

Sandro Basso Bitencourt

**Desenvolvimento e caracterização físico-química de um novo filme
de PECVD na melhora da resistência de união entre a Y-TZP e a
cerâmica de cobertura**

**Araçatuba - SP
2017**

Sandro Basso Bitencourt

**Desenvolvimento e caracterização físico-química de um novo filme
de PECVD na melhora da resistência de união entre a Y-TZP e a
cerâmica de cobertura**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Araçatuba – UNESP, para a obtenção do Título de Mestre em Odontologia – Área de Concentração Prótese Dentária.

Orientadora: Prof^a Adj. Daniela Micheline dos Santos

Coorientador: Prof. Ass. Dr. Aldiéris Alves Pesqueira

**Araçatuba - SP
2017**

Catálogo na Publicação (CIP)

Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação – FOA / UNESP

B624a

Bitencourt, Sandro Basso.

Desenvolvimento e caracterização físico-química de um novo filme de PECVD na melhoria da resistência de união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura /

Sandro Basso Bitencourt. – Araçatuba, 2017

63 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia de Araçatuba

Orientadora: Profa. Daniela Micheline dos Santos

Coorientador: Prof. Aldiéris Alves Pesqueira

1. Zircônio 2. Gases em plasma 3. Resistência ao cisalhamento 4. Cerâmica I. T.

Black D3
CDD 617.6



Dedicatória

Dedicatória



À minha mãe, Suzaine,

que, sem ela, jamais estaria completando esse ciclo. Sem todo seu amor, dedicação e renúncias por mim jamais seria quem sou hoje. Obrigado por cada momento de carinho, por cada momento de aprendizado e obrigado por todo o amor que tens por mim.

Essa vitória não é só minha, pois só estou me tornando mestre por causa do seu amor e seu exemplo maravilhoso. Agradeço à Deus por ser seu filho e tenho o orgulho de dizer que tenho a **melhor** mãe do mundo! Te amo.

*Agradecimentos
Especiais*

Agradecimentos Especiais



Agradeço primeiramente a **Deus**, pelo dom da vida, pela minha família maravilhosa e por todas as oportunidades que me proporcionou. Agradeço por todas as dificuldades, que me fizeram crescer, e por todas as felicidades que pude vivenciar. Além disso, sou muito grata pelos amigos que Ele colocou no meu caminho, que juntos com a minha família são grandes apoios para que eu alcance a minha realização profissional.

À minha vó, **Lacy**, que sempre acreditou em mim e, além disso, sempre investiu em minha formação. Muito obrigado, vovó, por tudo o que a senhora fez e ainda faz por mim.

Essa conquista é, em grande parte, da senhora!

A todos meus familiares que, de alguma forma, me ajudaram a ser quem sou hoje. Muito obrigado por todo o carinho e amor por mim todos esses anos. Vocês são tudo para mim.

À minha orientadora **Professora Daniela Micheline dos Santos**, por ter acreditado em mim, mesmo quando nem eu acreditava que podia. Muito obrigado por todo o carinho e atenção nesses dois anos. Fico imensamente feliz em ser seu orientado, pois cresci não só como profissional, mas como pessoa ao seu lado. Serei eternamente grato por cada oportunidade dada a mim. Espero que nossa caminhada juntos seja longa, que conquistemos todos os nossos objetivos.

Ao meu coorientador **Professor Aldiérís Alves Pesqueira**, por toda a assistência, carinho, atenção e dedicação. Só nós sabemos como cheguei no início de 2015, totalmente fora do ritmo e despreparado. Obrigado por, também, ter acreditado em mim quando eu não acreditava. Além disso, obrigado pela paciência, pelas oportunidades dadas a mim e pela amizade. Que trilhemos um caminho brilhante juntos nos próximos anos que estão por vir.



Agradecimientos

Agradecimentos



À **Faculdade de Odontologia de Araçatuba**, na pessoa do seu Diretor, Professor **Wilson Roberto Poi** e no do coordenador do programa de pós-graduação em Odontologia, Professor **André Luiz Fraga Briso**, pelo acolhimento e oportunidade de realização do curso de Mestrado. Agradeço pelo empenho e dedicação para o crescimento do Programa e Pós-Graduação em Odontologia da FOA.

À **FAPESP**, pelo financiamento do meu Mestrado, através da Bolsa de Mestrado (2015/10826-9) concedida durante todo o período e pelo Auxílio à Pesquisa (2015/11412-3) que, sem ele, jamais teria conseguido realizar esse projeto.

À **UNIDERP**, pela minha graduação em Odontologia e pelas oportunidades que lá me foram proporcionadas. Agradeço pelos professores que tive o prazer de conhecer e aprender. Obrigado por cada oportunidade proporcionada, através da participação no Banco de Dentes Humanos, monitorias em diversas disciplinas, onde despertou o desejo em ensinar e pelo projeto que pude desenvolver ao final do meu curso. Agradeço por lá ter conhecido e convivido com grandes professores, em especial a professora **Aline Terra Biazon Jardim**, que me motivou a buscar esse sonho em ser mestre. Ao professor **Paulo de Tarso Coelho Jardim** e **Oscar Luiz Mosele Junior**, pelo apoio incondicional e por acreditarem em mim. Ainda, obrigado pelas amizades que fiz, em especial à minha eterna dupla, **Ana Issa de Oliveira Cunha**, obrigado pelo imenso carinho que tens por mim, por torcer por mim assim como torço por ti.

Aos amigos que fiz na Faculdade de Odontologia de Araçatuba. À **Adhara Nobrega e Agda Marobo**, pela amizade, hospitalidade que me receberam e por sempre estarem por perto prontas para ajudar. À **Caroline Cantieri**, por ser uma pessoa tão especial, carinhosa e dedicada. Obrigado por toda a ajuda na nossa revisão sistemática, pela paciência em me ensinar e me ajudar. À **Fernanda de Caxias**, pelo companheirismo nessa nova jornada que dividimos desde 2015. Só nós sabemos o que enfrentamos no início, mas persistiremos até o final do doutorado juntos. À **Mariana Vilela**, obrigado pela companhia durante todo esse tempo, tu és uma pessoa incrível e especial em minha vida.

Agradeço a confiança e o carinho de todos os alunos de graduação os quais pude auxiliar em seus projetos, em especial ao **Arthur Lacerda, Caroline Jorge e Letícia Mazza**. Vocês são pessoas incríveis, totalmente dedicadas e com um futuro brilhante na nossa profissão. Tenho um imenso orgulho e carinho por vocês.

À minha querida amiga **Emily Vivianne Freitas da Silva**, que não só me ajudou no meu projeto, como me deu suporte, conselhos, puxões de orelha e, o mais importante, sua amizade durante esses dois anos. Muito obrigado por ser essa pessoa tão especial em minha vida. Meus dias em Araçatuba não seriam tão doces sem ti ao meu lado.

Ao meu amigo **Rodrigo Antonio de Medeiros**, pelo companheirismo desde o princípio, parceria, conselhos valiosos, confiança e amizade. Muito obrigado por tudo o que pude aprender contigo, tu és uma pessoa extremamente dedicada em tudo o que faz. Infelizmente nossa convivência foi interrompida antes do que gostaria, mas sua dedicação e amor (e perfeccionismo) em tudo o que faz é um motivo de inspiração para mim.

Aos professores da Faculdade de Engenharia de Sorocaba, **Elidiane Rangel e Nilson Cruz**, pela grande oportunidade de poder conhecer uma metodologia tão complexa

desenvolvida pelos senhores. Obrigado por compartilharem comigo o conhecimento de vocês e por me deixarem participar de seu grupo de pesquisa. Ainda, agradeço aos alunos e funcionários do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LapTec), em especial ao **Rafael Parra, Felipe Darriba e Jéssica Gonçalves**, por me ajudarem a entender o complexo funcionamento dos reatores de plasma e, além disso, por cada momento de sufoco em que se dispuseram a me ajudar prontamente.

Ao professor **Valentim Barão**, pela ajuda imprescindível no meu projeto, desde a parte experimental, estatística e sugestões pertinentes na redação final desta dissertação. Sua paixão e dedicação pela pesquisa odontológica é louvável. Muito obrigado por cada momento seu dedicado a mim e ao meu projeto.

Ao professor **Marcelo Coelho Goiato**, pela confiança e aprendizado desde o início. Agradeço cada experiência e exemplo que pude obter com o senhor. O senhor é um exemplo de dedicação à pesquisa odontológica.

Aos professores do departamento de Materiais Odontológicos e Prótese da FOA, em especial à **Aimée Guiotti, Eduardo Pellizzer, Karina Turcio, Paulo dos Santos e Stefan Dekon**, pela oportunidade de conviver e aprender com vocês. Obrigado por compartilharem seus conhecimentos e pela dedicação à profissão. Aos funcionários do Departamento, **Magda, Dalete, Carlão, Jander e Eduardinho**, pelo apoio e companheirismo durante o período em que convivi com vocês. Obrigado a todos.

Gostaria de agradecer a todos que, de alguma forma, se fizeram presentes (mesmo que através de mensagens, pensamentos positivos ou orações) durante todo esse período. A conclusão dessa etapa é fruto do carinho de todos vocês.



Epígrafe

Epígrafe



"Deus nos têm dado capacidade física e espiritual para nos mover. Nos deu sementes para plantar, cérebro para pensar e fé para agir."

Edir Macedo



Resumo

Bitencourt SB. Análise da interface zircônia/cerâmica de cobertura após diferentes tratamentos de superfície e envelhecimento, por meio da caracterização estrutural e resistência de união [dissertação]. Araçatuba: Faculdade de Odontologia da Universidade Estadual Paulista; 2017.

