da zircônia e o cimento resinoso foi inserido dentro da matriz e fotopolimerizado. Metade das amostras foram ensaiadas após 24 horas da cimentação e a outra metade foi termociclada por  $6 \times 10^3$  ciclos térmicos ( $5^\circ\text{C}$ - $55^\circ\text{C}$ ) e ensaiadas ao final. Foi realizado o teste de cisalhamento com fio numa máquina de ensaios universal. Os dados foram analisados com ANOVA 1-fator e Teste de Tukey (95%). Na parte B deste trabalho, foram confeccionados espécimes Brazil nut para realizar o teste de tenacidade à fratura interfacial. As amostras foram usinadas e divididas em 3 grupos: não infiltradas (controle), infiltradas com ácido silícico obtido pelo metassilicato de sódio com catalisador com duas imersões e infiltradas com vidro pelo método proposto por Zhang e Kim (2009). As amostras do grupo controle foram jateadas com óxido de alumínio, as amostras infiltradas com ácido silícico e por vidro foram condicionadas com ácido fluorídrico. Todas as amostras foram silanizadas e cimentadas. Os espécimes foram armazenados por sete dias em uma estufa. Metade das amostras foram ensaiadas e a outra metade foi envelhecida por  $4 \times 10^4$  ciclos térmicos ( $5^\circ\text{C}$ - $55^\circ\text{C}$ ) e ensaiadas ao final. Foi realizado um teste de compressão com os espécimes colocados em 5 diferentes angulações ( $0^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $25^\circ$ ), dessa forma foram obtidas fraturas em tração pura, cisalhamento puro ou em ambos os modos. Foi calculada a energia interfacial para fratura da interface adesiva. Todas as superfícies dos espécimes foram observadas em estereomicroscópio e MEV para determinar as características de fratura (caminho percorrido pela trinca). Nas imagens de MEV das superfícies dos discos foi possível observar a presença da camada de sílica entremeada aos grãos de zircônia. No grupo infiltrado por TEOS a infiltração ocorreu de forma menos homogênea. Os espectros de DRX mostraram a formação

de uma fase cristalina intermediária de silicato de zircônia em todos os espécimes infiltrados. Em relação as propriedades mecânicas, os resultados mostraram que as infiltrações foram efetivas e houve a formação de multicamadas de sílica sobre a zircônia. O grupo infiltrado por três vezes consecutivas e controle mostraram a maior resistência à flexão, já o grupo infiltrado por duas vezes consecutivas mostrou a maior homogeneidade estrutural. Os resultados da parte B do estudo mostraram que a zircônia infiltrada por vidro aderida com cimento resinoso à base de monômeros fosfatados tem o maior valor de tenacidade interfacial, mesmo após o envelhecimento. Os grupos controle e sol-gel foram estatisticamente semelhantes. O envelhecimento não afetou os grupos sol-gel e infiltrado por vidro, mas causou uma diminuição nos valores de  $G_c$  do grupo controle. As análises de fratura mostraram que as falhas coesivas de cimento foram predominantes no grupo infiltrado por vidro, já as falhas adesivas foram observadas em todos os grupos. A duas infiltrações, sol-gel e por vidro, preveniram a transformação de fase da zircônia, enquanto o grupo controle mostrou um aumento de 6% de fase monoclinica após o envelhecimento. Assim, pode-se concluir que as infiltrações de sílica são efetivas e geram um material mais homogêneo e mais susceptível à adesão ao cimento resinoso, e que o melhor padrão foi encontrado ao infiltrar sílica obtida através do metassilicato de sódio com duas imersões. O método de infiltração por vidro aumenta a tenacidade à fratura interfacial da zircônia cimentada com cimento resinoso à base de monômeros fosfatados, e o envelhecimento não afeta a tenacidade à fratura interfacial de ambas as infiltrações (sílica e vidro).

Palavras-chave: Cerâmica. Zircônia. Sílica Gel. Silicatos.

Ramos NC. *Effect of silica infiltrations by the sol-gel method on a dental zirconia: microstructure, mechanical properties and interfacial fracture energy [doctorate thesis].* São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2018.

