

JOSÉ RENATO CAVALCANTI DE QUEIROZ

**FILMES DE SiO_x CRESCIDOS EM SUBSTRATO DE
ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA
ESTABILIZADA POR ÍTRIA: influência na durabilidade da
adesão a cimentos resinosos**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, UNESP – Univ Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR do Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA, Especialidade em Prótese Dentária.

Orientador: Prof. Adj. Lafayette Nogueira Júnior

Co-orientador: Prof. Adj. Marcos Massi

São José dos Campos

2011

BANCA EXAMINADORA

Prof. Adj. Lafayette Nogueira Júnior (orientador)

Faculdade de Odontologia de São José dos Campos

UNESP- Univ Estadual Paulista

Prof. Adj. Luiz Felipe Valandro

Faculdade de Odontologia de São José dos Campos

UNESP- Univ Estadual Paulista

Prof. Adj. Argemiro Soares da Silva Sobrinho

ITA- Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Prof. Adj. Rodrigo Othavio de Assunção e Souza

Faculdade de Odontologia de João Pessoa

UFPB- Univ Federal da Paraíba

Prof. Dr. Marco Cícero Bottino

Indiana University School of Dentistry

IUPUI- Indiana University-Purdue University Indianápolis

São José dos Campos, 04 de agosto de 2011

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese, fruto do nosso trabalho, a minha amada esposa, Laise Araújo de Azevedo Queiroz, pelo sacrifício, compreensão, companheirismo, carinho e amor dedicados a mim em todos os momentos e sobre todas as circunstâncias. Sua torcida foi meu impulso, sua fé me deu forças e seu amor me susteve. A abnegação mútua da presença física em prol do nosso futuro foi confortada pelas memórias eternamente guardadas no meu coração. Nunca esquecerei todas as lágrimas derramadas por ocasião das dores e alegrias decorridas na realização deste sonho. Meu amor, você sabe o quanto caminhamos juntos para podermos chegar até esse momento. Por isto, essa vitória é nossa.

Também quero fazer uma dedicação especial a minha filha, Maria Luiza Azevedo Queiroz, que antes mesmo de ter consciência de sua importância na minha vida, já me presenteia com seu sorriso, gesto que faz mover meu mundo.

Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela permissividade e oportunidade doadas a esse servo. Que meu conhecimento possa ser utilizado em benefício do próximo, para Sua honra e glória.

À minha família e a família da minha esposa, pelo apoio atemporal, antes mesmo disso tudo vir a acontecer, mas principalmente nos momentos de minha ausência. Sou feliz de fazer parte da vida de vocês e de vocês fazerem parte da minha. Mas, um agradecimento especial quero dedicar a minha mãe Marília, que me ensinou com palavras e com seu exemplo o valor do estudo, e ao meu avô, José Cavalcanti (in memoriam), motivo de inspiração e exemplo profissional em diversos momentos durante este caminho.

A Lafayette Nogueira Junior (orientador), Marcos Massi (co-orientador) e Marco Antonio Bottino (coordenador da pós graduação), por serem mais que meus professores. Obrigado por vocês terem acreditado neste projeto, depositando a confiança neste aluno, até então, desconhecido. Sinto-me orgulhoso de ter crescido cientificamente sob a vista destes homens de valor para o ensino, nos quais me espelho por ver qualidades que quero levar para minha vida pessoal e acadêmica. Não poderia ter tido melhor orientação. Esse trabalho também é de vocês.

Aos professores Álvaro DellaBona, Argemiro da Silva Sobrinho, Luiz Felipe Valandro, Renata Marques de Melo e Rodrigo Othávio Pessoa pela atenção, paciência, acessibilidade e pelos muitos conhecimentos transmitidos. Sinto-me feliz e honrado de ter vocês como parte da minha formação intelectual.

Aos colegas de Pós-graduação pelos momentos compartilhados dentro e fora desta Instituição e pela mútua ajuda científica e pessoal, que nos tornaram, acima de tudo, uma equipe, fortalecendo nossos laços de amizade. Vocês fizeram da FOSJC minha segunda família e serão para sempre lembrados como tal. Especialmente a Aleska Dias Vanderley, Marina Amaral, Paula Benetti e Susana Marocho, pela amizade e companheirismo gratuitos, pelo desprendimento de ações e intenções, pelo exemplo de idoneidade e extrema competência, qualidades que as tornam admiráveis não apenas como profissionais, mas como pessoas. Meu crescimento também foi intermediado pelo vosso crescimento...

Um agradecimento especial à vida por Eduardo Rocha, Gabriel Portela Paulo, João Maurício da Silva Ferraz e Larissa Souza. Esse mundo ainda precisa de pessoas como vocês. Vocês me ensinaram muita coisa. Saio de São José dos Campos uma pessoa diferente pelo tempo que passamos juntos. Vocês serão inesquecíveis e eternamente lembrados com muitíssimo carinho por todos os momentos divididos.

À banca de examinadores desta tese pelas considerações pertinentes.

Aos funcionários e amigos do ITA e Pós-graduação/UNESP e aos colegas de profissão, que dividiram conhecimento e momentos de tristezas e alegrias, tornando a minha permanência em São José dos Campos e em São Paulo mais agradável.

Às pessoas que gentilmente me receberam em suas casas, abrindo as portas de seus refúgios a um estranho, em especial a Hyelds Portela. Que Deus abençoe vocês, conforme a Sua promessa.

Ao Laboratório de Análises de Materiais por Feixe Iônicos-LAMFI/USP, na pessoa de Marco Rodrigues Antonio; ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, nas pessoas de Lúcia Vieira e Polyana Alves Radi; ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica, nas pessoas de Diego Duarte, Guilherme Cardoso, Mauro Santos, Rodrigo Pessoa e Sarah Fissmer. Obrigado pelo apoio que foi dado para realização desta tese.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão do Auxílio à Pesquisa (2009/53584-4) que possibilitou a aquisição dos materiais necessários para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	10
ABSTRACT.....	12
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Adesão	21
2.2 Mecanismos de adesão	23
2.2.1 Mecanismo de adsorção	24
2.2.2 Mecanismo de difusão	25
2.2.3 Mecanismo de ancoragem mecânica	26
2.2.4 Mecanismo eletrostático	27
2.3 Cimentação adesiva	28
2.3.1 Modificações na superfície após jateamento com partículas	30
2.3.1.1 Molhabilidade	30
2.3.1.2 Rugosidade	34
2.3.2 Agente de união	36
2.3.2.1 Silano	36
2.3.2.2 <i>Primer</i> cerâmico	38
2.4 Deposição de filmes por processamento a plasma	40
3 PROPOSIÇÃO	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Materiais	47

4.2	Métodos	47
4.2.1	Confecção das amostras	47
4.2.2	Tratamento de superfície das amostras	49
4.2.2.1	Jateamento com óxido de alumínio	50
4.2.2.2	Deposição do filme de SiO _x	51
4.2.3	Rugosidade da superfície	54
4.2.4	Espessura do filme	56
4.2.5	Ângulo de contato e trabalho de adesão	56
4.2.6	Análise química dos filmes por RBS	57
4.2.7	Inclusão das amostras	58
4.2.8	Aplicação do agente de união	59
4.2.9	Cimentação adesiva	60
4.2.10	Envelhecimento da interface	61
4.2.11	Ensaio de resistência ao cisalhamento	62
4.2.12	Análise da superfície de fraturada	62
4.2.13	Análise estatística	65
5	RESULTADOS	67
5.1	Caracterização dos filmes	67
5.1.1	Espessura e taxa de deposição	67
5.1.2	Caracterização química por RBS	68
5.2	Análise das propriedades das superfícies	69
5.2.1	Análise topográfica por MEV	69
5.2.2	Rugosidade	70
5.2.3	Ângulo de contato	72
5.2.4	Trabalho de adesão	73
5.3	Resistência adesiva e análise da fratura	74

6	DISCUSSÃO	87
6.1	Propriedades da superfície	87
6.2	Fator termociclagem	93
6.3	Fator cimento resinoso	94
6.4	Fator tratamento de superfície	100
6.5	Próximos desafios	113
7	CONCLUSÃO	114
8	REFERÊNCIAS	115

Queiroz JRC. Filmes de SiO_x crescidos em substrato de Y-TZP: influência na durabilidade da união a cimentos resinosos [tese]. São José dos Campos: Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, UNESP – Univ Estadual Paulista; 2011.

RESUMO

Este estudo comparou o efeito de filmes à base de Si depositados pela técnica *reactive magnetron sputtering* com o uso do jateamento de partículas de alumina e a aplicação de *primer* na adesão de cimentos resinoso a superfície de zircônia. Blocos de zirconia (N=300) (4,5×4,5)mm foram sinterizados e regularizados com lixas de SiC (1200), sonicamente limpos com água destilada por 10 min e randomicamente divididos em 30 grupos (n=10) de acordo com 3 parâmetros: 1- cimento resinoso (Panavia/Kuraray; Multilink/Ivoclar; RelyX U100/3M); 2- tratamento de superfície (sem tratamento-controle, Metal/Zirconia Primer, jateamento com partículas + Metal/Zirconia Primer, Filme A + Monobond S; Filme B + Monobond S); 3- termociclagem (TC). Parâmetros de rugosidade da superfície (Ra, Rz, Sdr) foram avaliados por Microscopia de Interferência e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Cilindros de cimento resinoso foram construídos ($\varnothing$: 2,4 mm; altura: 2 mm) sobre a superfície de zirconia. O ensaio de resistência adesiva ao cisalhamento foi realizado no momento inicial (24 h) e após a termociclagem (5°-55°C, 6.000 ciclos) utilizando máquina de ensaio universal (1 mm/min). As superfícies fraturadas foram analisadas por microscopia ótica (30×) e MEV (100× e 2000×) para categorizar o modo de falha. Adicionais blocos de zirconia (15×15)mm confeccionados para análises por Espectroscopia por Retroespalhamento de Ruthford (RBS), e Trabalho de Adesão (W_A) após os tratamentos de superfície. Os dados foram estatisticamente analisados por Anova 3-fatores e

teste Tukey (5%). Fotomicrografias revelaram microdefeitos nos filmes. Os resultados de Wa mostraram que os filmes melhoraram a molhabilidade da superfície. As análises por RBS mostraram que a concentração elementar dos filmes variou de acordo com os parâmetros de deposição utilizados nessa pesquisa. O tratamento por jateamento de partículas produziu os maiores valores para os diferentes parâmetros de rugosidade (Ra: $0,57\text{nm}\pm 0,1$; Rz: $6,2\mu\text{m}\pm 0,2$; Sdr: $80,4\%\pm 4,9$), enquanto que os Filmes e a superfície regularizada mostraram valores significativamente menores ($p=0,0$). Nas amostras não envelhecidas, o grupo controle apresentou os menores valores para resistência adesiva (MPa) ($0-5,2$) e o grupo jateado em associação com o cimento resinoso RelyX U100 apresentou a maior média de resistência adesiva ($21,8\pm 6,7$) ($p=0,0$). Após o envelhecimento, a resistência média deste grupo foi reduzida por volta de 50% ($9,4\pm 2,2$) ainda sendo significativamente maior ($p=0,0$) que os demais grupos (Controle: $0-3,1\pm 1$; Jateado-*primer*: $4,5\pm 1,8 - 9,44\pm 2,2$; Metal/Zircônia Primer: $1,6\pm 1 - 4,7\pm 1$; Filme A: $2,4\pm 1 - 2,7\pm 1$; Filme B: $4,2\pm 1 - 6,6\pm 1$ MPa). O modo de falha foi predominantemente adesivo para os grupos controle, Metal/Zircônia Primer e Filme A e misto para os grupos jateado e Filme B. Nas amostras termocicladas, não houve diferença estatística nos resultados de resistência adesiva para os grupos Filmes B e jateado. Conclui-se que os filmes à base de Si melhoraram a molhabilidade e o trabalho de adesão nesta superfície e a sua associação com a aplicação de um agente silano melhorou a adesão química desta superfície com os cimentos resinosos (Filme B) quando comparados com os grupos controle e Metal/Zircônia Primer.

Palavras-chave: Adesão. Filme. Plasma. Sílica. Tratamento de superfície. Zircônia.

Queiroz JRC. *SiO_x films growth on Y-TZP: influence on adhesion to resin cements [doctorate thesis]*. São José dos Campos: Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, UNESP – Univ Estadual Paulista; 2011.