RESUMO

A obtenção de uma união duradoura da interface zircônia/cerâmica de cobertura é uma preocupação para sucesso clínico de restaurações livres de metal e ainda não existem evidências que indiquem uma técnica de tratamento dessa zircônia com melhor previsibilidade e durabilidade. Assim, o objetivo desse estudo foi desenvolver e caracterizar físico-quimicamente um novo filme por vapor químico melhorado por plasma (plasma enhanced chemical vapor deposition – PECVD) na superfície da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio (Y-TZP) para melhorar sua resistência de união com cerâmica de cobertura. Para isso, um total de 192 amostras de Y-TZP (13×5,4×5 mm) foram divididas em 6 grupos, de acordo com o tratamento de superfície: controle – sem tratamento (C), jateamento com partículas de óxido de alumínio de 27 µm (Al₂₇), jateamento com partículas de óxido de alumínio de 110 µm (Al₁₁₀), jateamento com partículas de óxido de alumínio de 250 µm (Al₂₅₀), aplicação de *liner* para zircônia (L) e o filme por PECVD (P). A superfície da Y-TZP foi caracterizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EED), microscopia de força atômica (MFA), perfilometria e energia livre de superfície. A resistência de união entre a Y-TZP e uma cerâmica de cobertura foi testada antes e após fadiga térmica (20.000 ciclos de 5 e 55 °C). Os dados foram submetidos à análise de variância e teste Tukey HSD ($\alpha=0,05$). Como resultados, foi encontrado que o grupo P não alterou a rugosidade de superfície da Y-TZP ($P>0,05$ vs controle), enquanto os grupos Al₁₁₀, Al₂₅₀ e L apresentaram os maiores valores ($P<0,05$). Todos os tratamentos melhoraram a energia livre de superfície da Y-TZP, exceto o Al₂₇. O grupo P mostrou os maiores valores de resistência ao cisalhamento ($P<0,05$), sendo semelhante apenas ao grupo Al₂₇ ($P=0,107$). Os demais grupos foram similares ao controle

($P > 0,05$). A fadiga térmica não afetou a interface Y-TZP/cerâmica de cobertura. Filmes produzidos pela deposição por plasma não promovem alterações estruturais na Y-TZP e são promissores para melhorar a interface de união Y-TZP/cerâmica de cobertura.

Palavras-chave: Zircônio. Cerâmica. Gases em plasma. Resistência ao cisalhamento.



Abstract

Bitencourt SB. Analysis of the interface zirconia/coating ceramic after different surface treatments and aging, by means of structural characterization and bond strength [dissertation]. Araçatuba: UNESP – São Paulo State University; 2017.

ABSTRACT

The obtainment of a durable zirconia/veneer ceramic interface bond is a preoccupation for clinical success of metal-free restorations and did not exist evidence indicates that the technique with the best predictability and durability. Thus, the aim of this study was to develop and to physico-chemically characterize a novel film formed after plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) on the yttria stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) surface aiming to improve its bond strength to the veneer ceramic. For this, a total of 192 Y-TZP samples (13×5.4×5 mm) were divided in 6 groups, according the surface treatment: control – no treatment (C), airborne-particle with 27 μm aluminum oxide (Al_{27}), airborne-particle with 110 μm aluminum oxide (Al_{110}), airborne-particle with 250 μm aluminum oxide (Al_{250}), zirconia *liner* (L) and the film by PECVD (P). The Y-TZP surface was characterized through scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM), surface roughness and surface free energy. The bond strength between Y-TZP and veneer ceramic was tested before and after thermal fatigue (20,000 cycles of 5 and 55°C). The data were submitted to analysis of variance and Tukey HSD test ($\alpha=0.05$). The results were that the roughness of Y-TZP surface was not modified in the P group ($P>0.05$ vs control), while the Al_{110} , Al_{250} and L groups showed higher roughness values ($P<0.05$). All the treatments improved the surface free energy of Y-TZP, except for the Al_{27} group. The P group showed higher shear bond strength ($P<0.05$), similar only to the Al_{27} group ($P=0.107$). The other groups were similar to control ($P>0.05$). The thermal fatigue did not affect the Y-TZP/veneer ceramic interface. Films produced by the PECVD deposition did not promote structural changes on the Y-TZP and are promising to improve the bond interface Y-TZP/veneer ceramic.

Keywords: Zirconia. Non-thermal plasma. Shear bond strength. Ceramics.



Listas e Sumário

Lista de Figuras

Figura 1	Desenho esquemático do delineamento experimental	33
Figura 2	Imagens de MEV (magnificação de 2.000× e 10.000×) e análises de EED da composição encontrada na superfície das amostras de Y-TZP após os diferentes tratamentos de superfície. (A) Controle (B) Al ₂₇ (C) Al ₁₁₀ (D) Al ₂₅₀ (E) L (F) P.	40
Figura 3	Imagens de MFA (5µm × 5µm) das amostras de Y-TZP após os diferentes tratamentos de superfície. (A) Controle (B) Al ₂₇ (C) Al ₁₁₀ (D) Al ₂₅₀ (E) L (F) P.	41
Figura 4	Valores de rugosidade (µm) das amostras de Y-TZP após os diferentes tratamentos de superfície. Letras diferentes representam diferença estatística entre os grupos para um mesmo parâmetro de rugosidade ($P < 0,05$; Tukey HSD test).	42
Figura 5	Valores de energia livre de superfície (nM/mm ²) das amostras de Y-TZP após os diferentes tratamentos de superfície. Letras diferentes representam diferença estatística entre os grupos ($P < 0,05$; Tukey HSD test).	42
Figura 6	Valores de resistência de união (MPa) entre Y-TZP e cerâmica de cobertura em função dos diferentes tratamentos de superfície. Letras diferentes representam diferença estatística entre os grupos ($P < 0,05$; Tukey HSD test).	43
Figura 7	Distribuição percentual de falhas encontradas entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura após o ensaio de resistência de união antes e após a fadiga térmica.	44
Figura 8	Morfologia da superfície fraturada mostrando modos de fraturas combinados, falha coesiva na cerâmica de cobertura e adesiva na interface (magnificação de 25× e 100×). (A) Falha adesiva na cerâmica	

(B) Falha adesiva na zircônia (C) Falha mista na cerâmica (D) Falha mista na zircônia. Legendas: Seta indica região do início da falha coesiva na superfície da cerâmica de cobertura; Z – zircônia; VC – cerâmica de cobertura.

45

Figura 9	Aspecto da amostra de Y-TZP finalizada.	60
Figura 10	Amostra de Y-TZP sendo jateada.	60
Figura 11	Aplicando o <i>liner</i> na amostra de Y-TZP.	60
Figura 12	Reator de aço utilizado para a deposição dos filmes por PECVD.	61
Figura 13	Amostras de Y-TZP dentro do reator, sendo depositado o filme por PECVD.	61

Lista de Tabelas



Tabela 1	Material, marca comercial e composição química dos materiais utilizados	62
-----------------	---	-----------

Lista de Abreviaturas e Siglas

% - percentual

Al - alumínio

Al₂O₃ - óxido de alumínio

ANOVA - Análise de variância

Ar - argônio

C - carbono

CAD/CAM - *computer-aided design / computer-aided manufacturing* (desenho assistido por computador / manufatura assistida por computador)

CH₄ - metano

EED - espectroscopia de energia dispersiva

Fe - ferro

HMDSO - hexametildissiloxano (C₆H₁₈OSi₂)

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MFA – microscopia de força atômica

O - oxigênio

PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (vapor químico melhorado por plasma)

Si - silício

Y-TZP - zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio

Zr – zircônia

Sumário



Introdução	27
Proposição	30
Materiais e Métodos	32
Resultados	38
Discussão	46
Conclusão	51
Referências	53
Anexos	59
Normas da revista	63



Introdução

INTRODUÇÃO

A cerâmica vítrea de nano-fluorapatita destaca-se por suas excelentes qualidades estéticas, como translucidez, fluorescência, opacidade, brilho e textura, biomimetizando a estrutura dentária [1,2]. Contudo, apresenta alto grau de friabilidade, alto módulo de elasticidade, além de baixa tenacidade à fratura, podendo resultar em fraturas internas [3,4]. Objetivando superar essas limitações, a zircônia tetragonal policristalina estabilizada por óxido de ítrio (Y-TZP) destaca-se devido ao seu alto conteúdo cristalino, apresentando excelentes resultados de resistência à fratura, porém com propriedades estéticas reduzidas [5-7]. Ainda, a zircônia é considerada o material cerâmico com suas propriedades mecânicas superiores às demais cerâmicas odontológicas [6,8,9]. No entanto, devido a sua alta opacidade e características estéticas reduzidas, tornou-se o material de escolha para a fabricação de infraestrutura de próteses dentárias fixas, unitárias ou múltiplas [10-12].

A associação desses materiais cerâmicos gera uma restauração altamente resistente, devido à utilização da zircônia como infraestrutura, e altamente estética, devido à cerâmica vítrea a base de nano-fluorapatita utilizada como cobertura dessa estrutura em zircônia [3,9,13,14]. Contudo, a interface presente entre esses dois materiais cerâmicos é um dos aspectos mais relevantes e críticos, pois uma força de união é diretamente influenciada pela inércia química apresentada pela Y-TZP [2,7,15]. Assim, o lascamento da cerâmica de cobertura é descrito na literatura como o maior problema das restaurações livres de metal a base de Y-TZP [5,6,16]. Diversos estudos [2,16,17] propõem tratamentos de superfície da Y-TZP para controlar essa questão, uma vez que uma suficiente resistência de união entre a cerâmica de cobertura e o substrato de zircônia é uma preocupação para o sucesso clínico a longo prazo [7,16].

Dentre esses tratamentos, o jateamento com partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) é o mais frequentemente utilizado, apresentando bons resultados com relação à resistência de união [10,18]. Entretanto, seu efeito ainda é controverso pois, segundo alguns autores [7,19], uma alteração na rugosidade superficial da zircônia é imprescindível para se obter uma boa união entre esses dois materiais. Porém, para outros [20,21], pode gerar zonas de tensão e trincas na superfície de zircônia. Além do jateamento, a indicação de *liners* para zircônia é igualmente controversa [7,22]. Enquanto muitos fabricantes recomendam sua aplicação, previamente à da cerâmica de cobertura, a fim de melhorar a resistência de união [18] através

de melhora na molhabilidade da zircônia [7], há relatos que sua aplicação pode aumentar a possibilidade de falhas interfaciais, reduzindo a resistência de união na interface desses materiais [7,18,22].