## **ABSTRACT**

The objective of this study was to evaluate the effects of different silica infiltrations by the sol-gel method performed with catalyst on the mechanical properties, microstructure, surface characteristics of a Y-TZP zirconia, and the bond strength between zirconia and a resin cement. Also evaluate the fracture toughness at the junction of zirconia infiltrated by silica or glass to the resin cement. 210 Zirconia Y-TZP discs were prepared and divided into 6 groups, infiltrated by silicic acid obtained by TEOS, infiltrated by silicic acid obtained by sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ): without catalyst, with catalyst, with two and three immersions, and non-infiltrated group (control). The disks were characterized with XRD and SEM, and were then subjected to the biaxial flexural strength test. The data were analyzed with descriptive statistics, 1-way ANOVA and Tukey Test (95%), and also with Weibull Analysis to determine the structural homogeneity. Additionally, rectangular zirconia specimens were produced which were divided as the groups cited above for the bond strength test. The infiltrated specimens were treated with hydrofluoric acid, then all specimens were silanized. A silicon matrix was waxed onto the zirconia treated surfaces and the resin cement was inserted into the matrix and photopolymerized. Half of the samples were tested after 24 hours of cementation and the other half was thermocycled by  $6 \times 10^3$  thermal cycles ( $5^\circ\text{C}$ - $55^\circ\text{C}$ ) and tested at the end. The wire shear test was performed on a universal testing machine. The data were analyzed with 1-way ANOVA and Tukey Test (95%). In the second part of this work, Brazil nut specimens were made to perform the interfacial fracture toughness test. The samples were machined and divided into 3 groups: non-infiltrated (control), infiltrated with silicic acid obtained by sodium metasilicate with catalyst and two immersions, and infiltrated with glass by the method proposed by Zhang and Kim (2009). The samples from the control group were sandblasted with aluminum oxide, the samples infiltrated with silicic acid and glass were conditioned with hydrofluoric acid. All samples were silanized and cemented. The specimens were stored for seven days, half of the samples were tested and the other half was aged for  $4 \times 10^4$  thermal cycles ( $5^\circ\text{C}$ - $55^\circ\text{C}$ ) and tested at the end. A compression test was performed with the specimens placed at 5 different angles ( $0^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $25^\circ$ ), thus obtaining fractures in pure traction, pure shear or in mixity modes. The interfacial energy was calculated for fracture of the adhesive interface. All surfaces of the specimens were observed in stereomicroscope and SEM to determine the fracture characteristics. In the SEM images of the disc surfaces it was possible to observe the presence of the silica layer dispersed with the zirconia grains. In the group infiltrated by TEOS, the infiltration was less homogeneously. XRD spectra showed the formation of an intermediate crystalline phase of zirconia silicate in all infiltrated specimens. In relation to the mechanical properties, the results showed that the infiltrations were effective and formed silica multilayers on zirconia. The group infiltrated for three consecutive times showed the greatest flexural strength and was similar to the control group, but the infiltrated group by two consecutive times showed

*the greatest structural homogeneity. The part B results showed that glass-infiltrated zirconia had the highest interfacial toughness value even after aging. The control and sol-gel groups were statistically similar. Aging did not affect the sol-gel and glass-infiltrated groups, but caused a decrease in interfacial toughness values of the control group. The fracture analysis showed that the cohesive defects of cement were predominant in the glass-infiltrated group, and adhesive failures were observed in all groups. Both infiltrations, sol-gel and glass, prevented the phase transformation of zirconia, while the control group showed a 6% increase in monoclinic phase content after aging. Thus, it can be concluded that silica infiltrations are effective and generate a more homogeneous material and more susceptible to adhesion to the resin cement, and that the best standard to infiltrate was found using silica obtained through sodium metasilicate with two immersions. The glass infiltration method increases the interfacial fracture toughness of the zirconia, and aging does not affect the interfacial fracture toughness of both infiltrations (silica and glass).*

*Keywords: Y-TZP ceramic. Silica Gel. Silicates. Silicic Acid.*

## 1 INTRODUÇÃO

Propriedades como dureza (Miyazaki et al., 2013), estabilidade química (Ardlin, 2002) e a aparência semelhante à do dente natural levaram ao rápido desenvolvimento das cerâmicas como material restaurador, com o objetivo básico de tentar satisfazer o crescente aumento da exigência estética e de durabilidade do mercado atual.