ABSTRACT

This study compared the effect of si-based nanofilm deposition using reactive magnetron sputtering to application of air-abrasion (alumina particles) and zirconia primers on the adhesion of resin cements to zirconia. Zirconia ($N_{\text{blocks}}=300$) (4.5 mm × 3.5 mm × 4.5 mm) were sintered, ground finished to 1200 SiC paper and cleaned ultrasonically in distilled water for 10 min. The blocks were randomly divided into 30 groups ($n=10$) according to 3 testing parameters: 1- Resin Cements (Panavia/Kuraray; Multilink/Ivoclar; RelyX U100/3M); 2- Surface conditioning (no conditioning-control, Metal/Zirconia Primer, air-abrasion + Metal/Zirconia Primer, Si-based film A + Monobond S; Si-based film B + Monobond S); 3- Aging (with and without). Surface roughness parameters (R_a , R_z , S_{dr}) before and after surface conditioning were evaluated using interference microscopy (IM). Rutheford Backscattering Spectroscopy (RBS), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Work of Adhesion (W_A) analyses were performed after surface treatments. Resin cements were incrementally built up ($\varnothing$: 2.4 mm; height: 4 mm) on the zirconia surfaces. Bonded specimens were then thermocycled (5°-55°C, 6,000 cycles). Shear bond strength (SBS) was performed using the Universal Testing Machine (1 mm/min). After fracture, the surfaces were analyzed using an optical microscopy (30 ×), SEM (100 × and 2000 ×) to categorize the failure modes. The data were statistically evaluated using 3-way ANOVA and Tukey's test (5%). Scanning Electron Microscopy showed micro defects on Si-based nanofilms surface. The result to W_a showed that surface coated with Si-based nanofilms

improved wettability when compared to the other surface treatments. RBS analysis showed that was produced films with different chemical elemental concentration. While air-abraded zirconia surfaces presented the highest roughness parameters (R_a : $0.57 \text{ nm} \pm 0.1$, R_z : $6.2 \text{ } \mu\text{m} \pm 0.2$, S_{dr} : $80.4\% \pm 4.9$), non-conditioned specimens and coated with Si-based films showed significantly lower surface roughness ($p = 0.0$). In the non-aged conditions, control groups presented the lowest, whereas air-abraded and primed group in combination with RelyX U100 resulted in the highest SBS (MPa) ($0-5.2$ and 21.8 ± 6.7 , respectively) ($p = 0.0$). After aging however, the results decreased in this group almost 50% (9.4 ± 2.2) still being significantly higher ($p = 0.0$) than those of other groups (Control: $0 - 3.1 \pm 1$; Air-abrasion-primer: $4.5 \pm 1.8 - 9.44 \pm 2.2$; Metal/Zirconia Primer: $1.6 \pm 1 - 4.7 \pm 1$; Film A: $2.4 \pm 1 - 2.7 \pm 1$; Film B: $4.2 \pm 1 - 6.6 \pm 1$ MPa). Failure modes were mainly adhesive in the control, Metal/Zirconia primer and Film A groups and mixed in the air-abrasion-primer and Film B groups. No statistical difference was found when compared Film B to air-abrasion treatment after aging. Surface treatments changed the physical and chemical behavior of the Y-TZP surface. Si-based nanofilms improved wettability and work of adhesion on Y-TZP surface and the silane application on zirconia could improve adhesion of resin cements compared to polished, or only primed groups.

Keywords: Adhesion. Surface treatment. Zirconia. Film. Plasma.

1 INTRODUÇÃO

Zircônia (óxido de zircônio) é um material de natureza cerâmica devido a sua microestrutura. Cristalograficamente, esta cerâmica pode se apresentar em 3 principais fases polimorfas (monoclínica, tetragonal e cúbica) de acordo com a pressão e a temperatura. Sobre a pressão de 1 atm e a temperatura ambiente, a zircônia se apresentará na fase monoclínica. Sob esta condição de pressão, a zircônia terá a transformação de sua fase monoclínica para tetragonal a temperatura de 1170 °C e sucessivamente para fase cúbica a 2370 °C. Para transformação do estado físico da zircônia (líquido) é necessário submetê-la a temperaturas acima de 2680 °C (Barsoum, 2003).

Basicamente, 3 diferentes classes de cerâmicas de alta resistência a base de zircônia podem ser listadas (Barsoum, 2003):

- a) Zircônia parcialmente estabilizada (*partially stabilized zirconia* – PSZ) onde a fase cúbica é menor que a fase tetragonal estabilizada pela adição de CaO, MgO ou Y₂O₃. A fase cúbica é tratada termicamente para formar precipitados de zirconia na fase tetragonal, suficientemente pequenos para não haver transformação espontânea destes dentro da matriz de zircônia cúbica. A

transformação de fase seria permeada apenas pela aplicação de tensão sobre a cerâmica;

- b) Zircônia reforçando outras cerâmicas (*zirconia-toughened ceramics* – ZTC) através da adição de partículas de zircônia tetragonal ou monocínica dispersas em uma matriz cerâmica como alumina, mulita ou espinélio;
- c) Zircônia tetragonal policristalina (*tetragonal zirconia polycrystal* –TZP) contendo 100% de fase tetragonal, geralmente pela adição de ítria e outros óxidos de terras raras.

Entre as cerâmicas usadas como infraestrutura de próteses parciais fixas na odontologia, o sistema à base de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP), passível de usinagem, têm sido das mais estudadas por seu potencial para o emprego clínico (Barsoum, 2003; Giordano, 2006; Bottino et al., 2005; Denry, Kelly, 2008).

Sabendo que a composição química e o grau de cristalinidade da microestrutura das cerâmicas odontológicas têm influenciam o grau de adesão do biofilme dental, levando a diferentes respostas do tecido periodontal (Ratner et al., 1996; Quirynem et al., 2002), os estudos de biocompatibilidade constataam que as cerâmicas Y-TZP é um material não citotóxico aos fibroblastos após testes negativos de teratogenicidade, carcinogenicidade e genotoxicidade. Adicionalmente, o grau de adesão bacteriana não superou as taxas de

adesão encontradas no titânio, fato evidenciado clinicamente pelos excelentes níveis de saúde gengival peri-implantar e estabilidade da altura da crista óssea quando este é utilizado como material base de pilares protéticos em reabilitações orais sobre implantes (Quirynem et al., 2002; Scarano et al., 2004; Rimondini et al., 2002).

Outras importantes características baseadas na sua microestrutura são as propriedades de alta resistência à flexão e à fratura, capacitando seu uso em qualquer região intraoral, inclusive na substituição de elementos perdidos (Giordano, 2006; Nothdurft et al., 2009; Conrad et al., 2007; Manicone et al., 2007). A capacidade de transformação de fase em sua estrutura cristalina de tetragonal para monoclinica mediante estresse mecânico, propiciando um aumento de 3-5% no volume que gera um aumento da tensão cisalhante entre os grãos (~7%) e de forças compressivas que dificultam a propagação de trincas, postergando uma fratura catastrófica (Barsoum, 2003; Giordano, 2006; Denry, Kelly, 2008; Aboushelib et al., 2008; Conrad et al., 2007; Ban, 2008).

Porém, as restaurações protéticas livres de metal com infraestrutura à base de zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) ainda apresentam alguns desafios como a delaminação da cerâmica de cobertura (Guess et al., 2008; Fahmy, 2010), o crescimento subcrítico de trincas quando exposta em meio úmido (Chevalier et al., 1999) e a baixa resistência adesiva aos cimentos resinosos atuais (Özcan et al., 2008a; Ohlmann et al., 2008).

Os tratamentos de superfície convencionais para cimentações adesivas utilizados em cerâmicas feldspáticas mostram-se

ineficazes devido à alta estabilidade molecular da Y-TZP, ausência de fase vítrea e não afinidade química ao silano (Bottino et al., 2005; Özcan et al., 2008a; Aboushelib et al., 2008; Nothdurft et al., 2009; Manicone et al., 2007). O uso do monômero 10-*methacryloyloxydecyl-dihydrogen phosphate* (MDP), encontrado no cimento resinoso Panavia F (Kuraray, Japão) e nos sistemas adesivos Clearfil SE Bond e Alloy Primer (Kuraray, Japão) ou o de ésteres de ácido fosfórico metacrilato presente no cimento RelyX U100 (3M/ESPE, Estados Unidos), tem mostrado bons resultados de adesão à superfície da cerâmica à base de Y-TZP (Wegner et al., 2002; Aboushelib et al., 2008; Denry, Kelly, 2008; Kern, Wegner, 1998; Özcan et al., 2008a; Özcan et al., 2008b). Entretanto esta adesão se mostra instável a longo prazo quando essa interface é submetida a testes de envelhecimento por ciclagem térmica, sendo necessário o aumento da rugosidade da superfície previamente a sua utilização para a obtenção de resultados de resistência adesiva satisfatórios (Özcan et al., 2008a). Desta forma, os estudos apontam que a superfície de cerâmica à base de Y-TZP submetidas ao jateamento com partículas de alumina revestida por sílica associado ao emprego de silano (Özcan et al., 2008a; Amaral et al., 2008) ou ao jateamento com partículas de alumina associado à aplicação de *primers* cerâmicos com grupamentos químicos funcionais (Kern, Wegner, 1998; Wegner et al., 2002) combinados ao uso de cimento resinoso com monômeros funcionais melhoram a resistência adesiva nesta interface. O aumento da rugosidade superficial e a ancoragem mecânica da sílica na superfície jateada possibilitando a ação do silano, seriam os mecanismos

utilizados para melhorar as características da união cimento/cerâmica mesmo após envelhecimento desta interface por ciclagem térmica (Amaral et al., 2008).

No entanto, alguns estudos têm questionado esta prática clínico-laboratorial pelo potencial dano provocado na superfície diminuindo a longevidade desta restauração. Os trabalhos alertam que os impactos das partículas jateadas incorporariam micro-trincas e defeitos na superfície tratada, transformando a zircônia tetragonal em monoclinica, comprometendo parcialmente sua resistência a testes de fadiga (Nothdurft et al., 2009; Amaral et al., 2008; Zhang et al., 2006). Por isto, a utilização apenas de *primers* cerâmicos como tratamento de superfície também tem sido indicada, mesmo com baixos resultados de resistência adesiva (Bottino et al., 2009; Matinlinna et al., 2006).

O estudo de novas técnicas para permitir uma melhor resistência adesiva nessa interface tem sido almejado pela comunidade científica. A utilização de micro-retenções de cerâmica vítrea fusionadas na superfície de Y-TZP, a deposição de *hexamethyldisiloxane* por deposição química a vapor (*Chemical Vapor Deposition*- CVD) (Derand et al., 2005), a deposição molecular de cloro-silano por CVD (Piascik et al., 2009), o uso da técnica *Selective Infiltration Etching* (SIE) (Aboushelib et al., 2007), o desenvolvimento de novos *primers* cerâmicos (Aboushelib et al., 2009; Kitayama et al., 2010), a utilização de ácidos mais fortes para condicionar a superfície (Lohbauer et al., 2008; Lung et al., 2010), o bombardeamento da superfície por feixes de laser (Cavalcanti et al., 2009), a sinterização de cerâmica vítrea na interface adesiva da

cerâmica (Kitayama et al., 2009; Ntala et al., 2010), o recobrimento com nanoestruturas à base de alumina (Jevnikar et al., 2010) entre outros fazem parte do novo acervo de tratamentos propostos na literatura para permitir adesão da cerâmica à base de Y-TZP a compostos orgânicos.

Embora os estudos apresentem avanços na adesão de um cimento resinoso à cerâmica de Y-TZP com o auxílio de diferentes tecnologias, ainda não há consenso na comunidade científica sobre o protocolo de tratamento de superfície ideal, seja clínico ou laboratorial, a ser empregado para melhorar as propriedades adesivas desta cerâmica.

Assim, com base no que já foi estudado, ainda não são conhecidos os efeitos do crescimento de um filme à base de silício crescido sobre uma superfície cerâmica à base de Y-TZP pelo método físico de deposição a vapor (*physical vapor deposition* - PVD) na adesão de um cimento resinoso.

Sabendo da consagrada interação química entre o agente de união silano e óxidos de silício presentes na superfície de cerâmicas feldspáticas, a presente pesquisa objetivou estudar um método de modificação das propriedades químicas da superfície pela deposição molecular de filmes à base de óxido de silício sobre a superfície de uma cerâmica à base de Y-TZP pelo método PVD.

Neste, o processo de deposição e formação de um filme se inicia pela vaporização de um sólido ou líquido em átomos ou moléculas que são transportados na forma de vapor em um ambiente

composto por um gás a baixa pressão (plasma) ou sob vácuo até o substrato e então condensados (Mattox, 2010).

De acordo com o ajuste dos parâmetros de deposição, este método permite a produção de filmes cristalinos e amorfos, densos ou não completamente densos, puros ou com a incorporação de “impurezas”, assim como filmes espessos ou finos ($< 1 \mu\text{m}$) podendo ainda ter a espessura de poucas camadas atômicas (Mattox, 2010).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Os fenômenos envolvidos nos processo adesivos envolvem o conhecimento e estudo das ciências mecânica, de superfície e dos materiais. Assim, para que dois materiais ao entrarem em contato façam uso funcional da adesão, alguns possíveis mecanismos físicos e químicos podem estar envolvidos.

Nesta breve revisão de literatura são abordados tópicos importantes para o entendimento desses fenômenos e interações que podem ocorrer em uma interface de contato entre dois materiais, mais especificamente entre o cimento resinoso e a superfície cerâmica à base de Y-TZP.