O tratamento pela deposição de filmes a plasma frio tem mostrado ser promissor na modificação das propriedades químicas e físicas de biomateriais [23,24], no controle bacteriano [23], na melhora da adesão de restaurações ao substrato dentário [23], além de uma nova opção de tratamento de superfície de materiais cerâmicos [22,24]. O tratamento pela deposição de filmes através de vapor químico melhorado por plasma (PECVD - *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) consiste em uma combinação de monômeros e/ou gases ionizados, contendo uma mistura de partículas altamente reativas, incluindo moléculas, elétrons, íons e radicais livres, depositados na superfície da zircônia após excitação por radiofrequência [21,23,25].

Com a utilização de monômero de hexametildissiloxano (HMDSO) e de gases como argônio (Ar) e metano (CH₄), é possível produzir um filme capaz de melhorar as propriedades superficiais da zircônia [23,25,26], transformando sua superfície inerte em quimicamente ativa, sem que haja algum dano estrutural à sua superfície [2,25,27]. Esse filme fino é depositado sobre a zircônia após tratamento por PECVD, alterando a hidrofilicidade e molhabilidade, produzindo regiões quimicamente ativas para a união com outras moléculas [2,21,23,25-27]. Apesar desses efeitos sobre os sistemas cerâmicos, nenhum estudo avaliou a associação de HMDSO, Ar e CH₄ para melhora da resistência de união entre a zircônia Y-TZP e uma cerâmica vítrea de nano-fluorapatita.

Sabe-se que obtenção de uma união duradoura da interface Y-TZP/cerâmica de cobertura é uma preocupação para sucesso clínico de restaurações livres de metal. No entanto, devido à grande variedade de métodos de tratamento de superfície, as evidências existentes indicam que a técnica com melhor previsibilidade e durabilidade ainda não foi determinada.



Proposição

PROPOSIÇÃO

Com base no exposto, o presente estudo teve por objetivos:

- Desenvolver e caracterizar um novo filme por PECVD assistido por bombardeamento iônico sobre a superfície da Y-TZP;
- Caracterizar a topografia das amostras de zircônia após o tratamento por PECVD, comparando com diferentes tratamentos de superfície;
- Avaliar as propriedades de superfície por meio da rugosidade superficial e energia de superfície; e
- Avaliar a resistência de união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura, antes e após a fadiga térmica.

A hipótese do estudo foi a de que o tratamento por PECVD melhoraria as propriedades de superfície da Y-TZP e aumentaria sua resistência de união à cerâmica de cobertura.



Materiais e métodos

MATERIAIS E MÉTODOS

Delineamento experimental

Amostras de Y-TZP foram randomizadas em 6 grupos, de acordo com o tratamento de superfície: controle – sem tratamento (C), jateamento com partículas de óxido de alumínio de 27 μ m (Al₂₇), 110 μ m (Al₁₁₀), 250 μ m (Al₂₅₀), aplicação de *liner* para zircônia (L) e pela deposição de filmes por PECVD (P). A superfície da Y-TZP foi caracterizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EED), microscopia de força atômica (MFA), perfilometria e energia livre de superfície. A resistência de união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura foi testada antes e após o ensaio de fadiga térmica (Figura 1).

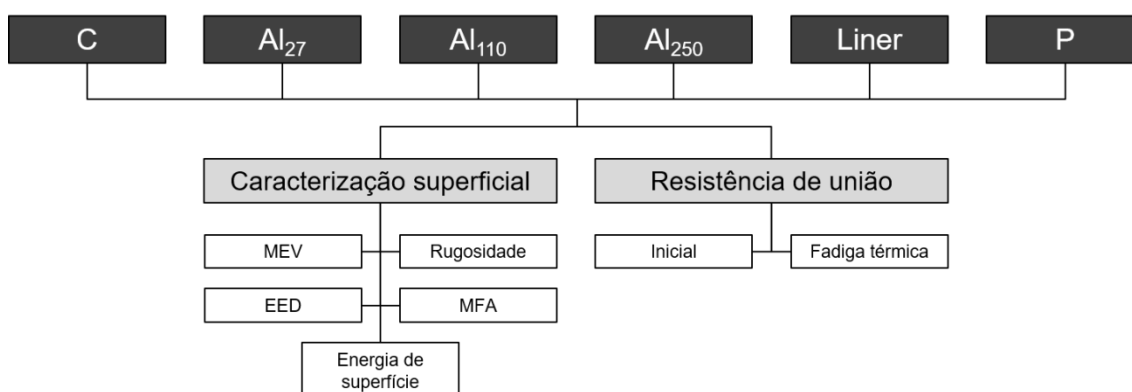


Figura 1: Desenho esquemático do delineamento experimental.

Confecção das amostras

Foram confeccionadas 192 amostras retangulares (13×5,4×5 mm) a partir de blocos pré-sinterizados de zircônia Y-TZP (ICE Zirkon Translucent, Zirkonzahn GmbH), sendo 72 (N=14) para caracterização e análise das propriedades superficiais e 120 (N=20) para análise de resistência de união. Os blocos foram fresados de acordo com a recomendação do fabricante, sendo submetidos à sinterização final com 1530°C de temperatura durante 5 horas e 52 minutos.

As amostras foram polidas em politriz automática (AutoMet 250, Buehler), com irrigação constante de água e pressão manual por meio de lixa metalográfica de granulação #320 (CarbiMet 2; Buehler) [25,28]. Em seguida, foram submetidas a banho de ultrassom (Lavadora Ultrasonic Cleane, Unique) em água deionizada por 1 minuto, seguido de banho

em solução de álcool etílico a 99,3° por 5 minutos e, novamente em banho em água deionizada por 1 minuto, para remoção das impurezas presentes na superfície das mesmas [27].

Tratamentos de superfície

No grupo C não foi realizado nenhum tratamento de superfície após a limpeza das amostras. Para os grupos que receberam o jateamento, o mesmo foi realizado com partículas de óxido de alumínio de 27 μm (grupo Al₂₇) (Aluminum Oxide, Danville Materials), 110 μm (grupo Al₁₁₀) (Famox, Polidental® Ind. e Com. Ltda) ou 250 μm (grupo Al₂₅₀) (Famox, Polidental® Ind. e Com. Ltda) em um microjateador (Basic Master; Renfert), sob pressão de 0,4 MPa por 20 segundos, a uma distância de 10 mm perpendicularmente à superfície das amostras, realizando movimentos circulares a fim de tratar toda a face da amostra [29]. No grupo L, o protocolo de aplicação seguiu rigorosamente as orientações do fabricante, onde o pó do *liner* (IPS e.max Ceram ZirLiner; Ivoclar Vivadent) foi misturado com o respectivo líquido (Build-up Liquid; Ivoclar Vivadent) até se obter uma consistência cremosa, aplicado sobre a superfície das amostras e queimado de acordo com as recomendações do fabricante.

No grupo P, as amostras foram submetidas ao tratamento por PECVD em um reator de aço desenvolvido no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec, Faculdade de Engenharia/UNESP, Sorocaba, Brasil). Inicialmente, foi realizado o *sputtering* das amostras com gases de Ar durante 10 minutos, previamente à deposição por PECVD. O *sputtering* foi realizado com pressão de 20 Pa de Ar, com 70 W de potência de sinal de radiofrequência de 13,56 MHz aplicados no eletrodo inferior (porta-amostras), enquanto o superior permaneceu aterrado. Após o *sputtering*, o reator foi preparado para as condições de deposição de filmes por PECVD. A aplicação do filme foi realizada com pressão base de 3,4 Pa, com a mistura de 78% de CH₄, 14% de HMDSO e 8% de Ar, com 250 W de potência de sinal de radiofrequência de 13,56 MHz, sendo aplicada no eletrodo superior. O eletrodo inferior recebeu pulsos de 500 V negativos por meio de um autotransformador (Variac) durante todo o processo. A pressão total de trabalho foi mantida constante a 9,2 Pa durante os 30 minutos de deposição. Após esse período, os gases de HMDSO e CH₄ foram interrompidos e apenas o Ar foi mantido no reator durante 8 minutos, mantendo iguais todas as condições.

Caracterização de superfície da Y-TZP

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EED)

Uma amostra adicional de cada grupo (n=2) foi utilizada para o teste em um microscópio eletrônico de varredura (JSM 610LA, JEOL) com o objetivo de caracterizar a superfície antes e após os tratamentos. Foram registradas imagens com aumento de $2.000\times$ a $10.000\times$. A caracterização da composição química elementar foi realizada em pequenos volumes, na ordem de $1\text{ }\mu\text{m}^3$ por meio de espectroscopia de energia dispersiva, com o intuito de caracterizar a composição química da superfície das amostras com e sem os tratamentos propostos [25].

Microscopia de força atômica (MFA)

Um microscópio de força atômica (Park NX10 AFM, Park Systems Inc.) foi utilizado para observar a topografia de superfície das amostras antes e após os tratamentos (n=2). Imagens de tamanho $20\times 20\mu\text{m}$ foram obtidas utilizando o *True Non-Contact Mode*. Foi utilizado o software Gwyddion (Gwyddion v2.37; GNU General Public License) para o processamento da imagem.

Perfilometria

Foi realizada a análise da rugosidade de superfície (n=10) por meio de um perfilômetro (Dektak d-150; Veeco), sendo realizadas três leituras em cada amostra. Foram mensurados os valores de R_a (média aritmética da rugosidade de superfície), R_q (média quadrática da rugosidade de superfície), R_z (altura entre os pontos máximo e mínimo do perfil, no comprimento de amostragem) e R_t (distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo), com varredura de $300\mu\text{m}$, no tempo constante de 12 segundos [25].