As cerâmicas odontológicas com melhor estética são os silicatos como cerâmica feldspática e dissilicato de lítio (Figueiredo-Pina et al., 2013). Porém essas cerâmicas apresentam propriedades mecânicas, como resistência à flexão e tenacidade à fratura, inferiores em relação à zircônia (Wendler et al., 2017; Wendler et al., 2018). A zircônia tem sido muito utilizada para confecções de próteses dentárias, principalmente para infra-estrutura de coroas e próteses parciais fixas, devido à sua alta tenacidade à fratura (Denry, Kelly, 2008); Trata-se de polimorfo que existe sob três formas: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c). O notável desempenho da zircônia, já explorado em diversas aplicações médicas e de engenharia, deve-se principalmente à transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica. Esta transformação pode ser induzida por fatores termomecânicos, resultando num aumento de volume de cerca de 3-4%. Esse aumento de volume gera tensões compressivas superficiais ou na ponta de uma eventual trinca (Guazzato et al., 2004; Mochales et al., 2011). Neste caso, para que a trinca se propague, ela deve superar a tensão compressiva que foi formada ao seu redor. Este mecanismo de tenacificação explica a elevada resistência à fratura da zircônia quando comparada à outras cerâmicas, o que permite também uma substancial redução na espessura das sobreestruturas (Guazzato et al., 2004; Mochales et al., 2011).

Uma solução comum é usar a zircônia como uma cerâmica de infraestrutura e os silicatos apenas como cobertura estética. O problema é a falta de compatibilidade entre as cerâmicas, devido às diferenças de módulo de elasticidade, coeficientes de expansão térmica diferentes, baixa condutividade térmica da zircônia e dificuldades de interdifusão das cerâmicas, prejudicando a interface (Benetti et al., 2010). Essas questões podem gerar falhas principalmente dos silicatos (lascamentos e descolamentos), devido à tensão residual gerada no processo de sinterização (Sailer

et al., 2007; Swain, 2009).

Mesmo sendo utilizada como material monolítico, a zircônia ainda apresenta uma dificuldade de promover adesão com outro material, cimento resinoso por exemplo, comparado com as cerâmicas vítreas (Thompson et al., 2011). Para as cerâmicas vítreas, o condicionamento da superfície com ácido hidrófluorídrico é um meio eficaz na promoção de união mecânica ao agente cimentante resinoso. Porém a zircônia não possui reatividade superficial aos ácidos comumente usados, então são realizados tratamentos superficiais como o jateamento e a utilização de primers ou silanos para melhorar sua adesão à estrutura dental. A silanização é um método que proporciona a união química entre a fase inorgânica da cerâmica e a fase orgânica do material resinoso aplicado sobre a superfície cerâmica condicionada (Thompson et al., 2011). Já o jateamento com óxido de alumínio, comumente realizado em laboratórios de prótese, geralmente não se mostra eficiente em melhorar a adesão e cria microdefeitos que podem comprometer a resistência do material em longo prazo (Curtis et al., 2006).

Até o momento, o método mais recomendado para restaurações de zircônia é a combinação do jateamento de partículas de óxido de alumínio com a aplicação de um monômero à base de fosfato, como um promotor de aderência. Porém, ambos os métodos de adesão não são duráveis (Magne et al., 2010). Outra alternativa, ainda apenas experimental, é a utilização de restaurações totalmente em zircônia recobertas ou infiltradas com vidro (Zhang et al., 2012; Vanderlei et al., 2014). Neste caso, a camada de vidro recobre a infraestrutura, inclusive a superfície de cimentação. Segundo Zhang et al. (2012), quando a infiltração é realizada tem-se uma restauração mais estética que aquela apenas em zircônia. Também, obtém-se uma restauração mais resistente e menos susceptível a fraturas por lascamento que a coberta com porcelana, pois a fina camada de vidro se adere melhor à zircônia e faz com que as tensões sejam transferidas para a infraestrutura, que tem maior tenacidade à fratura. Além disso, cria-se uma superfície propensa ao condicionamento com ácido (ácido-sensível) e à silanização, aumentando a resistência do conjunto. O fato de a zircônia não ficar exposta ao meio bucal também é outra vantagem, pois a degradação em baixa temperatura (150-400°C) ocorre com a transformação de fase tetragonal em monoclinica. Após a transformação, há um aumento da porosidade e rugosidade na superfície, abrindo caminho para penetração de água, que é corrosiva (Chevalier et

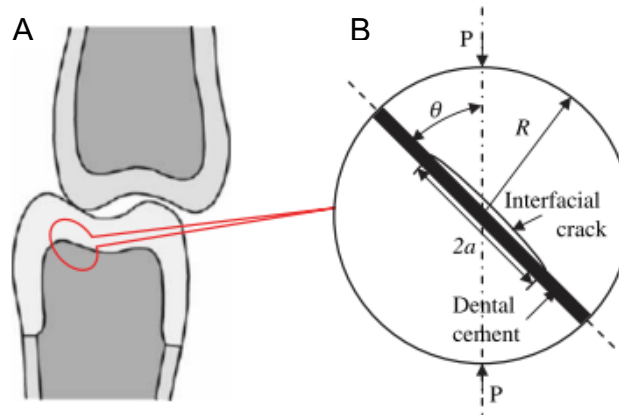


al., 2009).