Serão abordados aspectos gerais da adesão e de seus mecanismos bem como as estratégias mais utilizadas e os efeitos físicos e químicos destas na superfície a fim de promover uma adesão estável entre esses dois materiais.

2.1 Adesão

Na cimentação de uma prótese fixa com infraestrutura de Y-TZP a um elemento dentário, uma região multifásica e heterogênea

é formada por materiais de diferentes naturezas químicas e propriedades físicas. O sucesso na adesão desta prótese ao elemento dentário consiste na formação de interfases entre estes diferentes materiais, ou seja, uma nova região de composição e propriedades distintas formada por processos químicos e/ou físicos (Berg, 2002). Assim, as pesquisas avançam no sentido de promover nesta região heterogênea uma interdifusão de componentes solúveis na interface dente/cimento resinoso, ou uma interação química entre o cimento resinoso e a cerâmica à base de Y-TZP utilizando materiais reativos (silanos e *primers* cerâmicos).

As propriedades de um material heterogêneo são sempre determinadas pelos mesmos quatro fatores: propriedades, composição, estrutura e interações interfaciais dos diferentes componentes, sendo esta última a principal responsável pela formação destas interfases ao invés de interfaces (Pukánsky, 2005). Quando se obtém uma interface, ocorre um aumento na adesão inicial com estabilidade química contra a degradação promovida em ambientes agressivos e possivelmente uma região com propriedades mecânicas adquiridas das fases que a constituem (Berg, 2002).

Para uma melhor compreensão sobre o fenômeno da adesão e dos possíveis eventos que ocorrem em uma interface até um possível rompimento desta é importante compreender os mecanismos utilizados para promover a adesão entre dois diferentes sistemas e os que regem a tensão no momento de fratura. Tal conhecimento se faz necessário a fim de se “predizer” o provável comportamento mecânico de interfaces adesivas mediante diferentes condições.

2.2 Mecanismos de adesão

As principais técnicas utilizadas na odontologia para melhorar os mecanismos de adesão entre fases de diferentes composições são:

- a) a alteração da morfologia da superfície aderente pela variação de rugosidade ou texturização (por ex. utilizando o jateamento de partículas, corrosão química, polimento);
- b) a alteração química, modificando a energia livre na superfície (por ex. utilizando condicionamentos químicos, tribosilicatização, tratamentos por plasma e o uso de agentes de união desde que haja interações químicas com a superfície).

Basicamente, quatro mecanismos podem ser responsáveis pela formação de qualquer tipo de interface adesiva (Berg, 2002):

- a) mecanismo de adsorção;
- b) mecanismo de difusão;
- c) mecanismo de ancoragem mecânica;
- d) mecanismo eletrostático; como mostram os esquemas apresentados na Figura 1.

Frequentemente, dois ou mais mecanismos estão envolvidos em uma interface adesiva formada por dois compostos denominados adesivo e aderente, descritos detalhadamente a seguir.

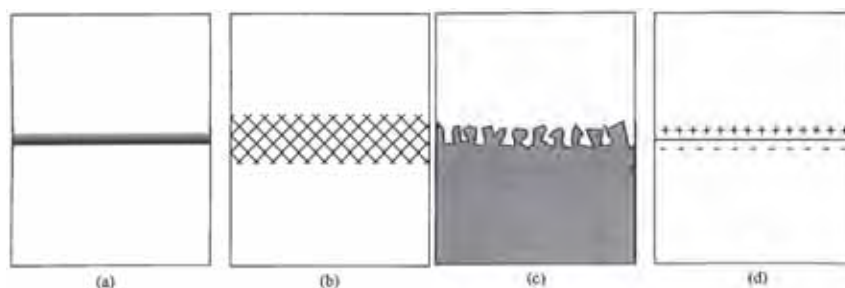


Figura 1 - Representação esquemática dos 4 mecanismos de adesão: (a) Mecanismo de adsorção (adesão por contato); (b) Mecanismos de difusão (adesão por uma difusão na interfase); (c) Mecanismos de ancoragem mecânica; d) Mecanismos eletrostático. (Ohring, 1992; Berg, 2002)

2.2.1 Mecanismo de adsorção

Frequentemente referida como adesão por contato, este mecanismo ocorre por meio da interação de moléculas do adesivo com a camada molecular mais externa na superfície do aderente. A adsorção pode ocorrer por fenômenos puramente físicos ou somados a fenômenos químicos quando envolve a formação de ligações covalentes na interface. As moléculas ou cadeias moleculares dos adesivos são orientadas de maneira a promover uma maior interação com a superfície, quanto for possível, reduzindo ao máximo a energia livre da superfície do aderente (Berg, 2002).

Estas podem ser físicas ou interação de Lifshitz-van der Waals, que podem se divididas em três tipos: de London (dispersão),

Keesom (polar), Debye (polar induzida), que geralmente correspondem a uma magnitude de até 10 kJ/mol; e podem ser do tipo ácido-base (pontes de hidrogênio) que normalmente alcançam a energia de 25 kJ/mol. O que realmente determinará a força adesiva na interface pelo mecanismo de adsorção é o completo e íntimo contato entre o material adesivo e aderente (Berg, 2002; Ohring, 1992; Marshall et al., 2010).

2.2.2 Mecanismo de difusão

Ocorre quando há compatibilidade química e termodinâmica entre aderente e adesivo, como em interfaces entre componentes poliméricos. Mediante um adequado tempo de contato, temperatura e quando há uma mútua solubilidade, cadeias e moléculas do material adesivo podem se interdifundir à massa do aderente, permitindo a formação de uma interfase que modifica sua composição gradualmente entre os dois compostos e que possui propriedades diferentes daquela originada pelo mecanismo de contato. A faixa da interfase de difusão pode variar de escalas nanométricas a micrométricas. Como no mecanismo de contato, a resistência adesiva será permeada pela intimidade na interface adesivo/aderente, porém outros fatores como profundidade da interdifusão, densidade e força das interações intermoleculares presentes nessa interfase influenciarão na adesão (Ohring, 1992; Berg, 2002).

Um dos mais importantes passos na promoção da união por este mecanismo é a escolha adequada do adesivo compatível com o material aderente podendo ser do tipo polímero-polímero, polímero-metal, polímero-cerâmico, polímero-material biológico ou interface poliméricas multicomponentes (Ohring, 1992; Berg, 2002).

2.2.3 Mecanismo de ancoragem mecânica

A adesão que utiliza este mecanismo dependerá primariamente da geometria da interface e das propriedades mecânicas dos materiais envolvidos. Esse mecanismo ocorre mediante a penetração do material adesivo nas cavidades, irregularidades e poros presentes na superfície do material aderente, permitindo a formação de uma interdigitação entre os mesmos. O simples aumento da rugosidade promove um aumento da área de superfície, aumentando os sítios de energia disponível para novas ligações na superfície do aderente, possibilitando maiores interações químicas com o adesivo. A união dos dois fatores (rugosidade e adesão de contato) pode promover alterações microestruturais pelo aumento da cristalinidade de adesivos. Não menos importante, o aumento da rugosidade pode aumentar a dissipação da energia durante a fratura (Ohring, 1992; Berg, 2002).

Outra vantagem dos tratamentos que promovem o aumento da rugosidade previamente à união adesiva é a limpeza e

remoção de impurezas da superfície aderente que podem interferir na resistência adesiva por servir como defeito/inclusão, além de diminuir a área de contato aderente/adesivo (Kern et al., 2009).

2.2.4 Mecanismo eletrostático

Em teoria proposta por Derjaguin, quando em atrito, interações eletrostáticas também produzem resistência adesiva entre materiais por meio da constante troca eletrônica (triboeletricidade) do meio mais para o menos eletronegativo. Descargas elétricas podem ser observadas quando as superfícies são separadas. Porém, geralmente, a contribuição na resistência adesiva é menor que os demais mecanismos (Berg, 2002).

Assim, alguns tratamentos nas interfaces focam a estabilidade desta contra a degradação por corrosão ou hidratação, outros no aumento da compatibilidade química entre dois diferentes materiais, ou ainda promovendo modificação da morfologia da superfície capaz de otimizar a ancoragem mecânica das fases constituintes (Dillingham, 2002).

2.3 Cimentação adesiva

Uma efetiva união das interfaces dente/cimento/restauração prolonga o tempo de uso das próteses fixas (Tsukakoshi et al., 2008), podendo ser determinantes para o sucesso e desempenho clínico destas restaurações, onde o espaçamento dente/prótese pode chegar a 500 μm (Özcan et al., 2008a; Casucci et al., 2010). Mesmo em situações clínicas onde a cimentação convencional (cimentos à base de fosfato de zinco ou de ionômeros de vidro modificado) pode ser indicada para retenção de próteses fixas, Oyague (2009) chama atenção pelo melhor selamento marginal e retenção química promovida pela cimentação adesiva. No entanto, a baixa resistência adesiva aos cimentos resinosos atuais (Özcan et al., 2008a) pode ser apontada como fator limitante no uso de coroas e pontes fixas totalmente cerâmicas com infraestrutura à base de Y-TZP quando a adesão química é requerida frente a ausência da retenção mecânica de um preparo dental (Piascik et al., 2009; Casucci et al., 2010).

Uma cimentação adesiva eficiente melhora a retenção, o selamento marginal e aumenta a resistência à fratura. Tais propriedades diminuem as chances de infiltração marginal, cárie secundária, manchamento na interface de cimentação, e ainda aumentam as possibilidades clínicas de utilização em tratamentos menos invasivos, preservando a estrutura dentária com a confecção de preparos mais conservadores (Nothdurft et al., 2009; Piascik et al.,

2009; Tsukakoshi et al., 2008; Özcan et al., 2008a; Kitayama et al., 2010; Oyague et al., 2009b; Magne et al., 2010).

Dentre os tratamentos de superfície propostos na literatura para melhorar as propriedades adesivas da cerâmica à base de Y-TZP, o jateamento com diferentes partículas associado ao uso de um agente de união tem sido o mais estudado.

Um breve levantamento bibliográfico do período de 2006 a 2010 usando a base eletrônica do PubMed (limitado a revistas odontológicas) com as palavras “zirconia” e “bonding” revelou 49 diferentes protocolos de jateamento em 35 publicações. Foram avaliados parâmetros como o tipo de partícula, pressão, tempo de jateamento, distância entre o jateador e a superfície cerâmica, marca comercial da zircônia, método de polimento e método de limpeza pré-cimentação. A partícula mais frequentemente encontrada para jateamento foi de óxido de alumínio com 50 μm , sendo utilizado em 16 publicações em 19 diferentes protocolos. A pressão e o tempo de jateamento mais encontrados, nos diferentes protocolos, foram de 2,8 bar (13 vezes) e 10 s (19 vezes) (Atsu et al., 2006; Kumboluglu et al., 2006; Mantilina et al., 2006; Aboushelib et al., 2007; Blatz et al., 2007; Della Bona et al., 2007; Heikkinen et al., 2007; Manicome et al., 2007; Wolfart et al., 2007; Yang et al., 2007; Akgungor et al., 2008; Denry, Kelly, 2008; Lindgren et al., 2008; Özcan et al., 2008a; Özcan et al., 2008b; Tanaka et al., 2008; Tsukakoshi et al., 2008; Aboushelib et al., 2009; Casucci et al., 2009; Cavalcanti et al., 2009; Oyague et al., 2009b; Kern et al., 2009; Lehmann, Kern, 2009; Nothdurft et al., 2009; Phark et al., 2009a; Piascik et al., 2009; Behr et

al., 2010; Blatz et al., 2010a; Casucci et al., 2010; Kitayama et al., 2010; Magne et al., 2010; Qeblawi et al., 2010; Yang et al., 2010; Yun et al., 2010).

Estes resultados foram utilizados na definição de um dos protocolos testados nesta pesquisa. A seguir, são apresentadas as modificações químicas e físicas propiciadas pelo uso desta técnica de tratamento de superfície.

2.3.1 Modificações na superfície após jateamento com partículas

2.3.1.1 Molhabilidade

Quanto maior o molhamento de superfície (menor ângulo de contato) maior a área em íntimo contato entre um material aderente e outro adesivo. O máximo contato entre adesivo e aderente é desejável, independente de como os mecanismos estarão envolvidos no processo adesivo (Berg, 2002; Marshall et al., 2010). Isto é bem evidente nos casos onde o mecanismo de adesão por contato é o responsável por esta união. Porém, onde a ancoragem mecânica é o principal mecanismo envolvido, primeiro se faz necessário que o material adesivo tenha a capacidade de escoar pelos vales e/ou defeitos existentes na superfície aderente para que a ancoragem mecânica seja eficiente (Berg, 2002). Quando há uma baixa tensão da

superfície do material adesivo e uma alta energia da superfície do aderente, este processo é potencializado. Nos casos da utilização de agentes de união, é importante citar que a baixa tensão superficial deste agente é inversamente proporcional a viscosidade e capacidade de espalhamento do mesmo (Berg, 2002).