Energia livre de superfície

A energia de superfície foi avaliada por meio de um goniômetro (Ramé-Hart 100-00; Ramé-Hart Instrument Co.) associado a um software (DROPimage Standard, Ramé-Hart Instrument Co.), utilizando a técnica da gota séssil (n=10) [25]. Foram realizadas 20 leituras em cada amostra, onde 10 leituras determinaram o ângulo de contato do componente polar

(água deionizada) e 10 do componente dispersivo (diiodometano) com a superfície da zircônia. A relação entre o ângulo de contato e a energia superficial foi avaliada pelo método de Owens-Wendt [2].

Resistência ao cisalhamento

Para realização do ensaio de resistência ao cisalhamento, foi aplicada a cerâmica vítrea de nano-fluorapatita (IPS e.max Ceram, Ivoclar Vivadent AG) sobre os blocos de Y-TZP, pelo método da condensação, de acordo com as orientações do fabricante para preparo da massa, condensação, temperatura e tempo de cocção. O forno de sinterização utilizado foi o recomendado pelo fabricante da cerâmica (Programat P300, Ivoclar Vivadent AG). A cerâmica foi aplicada manualmente na forma de um retângulo com 3 mm de altura, 5,4 mm de largura e 4 mm de profundidade, seguindo o método Schmitz-Schulmeyer [30] para análise de resistência de união entre dois materiais.

Após a aplicação da cerâmica de cobertura, 60 amostras (n=10) foram submetidas ao ensaio de resistência de união, 24 h após armazenamento em água destilada, em uma máquina de ensaio universal (Instron Model 4400 Universal Testing System, Instron Cooperation) com velocidade transversal de 1 mm/min na interface entre os dois materiais [31]. Um dispositivo foi utilizado para fixar os espécimes na máquina e o valor da carga, até que houvesse a fratura, foi determinado em MPa. Na sequência, outras 60 amostras (n=10), as quais foram submetidas à fadiga térmica, por meio de 20.000 ciclos de termociclagem (Model MSCT-3, Convel), com banhos de 30 segundos de duração com temperatura variando entre 5 e 55°C [32], também foram submetidas ao mesmo protocolo de análise para resistência de união previamente descrito.

Os padrões de falhas de união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura foram avaliados por meio de um estereomicroscópio (SteREO Discovery V20, Carl Zeiss) e foram classificados e quantificados em falhas adesiva na interface entre a zircônia e a cerâmica de cobertura, coesiva na cerâmica de cobertura ou mista [2]. Imagens representativas de cada padrão de falha encontrado foram obtidas usando um MEV (JSM 5600LV, JEOL) em aumento de 25× e 100×. Os espécimes foram montados sobre *stubs* de alumínio e cobertos com ouro para análise em MEV.

Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) de um fator (fator 1: tratamento de superfície em 6 níveis) foi utilizada para investigar o efeito dos diferentes tratamentos de superfície na rugosidade de superfície e energia livre de superfície da Y-TZP. A ANOVA de dois fatores (fator 1: tratamento de superfície em 6 níveis e fator 2: fadiga térmica em 2 níveis) foi usada para verificar a influência dos tratamentos de superfície, fadiga térmica e sua interação na resistência de união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura. O teste de Tukey HSD foi utilizado para comparar os valores médios entre os grupos ($\alpha = 0,05$) (SPSS version 20.0 — Statistical Package for the Social Sciences, IBM Corp).



Resultados

RESULTADOS

Caracterização de superfície

As imagens de MEV mostraram superfícies homogêneas para o grupo C (Figura 2A). Nos grupos onde houve o jateamento (Al_{27} , Al_{110} e Al_{250}), foram observadas depressões e elevações decorrentes da ação mecânica das partículas de Al_2O_3 , tendo o Al_{27} apresentado as maiores alterações superficiais entre os grupos jateados (Figura 2B-D), decorrentes da impregnação de alumínio (Al). Os grupos L e P apresentaram cobertura homogênea de toda superfície com formações globulares (Figura 2E-F). Nas análises de EED, verificou-se a presença de picos de Al para o Al_{27} , silício (Si) e ferro (Fe) para o grupo P e zircônia (Zr) para todos os grupos (Figura 2A-F).

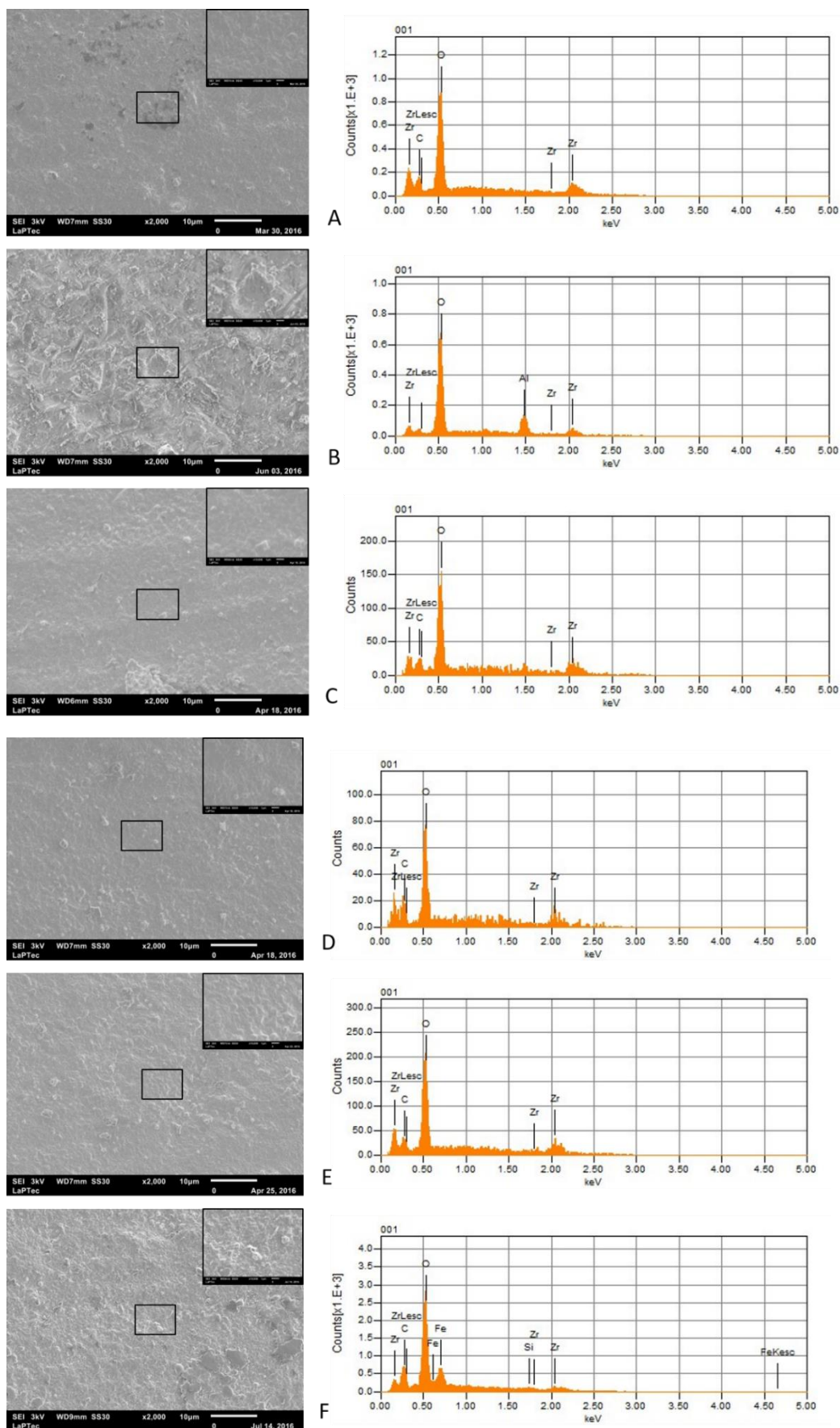


Figura 2: Imagens de MEV (magnificação de 2.000× e 10.000×) e análises de EED da composição encontrada na superfície das amostras de Y-TZP após os diferentes tratamentos

de superfície. (A) Controle (B) Al₂₇ (C) Al₁₁₀ (D) Al₂₅₀ (E) L (F) P.

Nas imagens tridimensionais obtidas pela análise de MFA, nota-se a presença dos cristais tetragonais na superfície do grupo C (Figura 3A), enquanto nos grupos Al₂₇, Al₁₁₀ e Al₂₅₀ foram observados vales e depressões sobre toda a superfície (Figura 3B-D) decorrentes da impregnação e ataque com as partículas de Al₂O₃. O tratamento com *liner* promoveu uma superfície lisa (Figura 3E), enquanto que no grupo P foi notada superfície próxima à encontrada no grupo C (Figura 3F).