Um novo método de infiltração de sílica pura em uma zircônia Y-TZP usando uma técnica sol-gel é proposto nesse estudo, com a intenção de criar uma camada sensível ao ataque ácido e silanização, com baixo custo e curto tempo laboratorial. Com essa infiltração, também objetivamos produzir uma zircônia graduada, pois este tipo de material apresenta melhor capacidade de suportar cargas mediante o aumento gradual do módulo elástico da camada mais externa para o interior do material (Zhang, Kim, 2009). O tempo do processo de infiltração que estabelecemos em nosso laboratório é de 5 dias (Campos et al., 2016), porém com a agilidade que o mercado exige é necessário que este tempo laboratorial seja diminuído para se tornar viável. Além disso, a zircônia imersa em água está sujeita a lixiviação, então o tempo de imersão deverá ser sempre o menor possível.

Para testar a resistência de união de interfaces adesivas são utilizados testes de tração e cisalhamento, nas modalidades “micro” ou “macro”, mas os resultados obtidos com estes testes são frequentemente dependentes da distribuição de defeitos com forma, tamanho e localização variadas na interface adesiva. Além disso, estes testes não simulam o cenário complexo de distribuição de cargas existente na função oclusal dos dentes na cavidade oral (Wang, Suo, 1990). A distribuição não uniforme das tensões é outro aspecto crítico desses testes, a concentração de tensão é ainda mais grave em amostras carregadas em cisalhamento, em comparação com a tração (Braga et al., 2010). Neste estudo serão utilizados os espécimes Brazil-nut (Figura 1), usados para mensurar a tenacidade à fratura interfacial através da gama completa de modos de falha (mistas, por tração e por cisalhamento) obtidos por teste de compressão com diferentes angulações (Zhou et al., 2006).

Figura 1 - Esquema ilustrativo do contato oclusal de dentes antagonistas (a) e do espécime Brazil nut (b)



Fonte: Zhou et al., 2006.

Não existe na literatura um consenso sobre o melhor tratamento de superfície para as cerâmicas à base de zircônia. E dentro dos novos tratamentos existentes, como as infiltrações com vidro ou sílica, ainda não existem protocolos que definam as melhores condições para garantir bons resultados.

## 7 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados encontrados nesse estudo e considerando as limitações de um estudo *in vitro*, é possível concluir que:

- a) as infiltrações de sílica obtidas através do metassilicato de sódio pelo método sol-gel são efetivas e geram um material mais homogêneo e mais susceptível à adesão ao cimento resinoso;
- b) a infiltração realizada com sílica obtida por TEOS não produz uma superfície infiltrada homogênea, não é capaz de preencher os defeitos e não melhora a adesão ao cimento resinoso;
- c) até o momento, o protocolo ideal de infiltração é realizado com sílica obtida através do metassilicato de sódio com duas imersões de forma rápida utilizando catalisador;
- d) a infiltração de vidro realizada na superfície da zircônia aumenta a tenacidade à fratura interfacial do material; enquanto a zircônia infiltrada por sílica sol-gel associada ao cimento à base de monômeros fosfatados mantém a mesma tenacidade à fratura interfacial da zircônia jateada com partículas associada ao cimento à base de monômeros fosfatados;
- e) o envelhecimento degradou a interface adesiva e diminuiu a resistência ao cisalhamento de todas as superfícies, infiltradas ou não. Entretanto, o envelhecimento não afetou a tenacidade à fratura interfacial da zircônia infiltrada com sílica pelo método sol-gel ou infiltrada por vidro associadas ao cimento à base de monômeros fosfatados.