Na mensuração desta propriedade, três elementos devem ser considerados: o líquido (L), a superfície (S) e o vapor (V). O comportamento da gota sobre a superfície depende da energia de superfície de cada interface (LS, VL, VS), que dará origem a formação de um ângulo entre a gota e a superfície testada. Esse ângulo é formado pelas tangentes das interfaces líquido-vapor e líquido-sólido no ponto de intersecção das três fases, que devem estar necessariamente em equilíbrio termodinâmico. Na Figura 2, as retas tangentes às fases, correspondem às energias de superfície (γ) de cada interface e (θ) é o ângulo de contato do líquido, definido pelo ângulo interno a gota (Scharader, 2003; Oliveira Júnior, 2009).



Figura 2 - Representação esquemática do ângulo de contato e das energias atuantes entre as interfaces (Oliveira Júnior, 2009).

A natureza química e a rugosidade da superfície de um material determinam o quanto ele é hidrofóbico (aversão à água) ou

hidrofílico (afinidade à água). A evolução desse ângulo de contato em função da variação de uma determinada grandeza física nos indica a ocorrência de alterações das características superficiais dos diferentes materiais em estudo, como visto na equação de Young (1) (Scharader, 2003; Oliveira Júnior, 2009) onde as energias de superfície atuantes nas interfaces, sólido-líquido (γ^{SL}), sólido-vapor (γ^{SV}) e líquido-vapor (γ^{LV}) e o ângulo de contato (θ), determinam a energia de superfície do sólido.

$$\gamma^{SV} = \gamma^{SL} + \gamma^{LV} \cdot \cos(\theta) \quad (1)$$

Já o trabalho de adesão (W_A) define a energia necessária para separar a gota da superfície sólida e o trabalho termodinâmico que a superfície do sólido é capaz de exercer sobre as forças coesivas das moléculas da gota. A relação entre as energias de superfície para definir W_A é descritas na equação de Dupré (2) (Scharader, 2003; Oliveira Júnior, 2009).

$$W_A = \gamma^{LV} + \gamma^{SV} - \gamma^{SL} \quad (2)$$

A equação de Young-Dupré (3) surge da relação entre as duas equações anteriormente descritas (1) e (2) (Scharader, 2003; Oliveira Júnior, 2009).

$$W_A = \gamma^{LV} \cdot [\cos(\theta) + 1] \quad (3)$$

Esta equação revela a influência da molhabilidade no valor do trabalho de adesão, levando-se em consideração a tensão superficial do líquido e o ângulo de contato deste sobre a superfície. Para o caso extremo em que o ângulo de contato (θ) é igual a zero, ou seja, a gota se espalhou completamente pela superfície, temos $\cos(\theta)$ igual a 1. Nesse caso, o trabalho de adesão entre a superfície do material e a gota é máximo e mais forte que as forças de coesão entre as moléculas do líquido. Por outro lado, quando (θ) é igual a 180° , temos $\cos(\theta)$ igual a -1, apresentando um trabalho de adesão igual a zero. Neste caso não há energia suficiente do material para vencer a coesão entre as moléculas do líquido, que por esse motivo não se espalhou pela superfície (Oliveira Júnior, 2009).

Essa energia na superfície do material está relacionada com a quantidade de sítios químicos com ligações disponíveis na camada mais externa do aderente por unidade de área, influenciando o ângulo de contato entre o adesivo e o aderente (Packham, 2002; Marshall et al., 2010). É importante lembrar que a energia de superfície responde apenas parcialmente pela resistência adesiva antes da fratura, que está sujeita também a outras energias, como por exemplo, a deformação plástica. Isto explica porque a resistência adesiva é quase sempre maior do que a energia de trabalho de adesão e coesão dos materiais envolvidos (aderentes e adesivos). No entanto, um aumento da energia de superfície tem influência direta nas outras energias do sistema, e um pequeno aumento pode resultar em valores superiores de resistência a fratura da interface (Packham, 2002).

2.3.1.2 Rugosidade

Todas as superfícies têm um certo grau de rugosidade, que pode atingir escala micro ou nanométrica. Por isto, é importante que se entenda como esta grandeza física pode influenciar os resultados de resistência adesiva (Packham, 2002).

O aumento da rugosidade geralmente está relacionado ao aumento da área de superfície, no entanto, para convencionar a análise de resistência adesiva, a unidade de área adotada se refere à unidade macrogeométrica do aderente. Como consequência, o aumento da rugosidade geralmente promove um aumento na energia de superfície e consequentemente na energia necessária para fraturar a interface de aderentes com mesma área geométrica.

Porém, diferentes padrões de rugosidade podem ser assumidos pela superfície influenciando de diferentes maneiras a formação de uma interface adesiva e por isso vários parâmetros de rugosidade devem ser utilizados para análise desta propriedade, como: o aritmético, quadrático, *skewness*, *kurtosis*, área de superfície e etc. Análises abrangentes destes parâmetros auxiliam na compreensão do comportamento do material adesivo sobre a superfície do material aderente. É possível assumir que para um mesmo valor de rugosidade aritmética (R_a) entre duas superfícies distintas, podem-se ter valores diferentes para quantidade, profundidade e largura de picos e vales. Tais características têm influência direta na área da superfície real do aderente e no comportamento do adesivo.

Na utilização de agentes de união, vales mais abertos permitem a utilização de agentes de união com maior tensão superficial. A diminuição da abertura dos vales, ou mesmo de defeitos e poros, tende a dificultar o escoamento do adesivo para o seu interior. Nesta circunstância, seria mais adequada a utilização de agentes de união com menor tensão superficial. Uma opção adequada da escolha do agente de união para esta situação pode reduzir o aprisionamento de espaços vazios no fundo dos vales. Estes espaços concentram tensões promovendo o enfraquecimento na interface quando submetido a tensões que promovam a fratura, principalmente quando o adesivo é um material friável que dissipa pouca energia (Packham, 2002). Estes espaços podem ainda aprisionar moléculas resultantes da reação entre o agente de união e material aderente ou moléculas de solvente, aumentando assim, o gradiente de pressão interno nesta região da interface, o que também enfraquece a sua resistência adesiva (El-Nahhal, El-Ashgar, 2007) ou servir como depósito de oxigênio que pode ser inibidor da reação de radicais em compostos com natureza polimérica (Behr, 2000).

Assim, não apenas o fator de rugosidade, mas também o padrão da disposição topográfica da superfície deve influenciar na escolha do adesivo e, conseqüentemente, na resistência adesiva. Denomina-se fator de rugosidade (r) a razão direta entre a área de superfície real levando-se em conta as alterações micro e nanométricas de rugosidade e a área nominal ou geométrica do aderente, amostra ou espécime. Esta razão ($r = A/A_0$) é conhecida como equação do fator de rugosidade de Wenzel (Packham, 2002; Marshall et al., 2010).

É importante ressaltar que para aplicação do conceito de fator de rugosidade, a energia de superfície do aderente polido e rugoso deveria ser exatamente a mesma, porém é reconhecido que modificar a topografia sem alterar a energia da superfície é improvável. Tratamentos de superfície que visam alterar a morfologia superficial também provocam alterações na energia disponível na superfície, ficando difícil definir a linha que separa o efeito químico do mecânico produzido pelo aumento da rugosidade (Packham, 2002).

Este é um dos princípios defendidos para o aumento da resistência adesiva após o jateamento com partículas quando este tratamento de superfície é associado ao uso de moléculas reativas presente nos agentes de união. A resistência adesiva seria aumentada não apenas pela ancoragem mecânica promovido pelo escoamento do agente de união sobre a superfície jateada, mas também pela ativação química da superfície cerâmica e pela remoção de impurezas que, uma vez incorporadas na interface adesiva serviriam como pontos de concentração de tensão, diminuindo a resistência adesiva (Kern et al., 2009; Magne et al., 2010).

2.3.2 Agente de união

Os agentes de união odontológicos são compostos por uma fase líquida (solventes, estabilizantes, *etc*) e outra reativa pela presença de monômeros multifuncionais designados para promover a

adesão química entre diferentes materiais. Os agentes de união mais utilizados para compostos cerâmicos são os agentes silanos e os *primers* cerâmicos. Os monômeros reativos destes agentes de união geralmente apresentam duas extremidades distintas unidas por um átomo ametálico do terceiro período da tabela periódica (Silício, Fósforo, Enxofre).

Uma extremidade inorgânica contém grupos radicais que, mediante hidrólise, podem se ligar aos óxidos presentes na superfície do aderente inorgânico ou ainda entre si. A outra extremidade (metacrilatos, aminas, epóxis, estirenos, *etc*) é capaz de se unir a materiais de natureza orgânica (polímeros) e são passíveis de copolimerização. Por esta razão, os monômeros adesivos são denominados moléculas bifuncionais (Dillingham, 2002; Owen, 2002).

Vários são os mecanismos propostos para a ação dos agentes de união, como:

- a) teoria da união química;
- b) teoria da hidrólise reversível;
- c) efeito no molhamento e na energia de superfície;
- d) hipótese de uma rede interpenetrada no aderente;
- e) teoria da compatibilidade e penetração;
- f) efeito da modificação morfológica e outros.

Nenhum deles ocorre de forma exclusiva, mas sem dúvida, o maior responsável pela adesão mediante o uso de um agente

de união, quando este é bem indicado, é o mecanismo de união química (Owen, 2002).

Em uma cerâmica policristalina, os principais sítios de ligação encontram-se em regiões com maior concentração de energia livre, como nos contornos de grão e em defeitos na superfície. Mesmo assim, quando a aplicação de um agente de união não permite a interdifusão e formação de uma interfase adesiva, ele poderá agir modificando a energia da superfície, sendo utilizado para promover adesão pelo mecanismo de contato previamente descrito. O que predirá o comportamento adesivo do agente de união será o critério de compatibilidade termodinâmica entre este e o aderente (Berg, 2002).

2.3.2.1 Silano

São moléculas monoméricas cujos radicais hidrolisáveis estão unidos a um átomo de silício. Este, por sua vez, se liga à porção orgânica da molécula por um átomo de oxigênio. Assim, a fórmula geral do silano é $(R_1-O)-Si-3R_2$ que, quando ativado, promove a formação de uma rede molecular (poliorganosiloxano) fortemente unida e altamente reativa (Olmos et al., 2003). A espessura e organização estrutural das camadas de silano são determinadas por inúmeros fatores, como: condição de deposição, pH da solução, concentração do silano, natureza do solvente, temperatura de secagem

e tempo entre a aplicação do silano e a cimentação (Ishida, Koenig, 1979; Ishida, Koenig, 1980; Abel et al., 2006).

Sua aplicação é uma etapa importante para adesão de alguns materiais odontológicos, porém a sua instabilidade química, principalmente em ambiente úmido, torna sua técnica de aplicação uma etapa sensível (Özcan et al., 2004) interferindo nos resultados de resistência adesiva (Abel et al., 2006; Papachini et al., 2007). A longevidade desta união depende da resistência dessa camada a hidrólise. Moléculas de água penetram por difusão nessa interface através de espaços vazios ou trincas do material polimérico, sendo absorvidas por óxidos presentes na interface, originando uma fraca ligação do tipo hidroxila. Esta hidratação dos óxidos resulta em falha mecânica da interface. Quanto mais fortemente estas moléculas estão unidas, maior será a resistência a hidrólise dessa camada (Ishida, Koenig, 1980; et al., 1995; Olmos et al., 2003).

Diversos são os tipos de silano. Atualmente, o 3-methacriloxipropiltrimetoxi silano é um dos mais pesquisados na odontologia pelo seu bom potencial adesivo aliado a sua biocompatibilidade (Özcan et al., 2008b). Esta molécula vem diluída em um solvente, geralmente o etanol para diminuir a sua tensão superficial. Porém, a eliminação deste solvente após a aplicação do agente de união tem um importante efeito na resistência adesiva. Quando não eliminado completamente durante o tempo de secagem da camada de silano, permanecendo aprisionados no interior de defeitos, vales profundos ou entre as moléculas do silano, aqueles podem se unir aos óxidos da superfície aderente reduzindo o número de sítios

disponíveis para reação com o silano, ou ainda criar um gradiente de pressão interno nesta interface, comprometendo a sua resistência adesiva final (Shen et al., 2004; El-Nahhal, El-Ashgar, 2007; Papachinni et al., 2007).

2.3.2.2 *Primer* Cerâmico

Os *primers* cerâmicos obedecem à mesma lógica de ação dos agentes silanos, ou seja, são baseados na ação de uma molécula bifuncional diluída em um solvente. Dentre os monômeros funcionais que compõem os *primers* cerâmicos disponíveis no mercado, os mais estudados na odontologia são os monômeros fosfatados (MF).