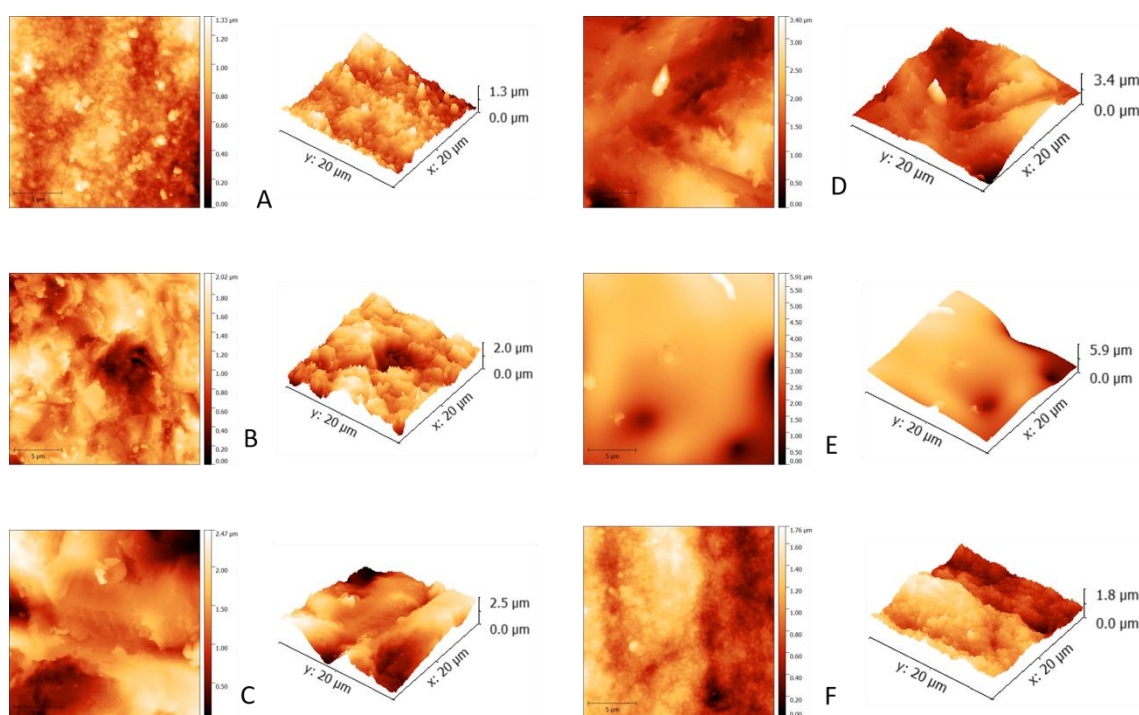


Figura 3: Imagens de MFA (20 μm × 20 μm) das amostras de Y-TZP após os diferentes tratamentos de superfície. (A) Controle (B) Al₂₇ (C) Al₁₁₀ (D) Al₂₅₀ (E) L (F) P.

O tratamento por PECVD não alterou os valores de rugosidade da Y-TZP quando comparado com grupo controle (Ra: $P=0,138$; Rq: $P=0,172$; Rt: $P=0,231$; Rz: $P=0,591$). O jateamento com partículas de Al₂O₃ de 110μm e 250μm e *liner* aumentaram a rugosidade de superfície da Y-TZP ($P<0,05$ vs controle) (Figura 4).

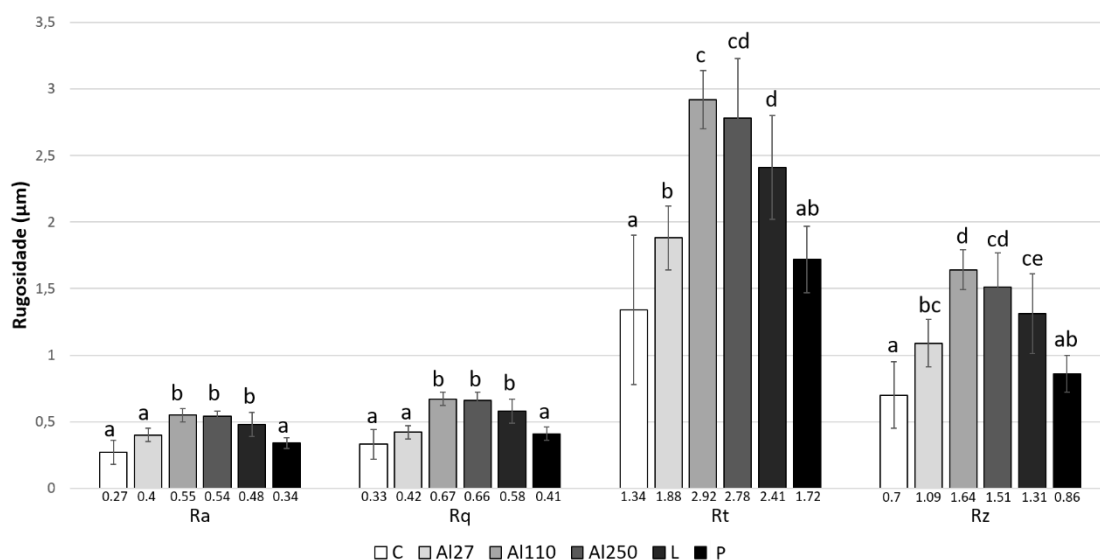


Figura 4: Valores de rugosidade (μm) das amostras de Y-TZP após os diferentes tratamentos de superfície. Letras diferentes representam diferença estatística entre os grupos para um mesmo parâmetro de rugosidade ($P < 0,05$; Tukey HSD test).

Todos os tratamentos de superfície aumentaram os valores de energia de superfície da Y-TZP ($P < 0,05$ vs controle), com exceção do Al₂₇ (Figura 5).

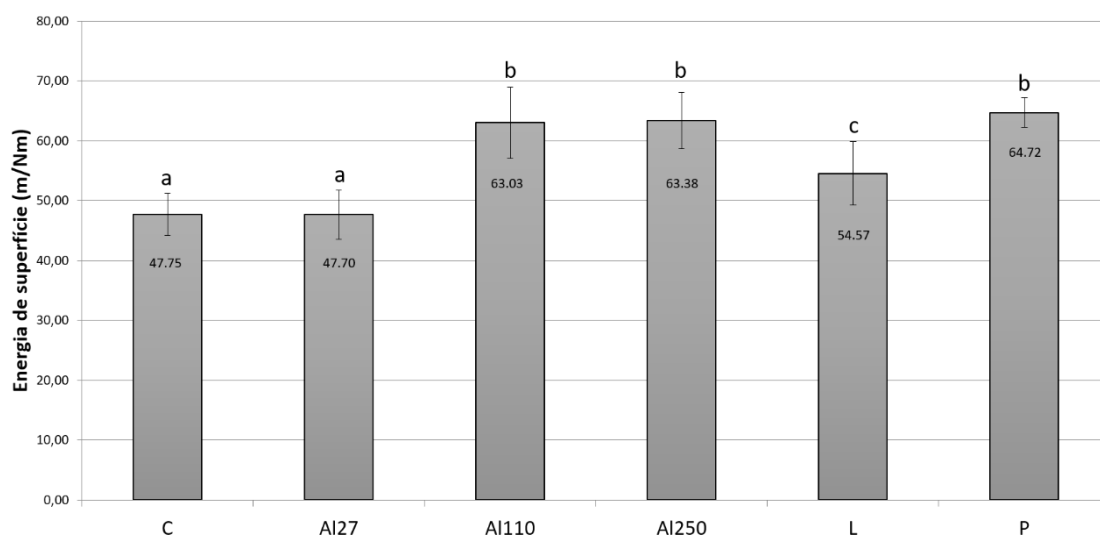


Figura 5: Valores de energia livre de superfície (nN/mm) das amostras de Y-TZP após os diferentes tratamentos de superfície. Letras diferentes representam diferença estatística entre os grupos ($P < 0,05$; Tukey HSD test).

Resistência de união da interface Y-TZP/cerâmica de cobertura

A resistência ao cisalhamento entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura foi influenciada apenas pelo tratamento de superfície ($P < 0,0001$). A fadiga térmica e a interação tratamento de superfície $\times$ fadiga térmica não foram significantes ($P = 0,714$ e $P = 0,069$, respectivamente). O tratamento por PECVD aumentou os valores de resistência ao cisalhamento da interface Y-TZP/cerâmica de cobertura quando comparado a todos os demais grupos ($P < 0,05$), com exceção ao grupo Al₂₇ ($P = 0,107$). Apesar de não ter havido diferença estatística entre o grupo P e o grupo Al₂₇, 50% dos valores de resistência ao cisalhamento do grupo P estão acima de 14 MPa, enquanto apenas 25% dos valores do grupo Al₂₇ são maiores que 14 MPa (Figura 6).

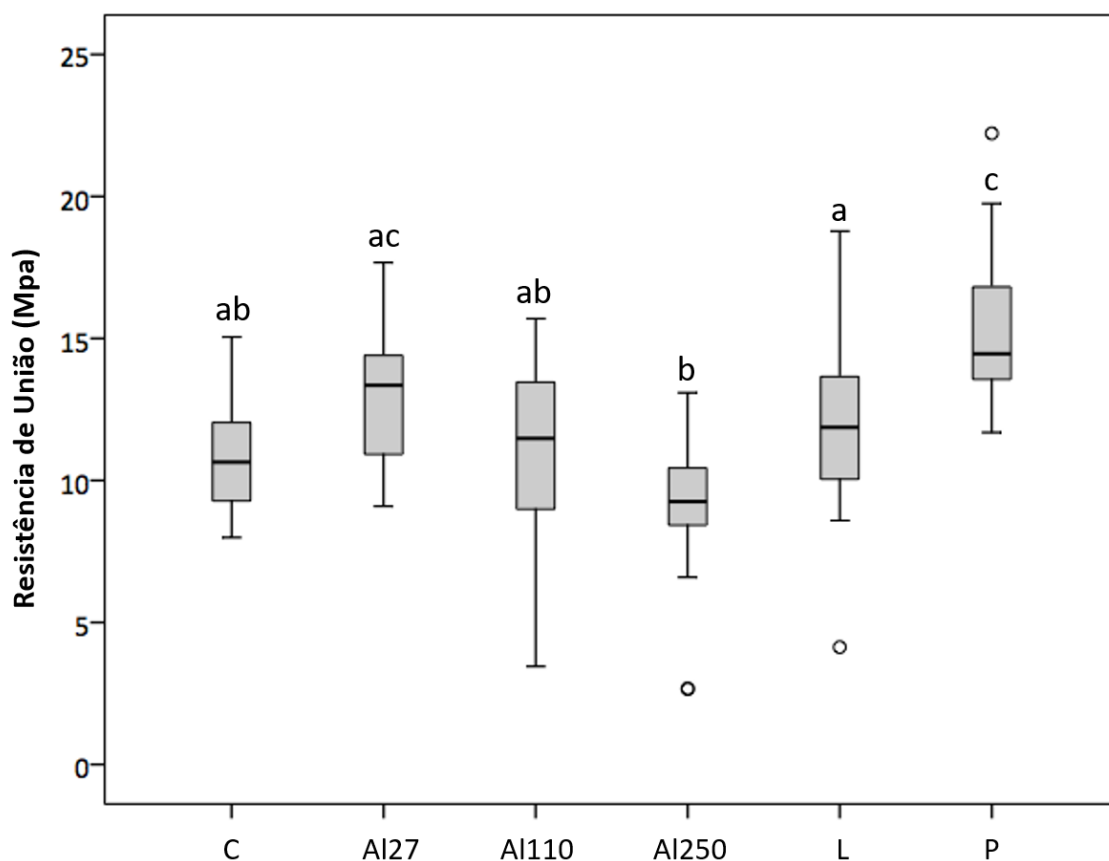


Figura 6: Valores de resistência de união (MPa) entre Y-TZP e cerâmica de cobertura em função dos diferentes tratamentos de superfície. Letras diferentes representam diferença estatística entre os grupos ($P < 0,05$; Tukey HSD test).