## REFERÊNCIAS\*

- Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dent Mater.* 2002 Dec;18(8):590-5.
- Baldassarri M, Stappert CF, Wolff MS, Thompson VP, Zhang Y. Residual stresses in porcelain-veneered zirconia prostheses. *Dent Mater.* 2012 Aug;28(8):873-9.
- Benetti P, Della Bona A, Kelly JR. Evaluation of thermal compatibility between core and veneer dental ceramics using shear bond strength test and contact angle measurement. *Dent Mater.* 2010 Aug;26(8):743-50.
- Benetti P, Kelly JR, Sanchez M, Della Bona A. Influence of thermal gradients on stress state of veneered restorations. *Dent Mater.* 2014 May;30(5):554-63.
- Bottino MA, Bergoli C, Lima EG, Marocho SM, Souza RO, Valandro LF. Bonding of Y-TZP to dentin: effects of Y-TZP surface conditioning, resin cement type, and aging. *Oper Dent.* 2014 May-Jun;39(3):291-300.
- Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier TA. Adhesion to tooth structure: a critical review of "macro" test methods. *Dent Mater.* 2010 Feb;26(2):e38-49.
- Campos TM, Ramos NC, Machado JP, Bottino MA, Souza RO, Melo RM. A new silica-infiltrated Y-TZP obtained by the sol-gel method. *J Dent.* 2016 May;48:55-61.
- Castro Y, Aparicio M, Moreno R, Durán A. Silica-zirconia sol-gel coatings obtained by different synthesis routes. *J Solgel Sci Technol.* 2005 Mar;35:41-50.
- Chai H, Kaizer M, Chughtai A, Tong H, Tanaka C, Zhang Y. On the interfacial fracture resistance of resin-bonded zirconia and glass-infiltrated graded zirconia. *Dent Mater.* 2015 Nov;31(11):1304-11.
- Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc.* 2009; 92(9):1901-20.
- Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJ. The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic. *J Dent.* 2006 Mar;34(3):195-206
- Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008 Mar;24(3):299-307.

\* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [atualizado 04 nov 2015; acesso em 25 jan 2016]. U.S. National Library of Medicine; [about 6 p.]. Disponível em: [http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform\\_requirements.html](http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html)

Everson P, Addison O, Palin WM, Burke FJ. Improved bonding of zirconia substructures to resin using a "glaze-on" technique. *J Dent*. 2012 Apr;40(4):347-51.

Figueiredo-Pina CG, Monteiro A, Guedes M, Maurício A, Serro AP, Ramalho A, et al. Effect of feldspar porcelain coating upon the wear behavior of zirconia dental crowns. *Wear*. 2013 297(1-2):6.

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

Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater*. 1998 Jan;14(1):64-71.

Kim BK, Bae HE, Shim JS, Lee KW. The influence of ceramic surface treatments on the tensile bond strength of composite resin to all-ceramic coping materials. *J Prosthet Dent*. 2005 Oct;94(4):357-62.

Kitayama S, Nikaido T, Takahashi R, Zhu L, Ikeda M, Foxton RM, et al. Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic. *Dent Mater*. 2010 May;26(5):426-32.

Liu R, Su T, Zhang Y, Zhang Y, Jiang D, Shao L. The effect of graded glass-zirconia structure on the bond between core and veneer in layered zirconia restorations. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2015 Mar;46:197-204. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.02.017.

Lung CYK, Kukk E, Martinlinna JP. The effect of silica-coating by sol-gel process on resin-zirconia bonding. *Dent Mater J*. 2013 Nov;32(1):165-72. doi:10.4012/dmj.2012-100.

Magne P, Paranhos MP, Burnett LH, Jr. New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements. *Dent Mater*. 2010 Apr;26(4):345-52.

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

Melo RM, Rahbar N, Soboyejo W. Interfacial fracture of dentin adhesively bonded to quartz-fiber reinforced composite. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2011 May 10;31(4):770-4.

Mesmar S, Ruse ND. Interfacial Fracture Toughness of Adhesive Resin Cement - Lithium-Disilicate/Resin-Composite Blocks. *J Prosthodont*. 2017 Sep 15. doi: 10.1111/jopr.12672. [Epub ahead of print].

Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res.* 2013 Oct;57(4):236-61.

Mochales C, Maerten A, Rack A, Cloetens P, Mueller WD, Zaslansky P, et al. Monoclinic phase transformations of zirconia-based dental prostheses, induced by clinically practised surface manipulations. *Acta Biomater.* 2011 Jul;7(7):2994-3002.

Monteiro EBC. Confiabilidade de coroas com infraestrutura em zircônia sob fadiga deslizante: efeito do tipo de tratamento interno para cimentação [dissertação]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2014.

Nasrin S, Katsube N, Seghi RR, Rokhlin SI. Survival predictions of ceramic crowns using statistical fracture mechanics. *J Dent Res.* 2017 May;96(5):509-15.