O MF, unidade química adesiva funcional de *primers* como o Metal/Zirconia Primer (Ivoclar/Vivadent, Liechtenstein) e o Clearfil Ceramic (Kuraray, Japão) e dos cimentos resinosos Panavia F (Kuraray, Japão) e RelyX U100 (3M/Espe, Estados Unidos), é uma molécula bifuncional contendo uma cadeia orgânica polimerizável para reagir entre si e com o cimento resinoso por copolimerização, um grupamento adesivo de natureza inorgânica com duas radicais hidroxilas e uma dupla ligação de oxigênio unidos a um átomo de fósforo para reagir com os óxidos da superfície cerâmica, e uma cadeia intermediária com influência na hidrofilicidade, flexibilidade e molhamento deste monômero adesivo (Mozner et al., 2001).

Assim, o MF é capaz de se unir ao óxido cerâmico da superfície da Y-TZP promovendo a união entre cimento resinoso e a cerâmica (Nothdurft et al., 2008; Van Landuyt et al., 2008; Magne et al., 2010) desde que essa superfície seja previamente modificada por um tratamento de superfície como o jateamento de partículas (Magne et al., 2010).

2.4 Deposição de filmes por processamento a plasma

Diversos métodos são propostos na literatura com o objetivo de modificar as propriedades adesivas da superfície das cerâmicas à base de Y-TZP e fornecer melhores resultados de resistência adesiva, principalmente com a associação do uso de *primers* cerâmicos. No entanto, já é demonstrado na literatura que a adesão entre estas cerâmicas e os cimentos resinosos apenas com o uso de *primer* aplicado sobre a superfície da zircônia sinterizada após a usinagem não oferece estabilidade química nesta interface, promovendo baixos resultados de resistência adesiva decorrentes da hidrólise (Magne et al., 2010).

Desta forma, diversos estudos apontam para o uso de um prévio jateamento com partículas pelos motivos expostos anteriormente. Porém, ainda há questionamentos na literatura sobre o benefício em detrimento dos possíveis danos causados pela modificação da superfície permeada pelo jateamento com partículas

(Zhang et al., 2006), abrindo espaço para estudo de novos tratamentos de superfície, como a utilização de filmes finos depositados a plasma (Piascik et al., 2009).

A produção e o desenvolvimento tecnológico de filmes finos têm desempenhado um crescente e importante papel na indústria de alta tecnologia. O primeiro foco do estudo desta tecnologia foi no seu desenvolvimento e aplicação para a microeletrônica, porém inúmeros estudos têm mostrado a versatilidade dos filmes, apontando avanços na área de comunicações, eletrônica ótica, revestimentos de todos os tipos, na geração de energia, estratégias de conservação e para aplicabilidades biomédicas. Basicamente, a função de um filme é modificar a característica da superfície sem, contudo, promover profundas alterações no corpo do substrato. Assim, um material passa a adquirir novas propriedades físicas e químicas na sua camada mais externa (Ohring, 1992).

Atualmente vários processos de deposição de filmes são conhecidos, dentre eles destacam-se os que envolvem deposição pela fase vapor. Este processo pode ser dividido em duas grandes áreas: CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e PVD (*Physical Vapor Deposition*) (Ohring, 1992).

CVD é o processo que envolve a reação de compostos voláteis para produzir um composto químico não volátil que deverá ser atômicamente ou molecularmente depositado sobre o substrato. Diferentes processamentos utilizando a técnica CVD têm sido pesquisados e desenvolvidos incluindo o CVD de baixa pressão (*Low*

Pressure – LPCVD), CVD assistido por plasma (*Plasma Enhanced-PECVD*) e o assistido por laser (*Laser Enhanced-LECVD*).

O processo de deposição por PVD caracteriza-se pelo fato de que a geração e o transporte de vapores a partir da fonte geradora até o substrato são feitos por meios físicos. Nesse processo os átomos são obtidos por meio do arranque de uma fonte sólida, que é chamada de alvo, e são ejetados por transferência de momento em uma direção preferencial. Tais átomos são depositados em amostras localizadas a frente do alvo bombardeado, formando um filme homogêneo em sua superfície e com boa adesão ao substrato (Ohring, 1992; Toku, 2007). A técnica permite a manipulação de parâmetros de deposição controlando a espessura do filme, deposição de multicamadas pela utilização de alvos de diferentes composições e a possibilidade de filmes de materiais puros como também de materiais compostos (Ohring, 1992; Toku, 2007). Todo processo ocorre dentro de uma câmara a baixa pressão de tal maneira que os átomos extraídos da fonte geradora chegam ao substrato. Um campo elétrico aplicado entre o catodo (onde o alvo é posicionado) e o anodo (camara de processos) deve atingir uma magnitude que provoque a produção de uma descarga elétrica, ionizando o gás no interior do reator (Ohring, 1992; Toku, 2007).

No processo PVD, o gás argônio é o mais utilizado para produção do plasma e pelo seu baixo custo, pelo seu alto peso atômico (aumenta o rendimento na pulverização do alvo). O plasma (gás ionizado) bombardeará o alvo e, durante os choques entre íons e alvo, diversos fenômenos são produzidos, dentre eles o arrancamento

atômico, denominado *sputtering*. Para aumentar o rendimento do *sputtering*, ímãs permanentes podem ser posicionados atrás do alvo, ou seja, no catodo, dando origem a um campo magnético que promove um aumento da concentração de elétrons secundários percorrendo uma trajetória helicoidal em torno das linhas do campo magnético, aumentando a probabilidade de choque com os átomos de argônio, aumentando assim a taxa de ionização do gás na região próxima ao alvo. Além do aumento da taxa de deposição, o uso do *magnetron* permite o processo de deposição em baixas pressões de trabalho (mTorr) fazendo com que os átomos arrancados do alvo atinjam a superfície do substrato com maior energia. Esse sistema é denominado *magnetron sputtering* e seu efeito pode ser observado do surgimento de um anel com maior intensidade luminosa no local de maior rendimento da pulverização (Figura 3).

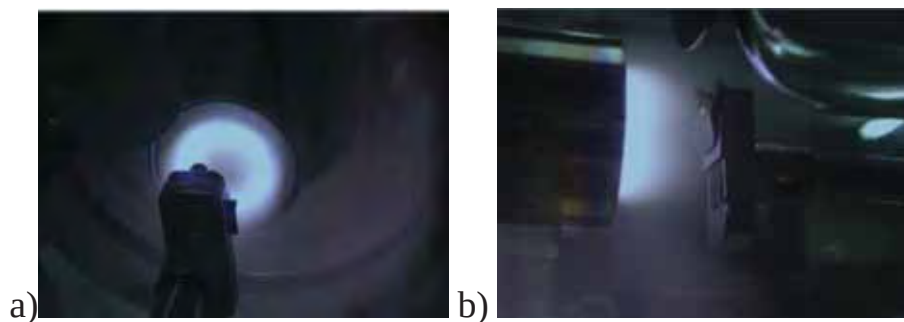


Figura 3 - Imagem ilustrativa de um reator usando o sistema *magnetron sputtering*: a) região de maior rendimento da pulverização do alvo; b) gás ionizado durante um processo de deposição de TiO_2 sobre substrato de silício (Toku, 2007).

As principais fontes de potência para produção de plasma operam em corrente contínua (*Direct Current-DC*), rádio frequência (*Radio Frequency-RF*) e micro-ondas. Outra modalidade de deposição

são os sistemas reativos onde o plasma é formado pelo gás inerte associado a um gás reativo. São exemplos de gases reativos o oxigênio, nitrogênio, amônia, metano, propano e sulfeto de hidrogênio (Ohring, 1992).

O crescimento de um microfilme ($< 10 \mu\text{m}$) de SiO_x amorfo sobre a superfície de uma infraestrutura cerâmica de prótese fixa à base de Y-TZP propiciaria a utilização do silano para melhorar a estabilidade química entre esta e o cimento resinoso sem, contudo, promover a desadaptação entre a coroa e o seu retentor.

Estudos têm demonstrado a possibilidade de formação de filmes de SiO_x em diversos substratos e por meio de diversas técnicas de processamento por plasma (Jackson, Herman, 1998; Lei et al., 2001; Kuo, Chiene, 2003; Chen, Kitai, 2008). A tentativa de melhorar a resistência adesiva entre Y-TZP/cimento resinoso pela utilização de um filme com sua deposição assistida por CVD já são reportados na literatura (Derand et al., 2005; Piascik et al., 2009). O processo escolhido nesse trabalho para a deposição de filme de SiO_x sobre o substrato de Y-TZP foi o PVD com o uso de um sistema *magnetron sputtering* reativo.

3 PROPOSIÇÃO

Baseado na importância do estudo da resistência adesiva entre cimentos resinosos e cerâmicas à base de Y-TZP, demonstrada pela revisão da literatura, os objetivos da presente pesquisa foram:

1) Geral: aprofundar o estudo da interface adesiva entre cimentos resinosos e uma cerâmica à base de Y-TZP.

2) Específicos:

- a) avaliar a influência de uma intercamada de diferentes filmes à base de óxido de silício depositados por plasma na resistência adesiva ao cisalhamento desta interface adesiva;
- b) caracterizar os filmes à base de silício, depositados por plasma sobre a cerâmica à base de Y-TZP;
- c) verificar o efeito de diferentes cimentos resinosos na resistência adesiva a uma cerâmica à base de Y-TZP com diferentes tratamentos de superfície;
- d) pesquisar o efeito da ciclagem térmica na durabilidade da união nestas interfaces adesivas.

A hipótese é que as intercamadas a base de óxidos de silício possam produzir maior estabilidade a degradação hidrolítica nesta interface.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo, bem como suas respectivas marcas comerciais e fabricantes, estão apresentados no Quadro 1.

4.2 Métodos

4.2.1 Confecção das amostras

Com o auxílio de um disco diamantado dupla face montado em peça reta/micro-motor e sob irrigação, blocos cerâmicos foram seccionados para a obtenção de 300 amostras de cerâmica à base de Y-TZP (Cercon, Degussa) com área da superfície adesiva de aproximadamente 6×6 mm para realização do ensaio de cisalhamento. Com o auxílio de lixas d'água de granulação fina (n⁰

1.000 e 1.200), os blocos tiveram suas superfícies regularizadas, de maneira que todas as faces ficassem planas.

Quadro 1- Marca comercial, tipo do material, composição química, fabricante e número de série dos produtos utilizados.

Cercon	Cerâmica	Óxidos de zircônio, Ítrio e Hafnio	Degussa Dental, Hanau, Alemanha	318900-3
Óxido de alumínio	Partículas (45 μm)	Óxido de alumínio	Polidental, São Paulo, Brasil	20919
Panavia F	Cimento resinoso	MDP, dimetadrilatos, sílica, canforoquinona catalizadores e iniciadores	Kuraray Co. Ltd, Osaka, Japão	051213
Multilink	Cimento resinoso	Dimetacrilatos, HEMA, Íterbiofluorido, partículas, iniciadores e catalizadores	Ivoclar/Vivadent, Schaan, Liechtenstein	N42713
RelyX U100	Cimento resinoso	Monômeros fosfatados, sílica, metacrilatos, iniciadores e catalizadores	3M ESPE Dental Products, St. Paul, MN, USA	394291
Metal/Zirconia Primer	Agente primer	Álcool, metilisobutil ketone, acrilato fósforo acidulado, estabilizante	Ivoclar/Vivadent, Schaan, Liechtenstein	M68692
Monobond-S	Agente silano	3-MSP metacrilato, álcool	Ivoclar/Vivadent, Schaan, Liechtenstein	N01595
Alvo de silício	Alvo planar	Silício (99,999%)	Kurt J. Lesker, Pittsburgh, EUA	62936

Em seguida, as amostras foram sinterizadas em forno ZYrcomat (Vita Zahnfabrik, Alemanha) a 1530 °C reduzindo seu volume em aproximadamente 30 %, obtendo-se uma área adesiva de aproximadamente 4,5 × 4,5 mm. Tal fato se deve ao empacotamento dos óxidos durante o processo de crescimento dos grãos. Para análises complementares (RBS, ângulo de contato e W_a), 15 amostras com

área da superfície de aproximadamente 15×15 mm (3 amostras para cada tratamento de superfície) foram confeccionadas utilizando o mesmo protocolo de confecção das amostras.

Após a sinterização, com o auxílio de um politriz (Struers DPU-10, Panambra, Brasil), a superfície adesiva dos blocos cerâmicos foi novamente regularizadas com lixas d'água de granulação decrescente (600, 800, 1.000 e 1.200) sob refrigeração a água.

4.2.2 Tratamentos de superfície das amostras

As amostras foram aleatoriamente divididas em trinta grupos ($n=10$), de acordo com os fatores “tratamento de superfície”, “cimento resinoso” e “termociclagem (TC)”. Previamente aos tratamentos de superfície, as amostras de todos os grupos foram imersas em álcool isopropílico a 96%, dentro de um recipiente de vidro, e submetidas à limpeza em aparelho sônico durante 10 min (Vitasonic, Vita Zanhfabrik, Alemanha). Em seguida, as amostras foram posicionadas sobre gazes secas onde permaneceram por 10 min para que se garantisse a completa evaporação do álcool e, desta forma, permitissem a execução dos protocolos de acordo com o grupo experimental (Figura 4).