Falhas mistas e adesivas foram encontradas na interface Y-TZP/cerâmica de cobertura. Ainda, após o período de fadiga térmica, ocorreram falhas precoces na interface entre os materiais, previamente ao teste de resistência ao cisalhamento. Independente do período, nos grupos C, L e P ocorreram apenas falhas mistas. Falhas adesivas ocorreram apenas no grupo Al₁₁₀, tanto no período inicial (10%) quanto após a fadiga térmica (20%) e no grupo Al₂₅₀ no período inicial (20%) (Figura 7).

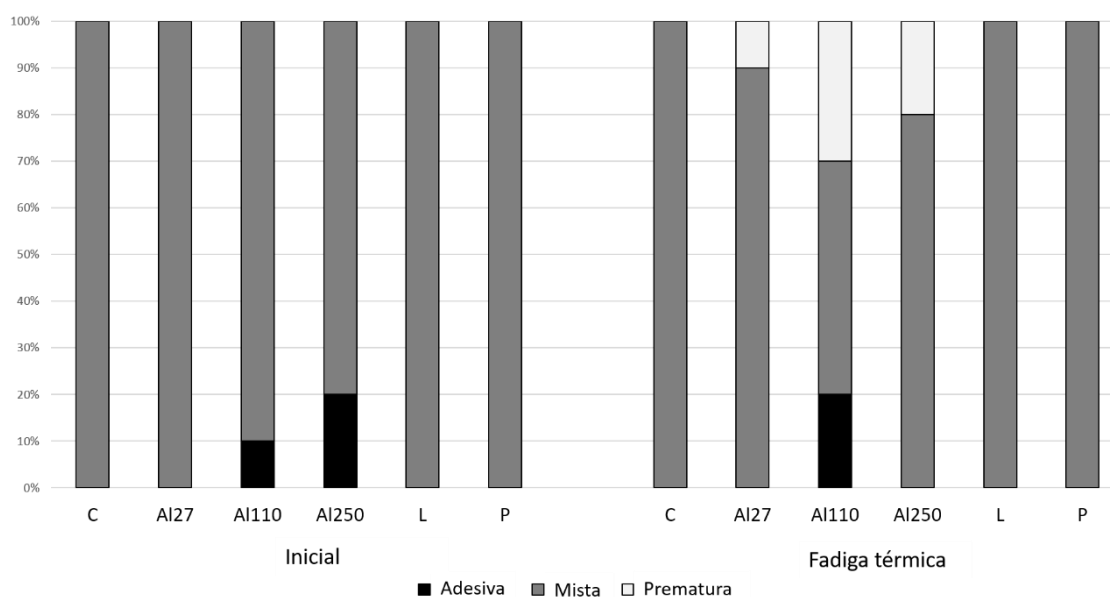


Figura 7: Distribuição percentual de falhas encontradas entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura após o ensaio de resistência de união antes e após a fadiga térmica.

Imagens representativas de falhas adesivas e mistas foram registradas através de MEV, tanto na superfície da zircônia, quanto na da cerâmica de cobertura (Figura 8A-D).

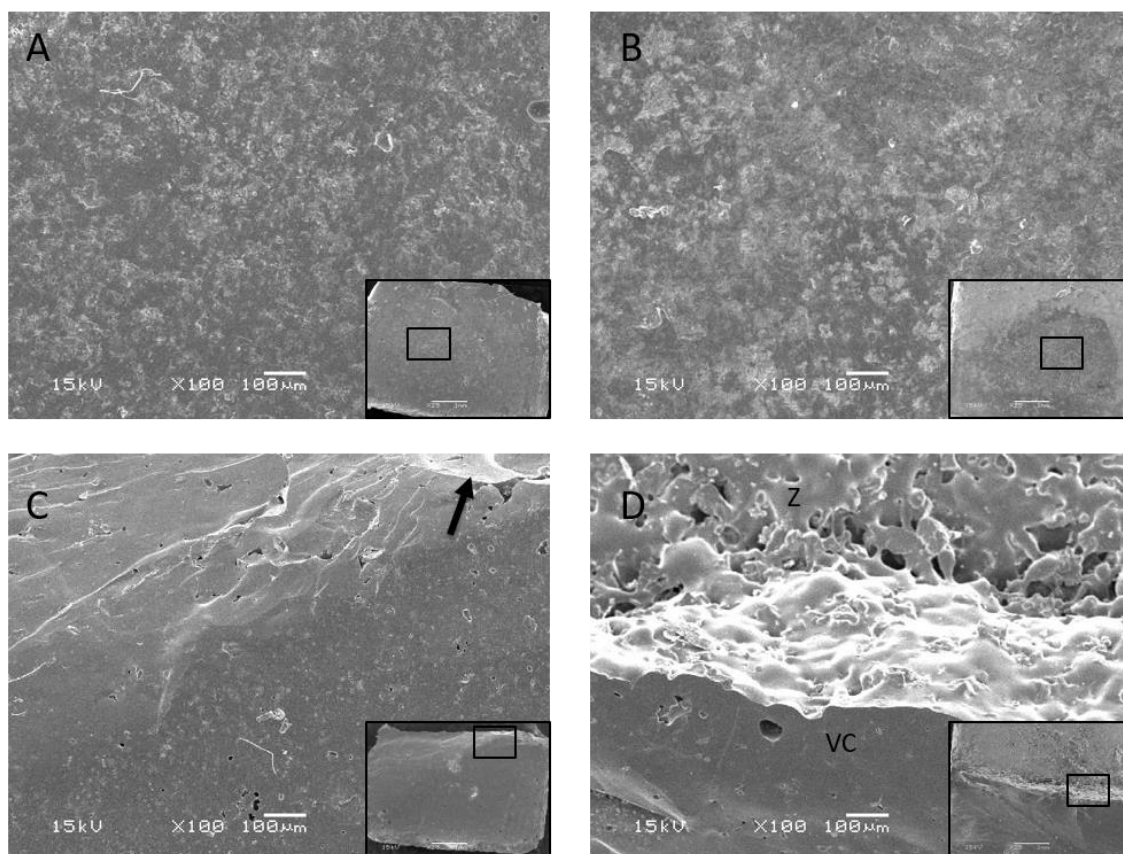


Figura 8: Morfologia da superfície fraturada mostrando modos de fraturas combinados, falha coesiva na cerâmica de cobertura e adesiva na interface (magnificação de 25× e 100×). (A) Falha adesiva na cerâmica (B) Falha adesiva na zircônia (C) Falha mista na cerâmica (D) Falha mista na zircônia. Legendas: Seta indica região do início da falha coesiva na superfície da cerâmica de cobertura; Z – zircônia; VC – cerâmica de cobertura.



Discussão

DISCUSSÃO

A hipótese deste estudo de que o tratamento por PECVD promoveria alteração nas características superficiais da Y-TZP e nos valores de resistência ao cisalhamento foi aceita, uma vez que o filme depositado por PECVD aumentou significativamente a energia de superfície, bem como a resistência ao cisalhamento da Y-TZP com a cerâmica vítrea de nano-fluorapatita, sem causar alteração física na superfície da zircônia.

Os bons resultados obtidos pelo tratamento por PECVD foram alcançados diante do desenvolvimento da composição do filme. Os elementos utilizados foram selecionados a fim de somar os efeitos que os gases de Ar, CH₄ e o monômero a base de HMDSO proporcionam individualmente na superfície da zircônia, quando excitados pelo processo de tratamento por PECVD. O objetivo foi formar, em todos os passos, uma superfície super-hidrofílica. O filme depositado foi elaborado utilizando o Ar como tratamento inicial (*sputtering*) e final das superfícies de Y-TZP, devido à sua capacidade de produzir uma superfície hidrofílica [33]. O Ar proporciona uma limpeza e ativação superficial, gerando um aumento na molhabilidade e energia de superfície [22]. Esses fatores influenciam diretamente no aumento da força de ligação entre materiais cerâmicos. Além disso, induz ligações químicas resistentes, proporcionando novas regiões quimicamente reativas sem causar efeitos deletérios à estrutura da Y-TZP [2,25,26]. Assim, mesmo isoladamente, é capaz de promover um aumento nos valores de resistência de união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura [22,24].

O PECVD composto por monômero de HMDSO, em associação com gases de Ar, já foi previamente descrito [25] e apresentou bons resultados na manutenção da topografia superficial e melhora na energia de superfície de cerâmicas vítreas odontológicas. A melhora na energia de superfície deve-se ao aumento da capacidade hidrofílica da superfície tratada, elevando os resultados de energia de superfície quando comparados com o grupo controle. O PECVD com CH₄ já foi descrito previamente [34] apresentando um aumento na energia de superfície de metais e polímeros. Assim, a escolha por uma deposição de materiais que promovem uma superfície super-hidrofílica foi bem-sucedida, uma vez que a molhabilidade e, conseqüentemente, a resistência ao cisalhamento, foram beneficiadas após o tratamento. O grupo P apresentou maior valor de resistência de união quando comparado ao restante dos grupos, sendo estatisticamente igual apenas com o grupo Al₂₇. Contudo, vale ressaltar a necessidade de uma avaliação minuciosa do efeito superficial que ambos os tratamentos causam sobre a superfície da zircônia, visto que, mesmo com partículas menores, pode

ocorrer dano superficial [10,35] originado pelo jateamento com partículas de 27 μ m, o que não ocorre após o PECVD.