Pape FW, Pfeiffer P, Marx R. Bond strength of etched In-Ceram(R) to tooth enamel. *ZWR.* 1991 Jul;100(7):450-3.

Passos SP, Kimpara ET, Bottino MA, Rizkalla AS, Santos GC, Jr. Effect of ceramic thickness and shade on mechanical properties of a resin luting agent. *J Prosthodont.* 2014 Aug;23(6):462-6.

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

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

Rahbar N, Jorjani M, Riccardelli C, Wheeler G, Yakub I, Tan T, et al. Mixed mode fracture of marble/adhesive interfaces. *Mater Sci Eng A Struct Mater.* 2010 Jul 15;527(18-19):4939-46.

Ramos GF, Monteiro EB, Bottino MA, Zhang Y, Marques de Melo R. Failure probability of three designs of zirconia crowns. *Int J Periodontics Restorative Dent.* 2015 Nov-Dec;35(6):843-9.

Ramos Nde C, Campos TM, Paz IS, Machado JP, Bottino MA, Cesar PF, et al. Microstructure characterization and SCG of newly engineered dental ceramics. *Dent Mater.* 2016 Jul;32(7):870-8.

Ruse ND, Troczynski T, MacEntee MI, Feduik D. Novel fracture toughness test using a notchless triangular prism (NTP) specimen. *J Biomed Mater Res.* 1996 Aug;31(4):45763 (1996)

Sadan A, Blatz MB, Lang B. Clinical considerations for densely sintered alumina and zirconia restorations: Part 1. *Int J Periodontics Restorative Dent.* 2005 Jun;25(3):213-9.

Sailer I, Feher A, Filser F, Gauckler LJ, Luthy H, Hammerle CH. Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. *Int J Prosthodont*. 2007 Jul-Aug;20(4):383-8.

Samodurova A, Kocjan A, Swain MV, Kosmac T. The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics. *Acta Biomater*. 2015 Jan;11:477-87.

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

Swain MV. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta Biomater*. 2009 Jun;5(5):1668-77.

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

Tsuo Y, Yoshida K, Atsuta M. Effects of alumina-blasting and adhesive primers on bonding between resin luting agent and zirconia ceramics. *Dent Mater J*. 2006 Dec;25(4):669-74.

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

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 Mar-Apr;37(2):181-7.

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

Villefort RF, Amaral M, Pereira GKR, Campos TMB, Zhang Y, Bottino MA et al. Effects of two grading techniques of zirconia material on the fatigue limit of full-contour 3-unit fixed dental prostheses. *Dent Mater*. 2017 Apr;33(4):e155-64. <http://doi.org/10.1016/j.dental.2016.12.010>

Wang G, Zhang S, Bian C, Kong H. Effect of zirconia surface treatment on zirconia/veneer interfacial toughness evaluated by fracture mechanics method. *J Dent*. 2014a Jul;42(7):808-15.

Wang G, Zhang S, Bian C, Kong H. Fracture mechanics analyses of ceramic/veneer interface under mixed-mode loading. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2014b Nov;39:119-28.

Wang J, Suo Z. Experimental-determination of interfacial toughness curves using brazil-nut-sandwiches. *Acta Metall Mater.* 1990 38(7):1279-90.

Wendler M, Belli R, Petschelt A, Mevec D, Harrer W, Lube T, et al. Chairside CAD/CAM materials. Part 2: Flexural strength testing. *Dent Mater.* 2017 Jan;33(1):99-109.

Wendler M, Belli R, Valladares D, Petschelt A, Lohbauer U. Chairside CAD/CAM materials. Part 3: Cyclic Fatigue parameters and lifetime predictions. *Dent Mater.* 2018 Jun;34(6):910-21.

Yang B, Barloi A, Kern M. Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater.* 2010 Jan;26(1):44-50.

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

Zhang Y, Chai H, Lee JJ, Lawn BR. Chipping resistance of graded zirconia ceramics for dental crowns. *J Dent Res.* 2012 Mar;91(3):311-5.

Zhang Y, Kim JW. Graded structures for damage resistant and aesthetic all-ceramic restorations. *Dent Mater.* 2009 Jun;25(6):781-90.

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

Zhou J, Huang M, Sagnang F, Soboyejo WO. Interfacial failure of a dental cement composite bonded to glass substrates. *Dent Mater.* 2006 Jun;22(6):585-91.