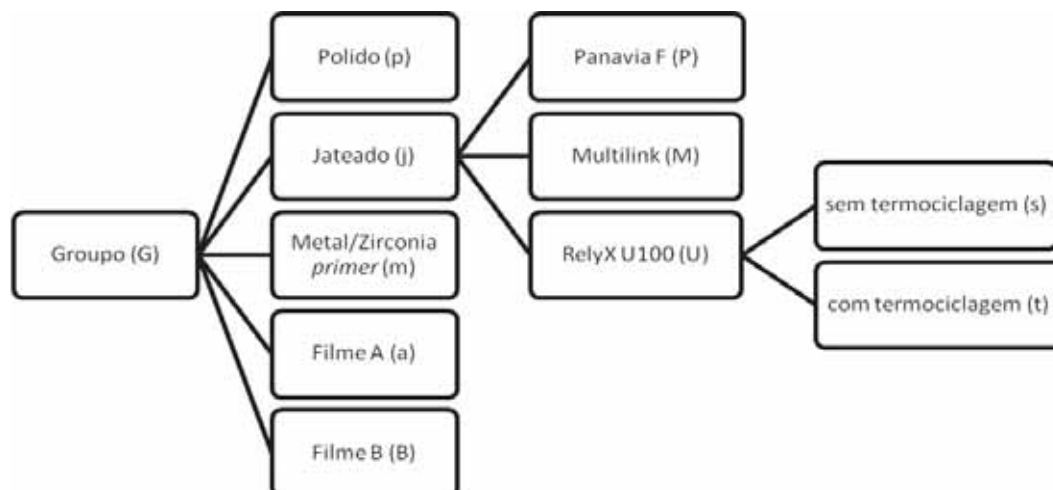


Figura 4 – Representação dos 30 grupos experimentais, conforme os fatores: tratamento de superfície (5 níveis), cimento resinoso (3 níveis) e envelhecimento dos espécimes (2 níveis).

4.2.2.1 Jateamento com óxido de alumínio

Para as amostras dos grupos jateados (Gj), a abrasão da superfície foi realizada com partículas de alumina de 45 μm ejetadas com o auxílio de microjateador (Cojet-Prep, 3M ESPE, Alemanha). Utilizando um dispositivo metálico, a plataforma porta-amostra deste foi posicionada de maneira que a ponta do jateador estivesse posicionada perpendicularmente ao plano da superfície cerâmica a uma distância padronizada em 10 mm entre a superfície adesiva das amostras e a ponta do microjateador. O jateamento foi realizado durante o período de 10 s, mantendo-se uma pressão de 2,8 bar a distância de 10 mm. Com o auxílio de uma pinça, foram realizados

movimentos circulares da amostra sobre a plataforma do dispositivo durante o jateamento objetivando a uniformidade do tratamento na superfície (Amaral et al., 2008).

4.2.2.2 Deposição do filme de SiO_x

Para as amostras dos grupos onde houve o crescimento de um nanofilme de SiO_x na superfície adesiva da cerâmica (Ga e Gb), o processo escolhido para a deposição foi o de mecanismos físicos em fase de vapor – PVD, com o uso de um sistema de pulverização catódica associado ao uso de ímãs e um gás reativo (magnetron sputtering reativo) (Figura 4).

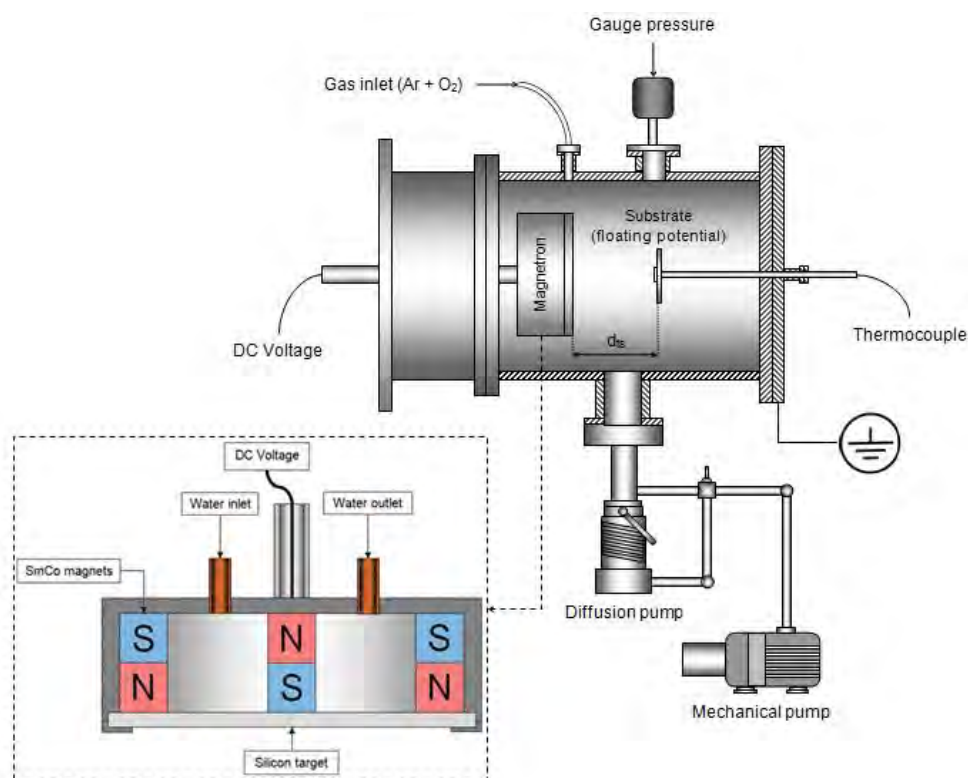


Figura 5 - Desenho esquemático do sistema experimental (Queiroz, 2011).

Após a limpeza do reator (LPP/ITA, Brasil) (Figura 5) para remoção de impurezas com lixa d'água e papel absorvente embebido em acetona, um alvo de silício (Kurt J. Lesker, USA) foi posicionado no seu polo catódico (Figura 6). As amostras de cerâmica e um substrato de silício (posteriormente utilizado para medição da espessura do filme depositado) foram fixados com fita dupla face sobre um porta-amostra de alumínio fixado no polo anódico a uma distância de 48 mm do alvo com um termopar acoplado. Com o auxílio inicial de uma bomba mecânica e, posteriormente com uma difusora sob constante refrigeração a água, o reator foi colocado a uma pressão de fundo na ordem de 5×10^{-5} Torr.

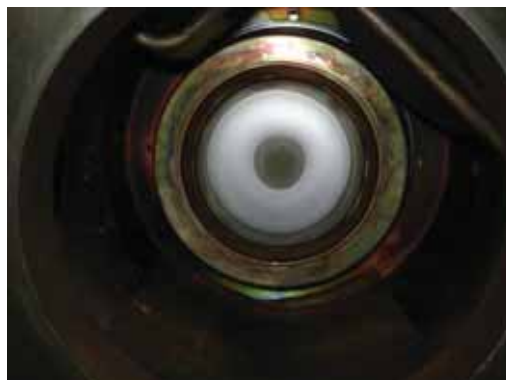


Figura 6 - Alvo fixado no interior do reator.

Um fluxo de 20 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) de argônio foi liberado para o interior do reator para que um *sputtering* de limpeza fosse realizado sobre a superfície do alvo. Para isto, com o obturador do alvo fechado, o reator foi submetido a uma potência (DC) de 120 W durante 15 min. Após limpeza do alvo, o canal para o fluxo de oxigênio foi liberado para que o gás entrasse no

interior da câmara e, associado ao argônio, formasse o plasma reativo (Figura 7). A pressão no interior da câmara foi ajustada para 5×10^{-3} Torr e o obturador do alvo foi aberto para iniciar o processo de deposição.

Os parâmetros utilizados para deposição do filme A (Ga) e B (Gb) (Quadro 2) foram verificados a cada 5 min a fim de monitorar a estabilidade do processo de deposição, efetuado durante 30 min.

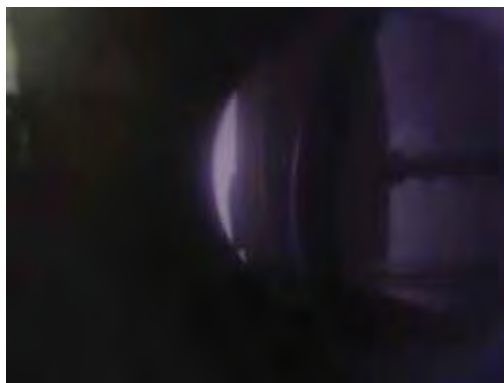


Figura 7 - Visão interna da câmara de processo na durante o crescimento do filme.

Quadro 2 - Parâmetros utilizados no processo de deposição para cada tipo de filme. Fluxo dos gases (sccm), potência, distância entre alvo e porta amostra, temperatura após finalização do processo e tipo de fonte.

Grupos	Filme	Ar	O ₂	Potência	Distância	Temperatura	Fonte
Ga	A	20	2,5	120 W	48 mm	78°C	DC
Gb	B	20	1	120 W	48 mm	85°C	DC

Após o crescimento do filme sobre o substrato cerâmico, a fonte de corrente elétrica foi desligada e o fluxo de gás para o interior da câmara bloqueado. Para a abertura do reator, foi efetuada a quebra do vácuo e aguardado um período de 10 min para que houvesse um resfriamento inicial das amostras. O porta-amostra foi então removido do reator e, com o auxílio de uma pinça clínica, as amostras foram removidas e armazenadas em recipiente seco e fechado.

4.2.3 Rugosidade da superfície

Para análise qualitativa da geometria tridimensional (3D) da superfície cerâmica após cada protocolo, quatro amostras de cada grupo foram observadas por microscopia de interferência no perfilômetro ótico digital Wyko NT 1100 (Veeco, Estados Unidos), o qual é conectado a uma unidade computadorizada contendo o programa computacional Vision 32 (Veeco, Estados Unidos) para análise dos dados. As medições dos parâmetros em 3D, duas para cada amostra, foram realizadas com um aumento de 20X, em uma área de $301,3 \times 229,2 \mu\text{m}$ utilizando uma luz branca no modo VSI (*Vertical Scanning Interferometry*) incidida sobre a amostra.

A luz refletida de um espelho de referência (feixe de referência) em combinação com a luz refletida da superfície da amostra (feixe de medição) produz franjas de interferência. Por causa

da natureza de baixa coerência da fonte de banda larga, as franjas de interferência só podem ocorrer quando o OPD (*Optical Path Difference*) dos dois feixes é menor que o comprimento de coerência da fonte. O melhor contraste da franja ocorre quando o OPD é igual a zero (Stevie, 1992).

Durante a medição, a lente do interferômetro percorre verticalmente uma distância definida pelo operador de forma que todos os pontos de medição na superfície da amostra passem na posição OPD zero do interferômetro, que também é a melhor posição de foco do sistema. Esses sinais de intensidade de interferência vindos da superfície da amostra são captados por uma câmera quadro a quadro.

Os dados de intensidade a partir de um determinado pixel destes quadros formam um interferograma para os pontos da superfície, no qual as franjas de interferência são formadas por picos Gaussianos na posição OPD zero com resolução vertical de 3 nm.

Os parâmetros de rugosidade analisados nessa pesquisa foram:

- a) Ra: média aritmética dos valores absolutos de picos e vales a partir de um plano médio;
- b) Rz: é a media dos valores absolutos dos cinco maiores vales e picos em relação a um plano médio;
- c) Sdr: projeta o aumento da área da superfície produzido pela rugosidade em relação à área

analisada, sendo esta totalmente plana e sem rugosidade.

4.2.4 Espessura do filme

Com o objetivo de determinar as espessuras dos filmes depositados sobre substrato cerâmico, lâminas de silício ($n=2$) com alto polimento (rugosidade na ordem de 15 nm) apresentando os respectivos filmes foram analisados por microscopia de interferência no equipamento descrito no item anterior. Foram realizadas três medições do degrau promovido pela deposição do filme em cada amostra para cada protocolo de deposição, a fim de se determinar o valor médio da taxa de deposição e a espessura do filme produzido. O parâmetro de rugosidade utilizado para medição do degrau foi o R_t que calcula a diferença entre o maior pico e maior vale da amostra.

4.2.5 Ângulo de contato e trabalho de adesão

Amostras de cerâmica à base de Y-TZP com (15×15) mm foram submetidas aos diferentes tratamentos de superfície ($n=3$) para análise de ângulo de contato e trabalho de adesão. Foram realizadas 2 leituras para cada amostra totalizando 12 ângulos de contato para cada grupo. A determinação do ângulo de contato de uma

gota de água deionizada foi realizada a temperatura ambiente (20°) e sob controle da umidade relativa do ar (40%) sobre a superfície plana de um sólido após 5 s. Esta análise foi realizada por um goniômetro fabricado pelo próprio LPP/ITA.

A determinação dos valores de ângulo de contato e trabalho de adesão (W_A) para a água deionizada foi realizada com o auxílio do software DROP image Advanced, em todas as condições analisadas.