Em uma recente revisão [23] sobre o uso do tratamento com filmes depositados a plasma na odontologia, foi relatado que esse tratamento é eficaz na modificação das propriedades químicas superficiais de diversos materiais restauradores, além de ser considerado um mecanismo auxiliar na adesão desses materiais. Ainda, foi reportado que a zircônia tratada pela deposição do filme apresenta baixos índices de carbono (C) em sua superfície, atribuídos à contaminantes orgânicos [2,21,23].

Diante das análises topográficas e de rugosidade, é possível observar a manutenção da topografia e características superficiais da zircônia após o PECVD. Os resultados encontrados neste estudo corroboram com o que foi descrito por Lee e colaboradores [22], os quais concluíram que o tratamento com PECVD não é capaz de promover alterações significativas na topografia da zircônia. Ainda, apontaram que esse tratamento se mostrou um método mais efetivo do que a aplicação de *liner* para aumentar a união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura.

Devido à composição e às propriedades dos *liners* se assemelhar à da cerâmica de cobertura, espera-se uma união mais efetiva na interface cerâmica/*liner* do que na interface *liner*/zircônia [7,18]. Diante da capacidade de aumentar o molhamento da zircônia, o *liner* é usado como material intermediário entre a zircônia e a cerâmica de cobertura [7]. Entretanto, estudos [7,18,22] relatam que a ação dos *liners* pode ser prejudicial à resistência de união, aumentando a possibilidade de falha interfacial entre a zircônia e a cerâmica de cobertura. Apesar de ser frequentemente descrito com bons resultados, no presente estudo o grupo L apresentou resultados de resistência ao cisalhamento semelhante ao grupo controle. Assim, apenas o aumento da energia de superfície não é o fator responsável pelo aumento da resistência de união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura, uma vez que os grupos Al₁₁₀ e Al₂₅₀ apresentaram bons resultados de energia de superfície, mas apresentaram resultados iguais ou abaixo dos encontrados pelo grupo controle.

Nos grupos onde foi realizado o jateamento com partículas de Al₂O₃ de 110 μ m e 250 μ m, apesar de apresentarem os maiores valores de rugosidade, obtiveram os menores valores de resistência ao cisalhamento. A maior rugosidade apresentada por esses grupos relaciona-se ao tamanho das partículas utilizadas, uma vez que o tempo, pressão e distância foram padronizados para todos os grupos jateados. Nas imagens obtidas por MFA verificou-se que a profundidade das depressões causadas aumentou gradativamente, de acordo com o

aumento da granulação do Al_2O_3 . Pode-se avaliar que a alteração nos valores de rugosidade dos grupos jateados foi devido ao ato mecânico das partículas sobre a superfície das amostras e não pela impregnação das partículas na superfície. Ainda, foram os únicos grupos a apresentarem falhas adesivas após a aplicação da cerâmica vítrea, uma vez que a utilização de maiores partículas de Al_2O_3 no jateamento gera menor taxa de sobrevivência da zircônia [10,36]. Como o efeito do bombardeamento das partículas de Al_2O_3 provoca essas regiões de tensão compressiva e presença de microtrincas, ocasionadas pela mudança de fase na Y-TZP [37], fraturas da cerâmica de cobertura podem ocorrer com mais frequência, como ocorrido neste estudo, onde falhas adesivas e prematuras foram encontradas apenas nos grupos onde houve jateamento, independentemente do tamanho da partícula, sugerindo que o efeito deletério de acúmulo de tensão na Y-TZP aumenta com a fadiga térmica. Assim, esse tratamento pode influenciar negativamente na taxa de sobrevivência da resistência de união entre esses materiais.

Entretanto, ao se utilizar partículas de menor tamanho, é possível gerar uma modificação superficial sem induzir dano excessivo e, conseqüentemente, concentração de estresse à superfície tratada [10,35], gerando menos zonas de concentração de estresse. Tal fato pode ser comprovado nos dados obtidos do grupo Al_{27} , onde as imagens de MEV e MFA ilustraram uma alteração na rugosidade superficial da zircônia. Ainda, os valores de resistência ao cisalhamento foram superiores quando comparados aos grupos jateados com partículas maiores. Nas análises de EED nos grupos jateados, apenas no grupo Al_{27} foram encontradas partículas de Al, enquanto nos grupos Al_{110} e Al_{250} não houve a impregnação de Al na superfície. Esse fato pode ser decorrente do tamanho das partículas empregadas em cada grupo, pois partículas menores, como as utilizadas no grupo Al_{27} , podem ficar mais facilmente impregnadas na superfície da amostra de zircônia devido ao efeito do bombardeamento do jateamento, auxiliando na retenção micromecânica entre a zircônia e a cerâmica de nano-fluorapatita.

Diferentes testes são realizados para se avaliar a resistência de união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura, como teste de cisalhamento, teste de carga de três ou quatro pontos, teste de flexão biaxial ou por compressão direta [14]. Deve-se levar em conta que o ensaio de resistência de união por cisalhamento apresenta limitações quando comparado com situações clínicas reais. Contudo, é um dos métodos mais amplamente utilizados quando se objetiva avaliar a resistência interfacial de materiais odontológicos, necessitando interpretar os resultados com cuidado [24]. Assim, o teste de cisalhamento proposto por Schmitz &

Schulmeyer [30] utilizado neste estudo, pode ser considerado efetivo ao avaliar a resistência de união entre dois materiais cerâmicos [32], uma vez que as tensões geradas durante o teste são dirigidas, principalmente, na interface entre os materiais, originando uma distribuição uniforme das tensões interfaciais [32,38].

Sabe-se que há manutenção das propriedades físicas e químicas das estruturas cerâmicas, principalmente da zircônia, quando exposta à diversas condições do meio bucal [39]. Assim, mesmo após o longo período de fadiga térmica (20.000 ciclos), notou-se manutenção não só das propriedades das cerâmicas, bem como da resistência ao cisalhamento entre as duas estruturas, independentemente do tipo de tratamento de superfície realizado.

É preciso ressaltar que, apesar dos resultados laboratoriais promissores e satisfatórios, poucos estudos na área odontológica foram realizados com este tipo de tratamento e, ainda, está avançando nas pesquisas a fim de obter melhores conhecimentos e resultados. Este estudo apresentou como limitações ser um estudo *in vitro*, necessitando de extrapolação clínica para a comprovação da real efetividade do tratamento por PECVD para a melhora da resistência ao cisalhamento e manutenção das propriedades da Y-TZP. Sugere-se a utilização dessa metodologia de deposição de filmes a plasma em ensaios de fadiga mecânica com coroas. Ainda, diante dos bons resultados apresentados por PECVD assistido por bombardeamento iônico, motiva-se a presença de um reator em laboratórios de prótese, a fim de realizar esse tratamento previamente à estratificação da cerâmica de cobertura.



Conclusão

CONCLUSÃO

Pode-se concluir que o filme depositado por PECVD mostrou-se ser um tratamento de superfície seguro do ponto de vista estrutural, além de apresentar bons resultados de resistência de união entre a Y-TZP e a cerâmica de cobertura. Ainda, mesmo após um prolongado período de fadiga térmica, manteve os resultados de resistência ao cisalhamento, podendo concluir que o tratamento por PECVD apresenta um efeito duradouro.



Referências

REFERÊNCIAS

- [1] Reich S, Gozdowski S, Trentzsch L, Frankenberger R, Lohbauer U. Marginal fit of heat-pressed vs. CAD/CAM processed all-ceramic onlays using a milling unit prototype. *Oper Dent* 2008;33:644-50.
- [2] 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;41:51-9.
- [3] Christensen GJ. Porcelain-fused-to-metal versus zirconia-based ceramic restorations, 2009. *J Am Dent Assoc* 2009;140:1036-9.
- [4] Monaco C, Tucci A, Esposito L, Scotti R. Adhesion mechanisms at the interface between Y-TZP and veneering ceramic with and without modifier. *J Dent* 2014;42:1473-9.
- [5] Jian YT, Tang TY, Swain MV, Wang XD, Zhao K. Effect of core ceramic grinding on fracture behaviour of bilayered zirconia veneering ceramic systems under two loading schemes. *Dent Mater* 2016;32:1453-63.
- [6] Aboushelib MN, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. *Dent Mater* 2005;21:984-91.
- [7] Kim HJ, Lim HP, Park YJ, Vang MS. Effect of zirconia surface treatments on the shear bond strength of veneering ceramic. *J Prosthet Dent* 2011;105:315-22.
- [8] Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent* 2007;35:819-26.
- [9] Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 2008;24:299-307.
- [10] Aboushelib MN, Wang H. Influence of crystal structure on debonding failure of zirconia veneered restorations. *Dent Mater* 2013;29:97-102.

- [11] Preis V, Grumser K, Schneider-Feyrer S, Behr M, Rosentritt M. Cycle-dependent in vitro wear performance of dental ceramics after clinical surface treatments. *J Mech Behav Biomed Mater* 2016;53:49-58.
- [12] Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of zirconia type on its bond strength with different veneer ceramics. *J Prosthodont* 2008;17:401-8.
- [13] McLean JW. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. *J Prosthet Dent* 2001;85:61-6.
- [14] Doi M, Yoshida K, Atsuta M, Sawase T. Influence of pre-treatments on flexural strength of zirconia and debonding crack-initiation strength of veneered zirconia. *J Adhes Dent* 2011;13:79-84.
- [15] Wang C, Niu LN, Wang YJ, Jiao K, Liu Y, Zhou W, et al. Bonding of resin cement to zirconia with high pressure primer coating. *PLoS One* 2014;9:e101174.
- [16] Fischer J, Grohmann P, Stawarczyk B. Effect of zirconia surface treatments on the shear strength of zirconia/veneering ceramic composites. *Dent Mater J* 2008;27:448-54.
- [17] Liu D, Matinlinna JP, Tsoi JK, Pow EH, Miyazaki T, Shibata Y, et al. A new modified laser pretreatment for porcelain zirconia bonding. *Dent Mater* 2013;29:559-65.
- [18] Wang G, Zhang S, Bian C, Kong H. Interface toughness of a zirconia-veneer system and the effect of a liner application. *J Prosthet Dent* 2014;112:576-83.
- [19] Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S, Kern M. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dent Mater* 2007;23:45-50.
- [20] Aboushelib MN, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. Bonding to zirconia using a new surface treatment. *J Prosthodont* 2010;19:340-6.
- [21] 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;99:199-206.