4.2.6 Análise química dos filmes por RBS

Para a caracterização química dos filmes depositados nos Ga e Gb, foi utilizado a espectroscopia retroespalhada de Rutherford (RBS- *Rutherford Backscattering Spectroscopy*).

A análise por RBS faz parte de um grupo de métodos nucleares espectroscópicos que são mais conhecidos como análise por feixe iônico. Esta técnica fornece dados quantitativos de elementos químicos em relação a profundidade da amostra, concentração elementar (átomos/cm²) e qualidade e defeitos em grades cristalinas. Assim, esta técnica é bastante utilizada na análise da composição química de filmes finos, avaliando sua composição ao longo de sua espessura (profundidade). Para isto, um feixe nuclear, geralmente H^+ ou He^{++} acelerados com alta energia (MeV) colidem na amostra transferindo energia destes íon incidente para os átomos, sendo depois

retro-espalhado e identificados por um detector que lhes mede a energia. A profundidade analisada é limitada pela energia dos íons, geralmente não ultrapassando alguns μm (Baumann, 1992).

4.2.7 Inclusão das amostras

Com o auxílio de um molde confeccionado em silicone polimerizado por reação de adição, contendo seis compartimentos retangulares, as trezentas amostras obtidas foram incluídas em resina acrílica ativada quimicamente (Clássico, Brasil), de maneira que a face adesiva permanecesse em contato com o silicone de adição (Figura 8).

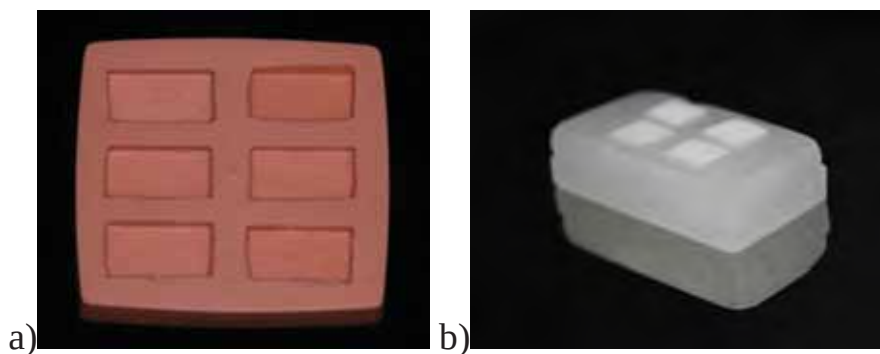


Figura 8 – a) molde de silicone de adição para inclusão das amostras, contendo seis compartimentos retangulares; b) amostras incluídas em resina acrílica.

Após a polimerização da resina, os blocos tiveram suas bordas externas em resina acrílica regularizadas na politriz sob constante refrigeração.

4.2.8 Aplicação do agente de união

Previamente à aplicação dos agentes de união, as amostras foram imersas em água destilada dentro de um recipiente de vidro, e submetidas à limpeza em aparelho sônico durante 10 min (Vitasonic, Vita Zanhfabrik, Alemanha). Em seguida, as amostras foram posicionadas sobre gazes secas onde permaneceram por 10 min para que se garantisse a completa evaporação da água e, desta forma, permitissem a execução dos protocolos de acordo com o grupo experimental.

Seguiu-se, então, a aplicação dos agentes de união, realizada à temperatura de 20 °C e umidade relativa do ar mantida em 45% (para as amostras dos grupos Gp não foi aplicado nenhum agente de união).

Para as amostras dos grupos Gj e Gm, a aplicação do Metal/Zirconia Primer (Ivoclar/Vivadent, Liechtenstein) foi realizada com um *microbrush* (KG Sorensen, Brasil) que permaneceu em contato friccional com a superfície cerâmica por 20 s. O *primer* foi deixado em contato com a superfície por 180 s (conforme recomendação do fabricante) para permitir reações químicas com a cerâmica. Após esse período, o excesso de *primer* foi removido com jato de ar livre de óleo a 2,8 bar por 20 s antes da confecção dos cilindros de cimento resinoso.

Para os grupos Ga e Gb, com o auxílio de um *microbrush* (KG Sorensen, Brasil), foi aplicada uma camada do agente de união silano Monobond-S (Ivoclar/Vivadent) sobre a superfície da cerâmica mediante fricção em movimentos circulares por 20 s. Foram aguardados 60 s (conforme recomendações do fabricante) para reação deste com a superfície. Após esse período, o excesso de silano foi removido com jato de ar livre de óleo a 2,8 bar por 20 s antes da confecção dos cilindros de cimento adesivo.

4.2.9 Cimentação Adesiva

Um cilindro de cimento resinoso (Figura 9) foi construído na superfície de cimentação da cerâmica. Para padronizar o diâmetro da área adesiva bem como a altura do incremento de cimento resinoso, foram utilizados dispositivos plásticos, cortados de mangueira de polietileno com a altura de 2 mm e diâmetro interno de 2,4 mm. O orifício do dispositivo plástico foi posicionado sobre a superfície, de maneira que toda a camada do cimento ficasse em contato com a cerâmica, e fixado com o auxílio de um gotejador metálico, cera 7 e lamparina.



Figura 9 – Incremento de cimento resinoso depositado na superfície de cerâmica tratada.

Com o auxílio de um suporte de papel e uma espátula plástica, a pasta base e a pasta catalisadora foram manipuladas. Após a homogeneização total da mistura, em acordo com os grupos experimentais, os cimentos resinosos (GP = Panavia F; GM = Multilink; GU = RelyX U100) foram inseridos nas matrizes com a ajuda de uma espátula de inserção onde permaneceram até completa autopolimerização. Para GP, foi utilizado o Oxiguard (Kuraray) sobre o cimento resinoso, conforme recomendação do fabricante. Após 24 h em temperatura ambiente os tubos plásticos foram removidos e os espécimes armazenado em água destilada a 37 °C por 48 h.

4.2.10 Envelhecimento da interface

Para as amostras dos grupos submetidos à ciclagem térmica (Gt), as cubas metálicas de uma máquina termocicladora (Nova Ética, Brasil) foram preenchidas com água para a realização de

6.000 ciclos com banhos de $5\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ e $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$. O tempo de imersão em cada banho foi de 30 s e o tempo de transferência entre os dois banhos em intervalos de 2 s.

Já as amostras dos grupos sem envelhecimento (Gs) foram armazenadas em água destilada a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h previamente ao ensaio mecânico.

4.2.11 Ensaio de Resistência ao Cisalhamento

Este teste foi realizado em máquina de ensaio universal EMIC, modelo DL-1000 (São José dos Pinhais, Brasil). Um dispositivo metálico foi utilizado para posicionar a amostra na máquina de ensaio de maneira que a interface cerâmica/cimento ficasse perpendicular ao plano horizontal. Outro dispositivo em forma de faca foi fixado à célula de carga (100 Kgf) para que o carregamento fosse realizado na interface cerâmica/cimento com uma velocidade constante de 1 mm/min até o momento da fratura.

4.2.12 Análise das Superfícies Fraturadas

Após a fratura, as amostras foram analisadas utilizando um microscópio ótico Mitutoyo FM (Mitutoyo, Japão) com $30\times$ de

aumento. O microscópio estava acoplado a um computador que gerou visualização e armazenamento digitalizado das imagens colhidas com máquina fotográfica digital e programa computacional (QSPAK, Mitutoyo).

A microscopia ótica, também conhecida como microscopia fotônica, se baseia na observação por contrastes. O microscópio permite ao observador identificar diferentes padrões de contraste relativos às ondas luminosas como: amplitude, frequência (cor), fase e polarização (Delly, 1992). A técnica não é destrutiva e a preparação da amostra foi mínima, havendo apenas uma rápida e suave limpeza da superfície com gaze e álcool 96% para remoção de impurezas.

Porém, algumas observações necessitam maior precisão no aumento. Para isto, amostras representativas dos grupos com filme (Ga e Gb) foram selecionadas para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Utilizou-se um MEV Shimatzu (Japão), modelo SSX-550 (CTGAS, Natal).

As leituras foram realizadas a uma distância de trabalho variando de 10 a 49 mm e 20 kV (tensão de aceleração) em um aumento de 35 a 12.000x em alto vácuo. Algumas imagens foram colhidas em modo BSE (elétrons retroespalhados) e outras em modo SE (elétrons secundários).

O MEV é utilizado para obtenção de imagens tanto de superfícies polidas como rugosas, com grande profundidade de campos e alta resolução. Assim como a microscopia ótica, também possui a indicação de observação superficial e visualização de

defeitos, mas com um poder de resolução muito maior, sendo muito útil para a análise de fraturas. Mediante a utilização dos múltiplos efeitos da interação entre elétrons e matéria, o MEV também permite identificar a orientação cristalina e a diferenciação de fases, variando através de contrastes de tons de cinza em função do número atômico médio Z , onde quanto maior a média de Z , mais claro se apresenta o tom de cinza. Cada um dos sinais no MEV (elétrons secundários, retroespalhados, fótons, raios-X, etc.) requer um detector apropriado para aquisição e transformação em sinais elétricos. Para o uso em microscópios de alto vácuo, as amostras precisam ser resistentes a esta condição e, quando não condutoras, precisam ser metalizadas antes do escaneamento (Bindell, 1992). Neste estudo as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro pelo processo de *sputtering*.

Os tipos de fratura foram classificados de acordo com os seguintes escores: a) adesiva ao longo do cimento resinoso; b) adesiva do filme; c) coesiva do cimento resinoso; e d) mista (falha adesiva ao longo da interface cerâmica/cimento resinoso adicionado de falha coesiva do cimento resinoso).

Para a análise química da interface adesiva após o ensaio mecânico, foi utilizado o método espectroscópico de análise de energia dispersiva de raios-X (EDS- *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) para a identificação química dos elementos encontrados na superfície das amostras de Ga e Gb.

O EDS é baseado na análise das energias características de raios-X emitidos por cada elemento que compõe a amostra, como

resultado da incidência de um feixe de elétrons em sua superfície (Geiss, 1992).

Amostras representativas dos grupos com filme depositado foram selecionadas para a análise por EDS (mapeamento) realizada na superfície da cerâmica após a fratura. Utilizou-se um MEV Shimadzu (Japão), modelo SSX-550 equipado com analisador de energia dispersiva de raios-X (EDX). As leituras pontuais e o mapeamento foram feitos utilizando uma distância de trabalho variando entre de 18 à 49 mm, com a tensão de aceleração variando entre 15 e 20 kV e aumentos de 35x à 2000x. O mapeamento foi realizado em um período de 10 min para cada amostra. A concentração elementar foi determinada após o cálculo das médias das porcentagens em peso dos elementos químicos em cada ponto. As imagens do mapeamento da superfície foram geradas pelo próprio software para localização da maior concentração de cada elemento químico pesquisado.

4.2.13 Análise estatística

Para constatação de diferença estatisticamente significativa entre as médias dos diferentes grupos foi aplicado o teste Anova, escolhido de acordo com o número de fatores envolvidos na análise. Os dados de ângulo de contato e dos diferentes parâmetros de rugosidade foram submetidos à análise de variância Anova 1-fator. Os dados de resistência adesiva foram submetidos à análise de variância

Anova 3-fatores (cimento resinoso, envelhecimento, tratamento de superfície). A fim de encontrar os grupos que diferem estatisticamente, quando há constatação deste pelos testes de análise de variância, é realizado um teste de comparação de médias. O teste de Tukey foi escolhido para esta tese por ser um rigoroso teste de comparação de médias e de fácil aplicação. Para os testes de análise de variância Anova 1- e 3-fatores e para o teste de Tukey o nível de significância foi estabelecido em $p \leq 0,05$ (Anova) e $\alpha \leq 0,05$ (Tukey). Para tanto, foi utilizado o Programa Statistix 8.0 for Windows (Analytical Software Inc, Estados Unidos).

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização dos filmes

5.1.1 Espessura e taxa de deposição

As espessuras dos filmes foram determinadas pelo uso do perfilômetro digital utilizando a técnica da microscopia de interferência. Os valores para espessura foram de 400 e 300 nm para Ga e Gb respectivamente (Figura 10).

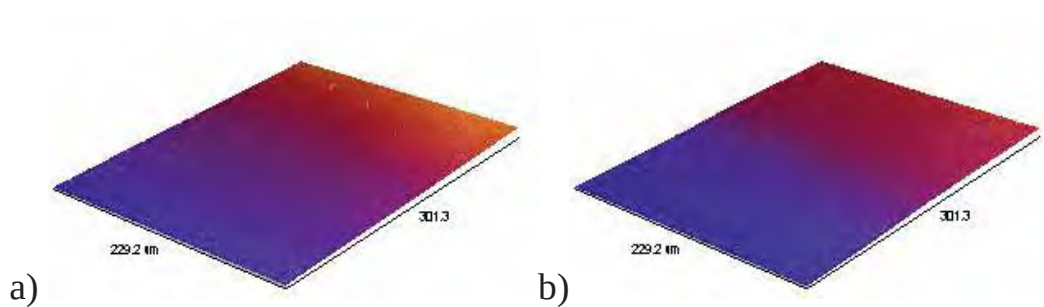


Figura 10 - Análise da espessura do filme em microscopia de interferência (perfilômetro óptico digital) para: a) filme A – aproximadamente 400 nm; b) filme B – aproximadamente 300 nm.