[22] Lee M-H, Min KB, Son SJ, Kwon T-Y. Influence of different post-plasma treatment storage conditions on the shear bond strength of veneering porcelain to zirconia. *Materials* 2016;9:43.

[23] Liu Y, Liu Q, Yu QS, Wang Y. Nonthermal atmospheric plasmas in dental restoration. *J Dent Res* 2016;95:496-505.

[24] Canullo L, Micarelli C, Bettazzoni L, Magnelli A, Baldissara P. Shear bond strength of veneering porcelain to zirconia after argon plasma treatment. *Int J Prosthodont* 2014;27:137-9.

[25] Vechiato Filho AJ, Santos DM, Goiato MC, Medeiros RA, Moreno A, Bonatto LR, et al. Surface characterization of lithium disilicate ceramic after nonthermal plasma treatment. *J Prosthet Dent* 2014;112:1156-63.

[26] Vechiato-Filho AJ, Silva Vieira Marques I, Santos DM, Matos AO, Rangel EC, Cruz NC, et al. Effect of nonthermal plasma treatment on surface chemistry of commercially-pure titanium and shear bond strength to autopolymerizing acrylic resin. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2016;60:37-44.

[27] Han GJ, Chung SN, Chun BH, Kim CK, Oh KH, Cho BH. Effect of the applied power of atmospheric pressure plasma on the adhesion of composite resin to dental ceramic. *J Adhes Dent* 2012;14:461-9.

[28] Amaral R, Ozcan M, Valandro LF, Balducci I, Bottino MA. Effect of conditioning methods on the microtensile bond strength of phosphate monomer-based cement on zirconia ceramic in dry and aged conditions. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2008;85:1-9.

[29] 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;31:472-80.

- [30] Schmitz K, Schulmeyer H. Determination of the adhesion of dental metal-porcelain bonding systems. *Dent Labor* 1975;23:1416-20.
- [31] Sun T, Shao L, Deng B, Wen N. Shear bond strengths between ceramic cores and veneering ceramics of dental bi-layered ceramic systems and the sensitivity to thermocycling. *Ceramics - Silikaty* 2012;56:238-44.
- [32] Guess PC, Kulis A, Witkowski S, Wolkewitz M, Zhang Y, Strub JR. Shear bond strengths between different zirconia cores and veneering ceramics and their susceptibility to thermocycling. *Dent Mater* 2008;24:1556-67.
- [33] Chen M, Zhang Y, Sky Driver M, Caruso AN, Yu Q, Wang Y. Surface modification of several dental substrates by non-thermal, atmospheric plasma brush. *Dent Mater* 2013;29:871-80.
- [34] Cruz NC, Rangel EC, Gadioli GZ, Mota RP. The influence of plasma composition on the properties of plasma treated biomaterials. *MRS Proceedings* 2001;672.
- [35] Yang B, Barloi A and Kern M. Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater*. 2010; 26:44-50.
- [36] Wang H, Aboushelib MN, Feilzer AJ. Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks. *Dent Mater* 2008;24:633-8.
- [37] Yoon HI, Yeo IS, Yi YJ, Kim SH, Lee JB, Han JS. Effect of surface treatment and liner material on the adhesion between veneering ceramic and zirconia. *J Mech Behav Biomed Mater* 2014;40:369-74.
- [38] Anusavice KJ, Dehoff PH, Fairhurst CW. Comparative evaluation of ceramic-metal bond tests using finite element stress analysis. *J Dent Res* 1980;59:608-13.
- [39] Della Bona A. Characterizing ceramics and the interfacial adhesion to resin: I - the relationship of microstructure, composition, properties and fractography. *J Appl Oral Sci* 2005;13:1-9.



Anexos

ANEXOS



Figura 9: Aspecto da amostra de Y-TZP finalizada.

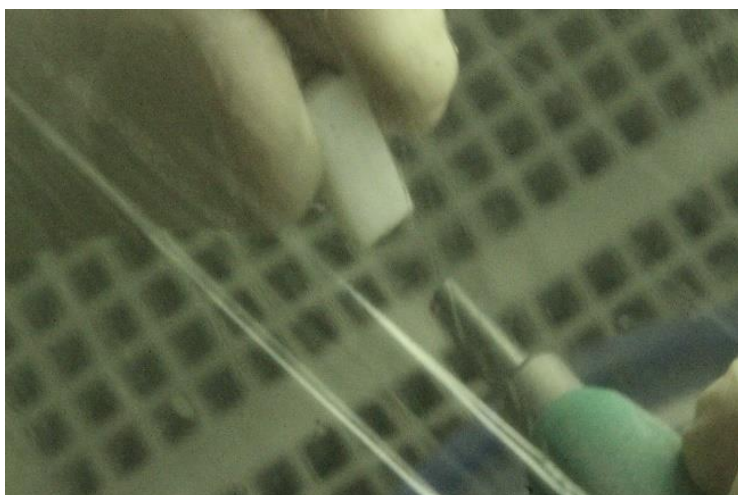


Figura 10: Amostra de Y-TZP sendo jateada.



Figura 11: Aplicando o *liner* na amostra de Y-TZP.

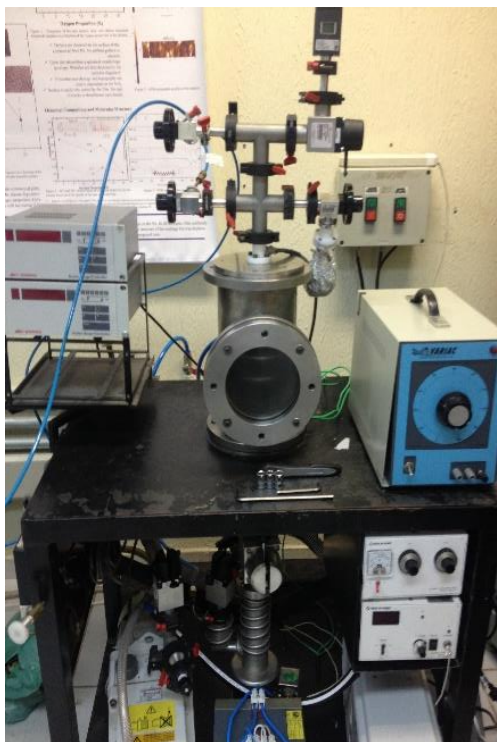


Figura 12: Reator de aço utilizado para a deposição dos filmes por PECVD.

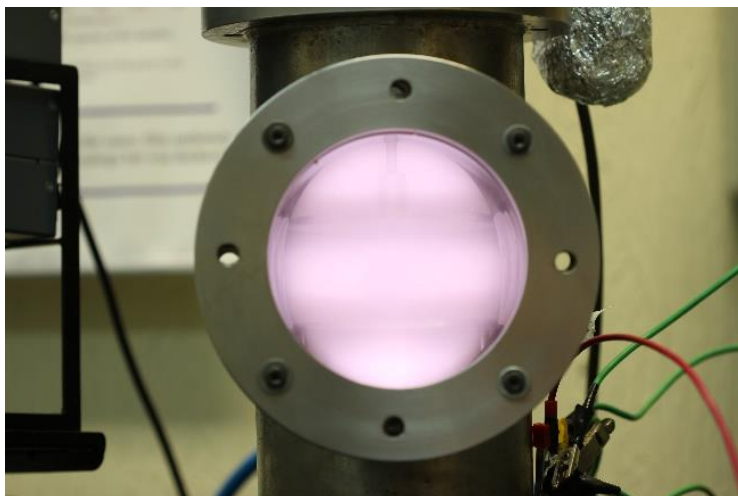


Figura 13: Amostras de Y-TZP dentro do reator, sendo depositado o filme por PECVD.

TABELA

Tabela 1: Material, marca comercial e composição química dos materiais utilizados.

Materiais	Composição	Fabricante
Zirkonzahn CAD-CAM	99% de Óxido de Zircônia estabilizada com Óxido de Háfio e Ítrio e 1% de outros óxidos	Zirkonzahn System, GmbH, Bruneck, Italy
IPS e.max Ceram	Componentes: SiO ₂ Conteúdo adicional: Al ₂ O ₃ , ZnO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, ZrO, CaO, P ₂ O ₅ , fluoreto e pigmentos	Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein
ZirLiner Build-Up liquid (allround)	Água, butanodiol e cloreto	Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein
Óxido de Alumínio (#27)	Al ₂ O ₃ (27 µm)	Danville Materials, San Ramon, CA, US
Óxido de Alumínio (#110)	Al ₂ O ₃ (110 µm)	Polidental® Ind. e Com. Ltda, São Paulo, SP, Brasil
Óxido de Alumínio (#250)	Al ₂ O ₃ (250 µm)	Polidental® Ind. e Com. Ltda, São Paulo, SP, Brasil
HMDSO	Hexametildissiloxano (C ₆ H ₁₈ OSi ₂)	Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA.
Argônio e Metano	Ar e CH ₄	White Martins, Danbury, CT, USA.



Normas da revista

9. Normas da Revista

As normas de configuração do artigo da dissertação seguiram as normas exigidas pela Dental Materials, estando disponível em:

<http://www.demajournal.com/content/authorinfo#idp1402848>