Levando em consideração o tempo de deposição de 30 min, a taxa de deposição para os filmes foi de 13,3 e 10 nm/min para Ga e Gb respectivamente.

5.1.2 Caracterização química por RBS

As análises por RBS mostram dois filmes à base de silício e oxigênio (Figura 11) com concentrações diferentes para cada elemento (Tabela 1). Para o filme nos grupos Ga, a concentração de oxigênio é reduzida modificando a estequiometria dos óxidos presentes (SiO_x , onde $0 < x < 2$). Para o filme nos grupos Gb, a proporção elementar dos componentes sugere a formação de SiO_2 .

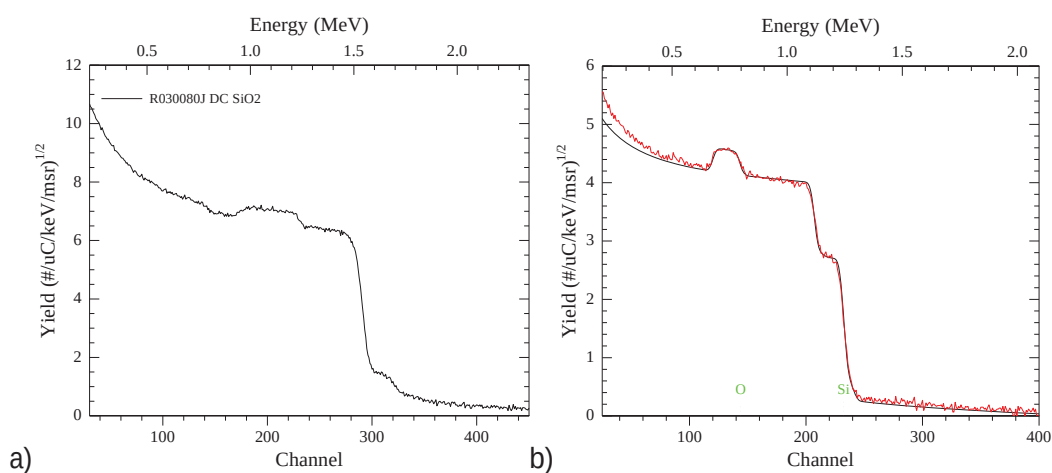


Figura 11 - Espectros de RBS de amostra dos filmes de Ga (a) e Gb (b).

Tabela 1 - Porcentagem dos elementos químicos por RBS nos filmes depositados.

Grupo	Si	O
Ga	39,2%	60,8%
Gb	33,3%	66,7%

5.2 Análise das propriedades das superfícies

5.2.1 Análise topográfica por MEV

Foi realizada uma investigação das superfícies por MEV após os diferentes tratamentos de superfície. Os resultados mostram diferentes padrões topográficos (Figura 12) bem como defeitos na integridade dos filmes (Figura 13).

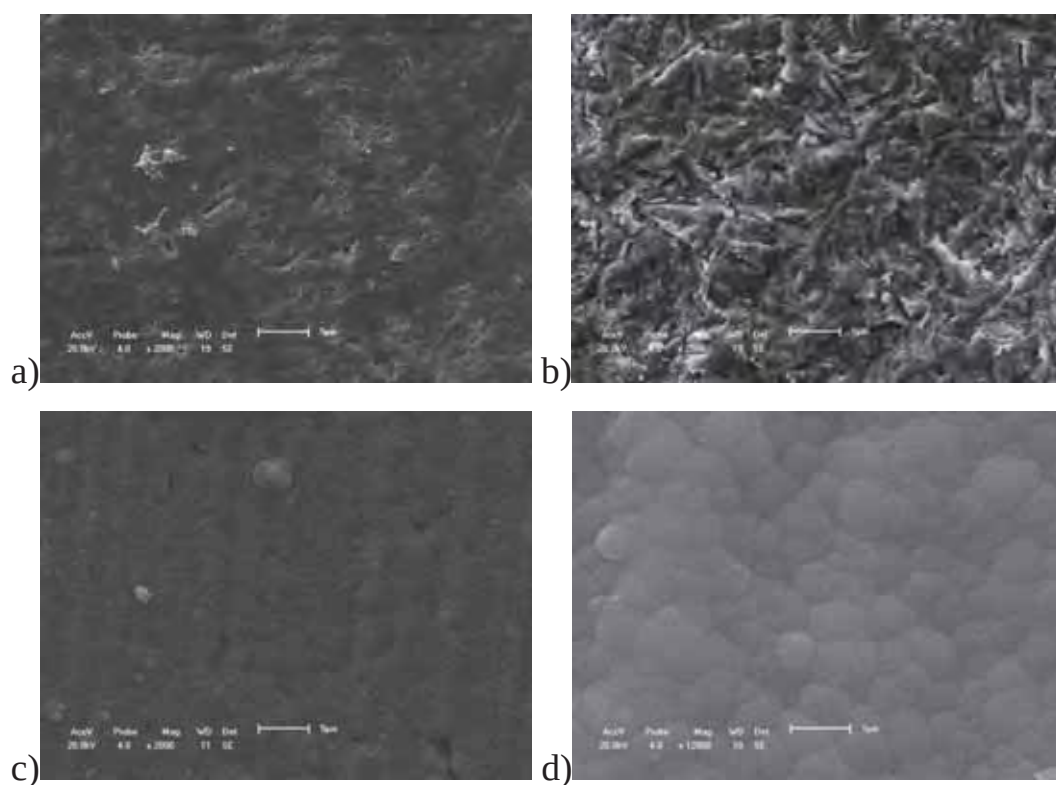


Figura 12 - Imagens por MEV em modo SE dos diferentes padrões topográficos: a) superfície polida (2000x) em amostra do Gp; b) superfície jateada (2000x) em amostra do Gj; c) superfície com filme em amostras do Gb (2000x); d) superfície com filme em amostras do Gb (12000x).

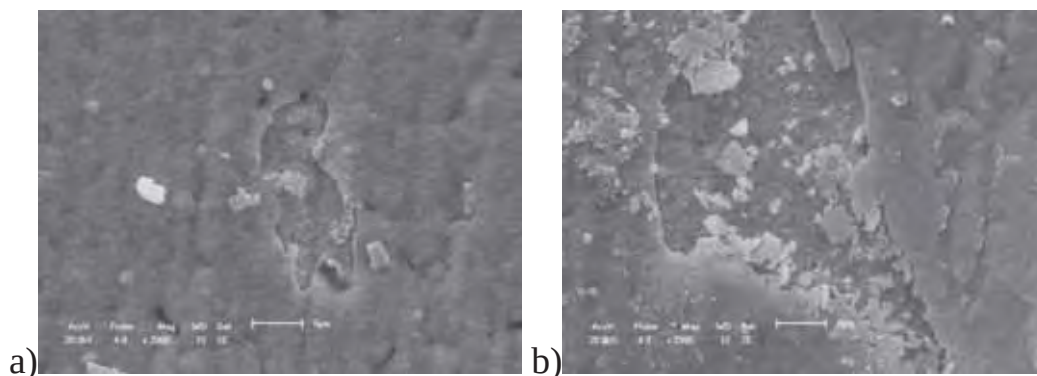


Figura 13 - Imagens por MEV em modo SE de amostra do Gb em 2000x (a e b). As imagens mostram diferentes tamanhos de defeitos micrométricos na superfície do filme em amostras não submetidas a ensaio mecânico de resistência adesiva.

5.2.2 Rugosidade

No presente trabalho, cinco diferentes tratamentos de superfície utilizaram quatro modalidades diferentes de padrão topográfico (Figura 14), superfície polida (usada em Gp e Gm), jateada (Gj), superfície polida recoberta com filme A (Ga) e superfície polida recoberta com filme B (Gb).

Para os resultados quantitativos da rugosidade superficial foram considerados três diferentes parâmetros (R_a , R_z e S_{dr}). Os resultados submetidos à análise de variância (Anova 1-fator) mostram diferenças estatisticamente significantes para os diferentes parâmetros de rugosidade onde $p = 0,0$ para todos os parâmetros (R_a , R_z e S_{dr}).

Os maiores resultados para todos os parâmetros de rugosidade foram encontrados no grupo onde a superfície de Y-TZP foi submetida ao jateamento com partículas (Gj). Os resultados

mostram um aumento da área de superfície (Sdr) em média de 80% para as amostras analisadas do grupo jateado. A análise de Tukey revelou três diferentes níveis de significância para o parâmetro Ra e dois níveis para os demais parâmetros (Tabela 2).

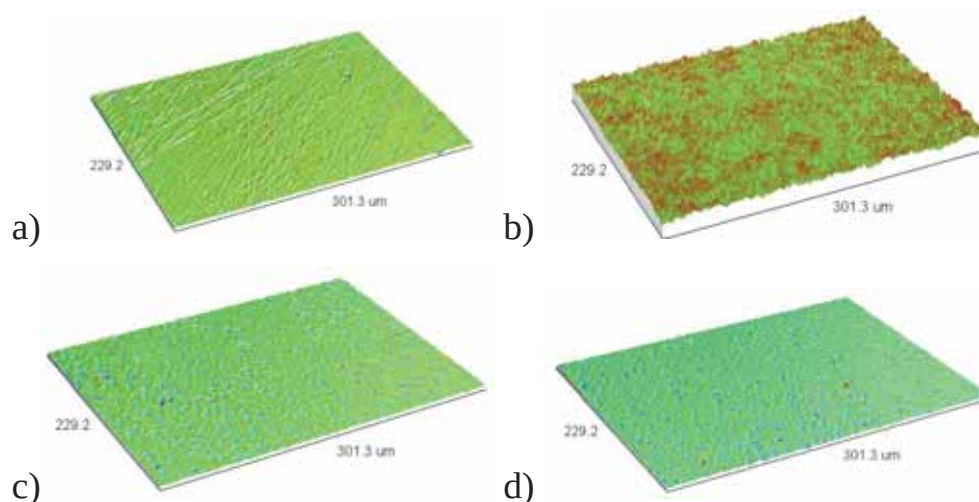


Figura 14 - Imagens representativas dos diferentes padrões de rugosidade geradas por microscopia de interferência: a) cerâmica polida; b) cerâmica jateada; c) cerâmica recoberta com filme A; d) cerâmica recoberta com filme B.

Tabela 2 - Resultados (média $\pm$ desvio padrão) de rugosidade aritmética (Ra em nm), médias dos cinco maiores picos e vales (Rz em μm) e do aumento da área de superfície (Sdr em %) avaliado por microscopia de interferência.

	Polido	Jateado	Filme A	Filme B
Ra	$155,7 \pm 30,1^c$	$568,9 \pm 17,7^a$	$197,2 \pm 30,4^b$	$163,4 \pm 32,6^{bc}$
Rz	$2,6 \pm 0,5^b$	$6,2 \pm 0,2^a$	$3,1 \pm 0,8^b$	$2,5 \pm 0,6^b$
Sdr	$2,8 \pm 0,9^b$	$80,4 \pm 4,9^a$	$3,9 \pm 1,3^b$	$2,7 \pm 0,7^b$

As letras sobrescritas nas médias dos diferentes parâmetros de rugosidade indicam a diferença estatística entre os tratamentos de superfície (Tukey; $p > 0,05$).

5.2.3 Ângulo de contato

Abaixo, seguem os resultados do ângulo de contato para as diferentes superfícies já descritas no capítulo de resultados para rugosidade (Figura 20). Os resultados foram submetidos à análise estatística Anova 1-fator (Tabela 3) e teste de Tukey (Tabela 4).

Tabela 3 - Resultados da análise de variância (Anova 1-fator) para ângulo de contato ($p < 0,05$).

Fatores	DF	SS	MS	F	<i>p</i>
Superfícies	3	45948,89	15316,3	2329,39	0,0
Erro	36	236,71	6,58		
Total	39	46185,6			

Devido à característica hidrofílica dos filmes em Ga e Gb, a gota dispensada sobre a superfície produziu ângulos que ultrapassaram os limites mínimos de detecção do aparelho (Figura 15). Os resultados de ângulo de contato para estes grupos foram medidos com base no valor de 20° (ângulo limite de detecção do goniômetro).

Tabela 4 - Resultados (Média e Desvio Padrão) de ângulo de contato (graus) avaliado por goniometria.

Superfície	Polida	Jateada	Filme A	Filme B
Ângulo de contato	$86,5 \pm 1,3^a$	$73,1 \pm 1,6^b$	$< 20^c$	$< 20^c$

Letras sobrescritas indicam diferença estatística entre as médias (Tukey; $p < 0,05$)

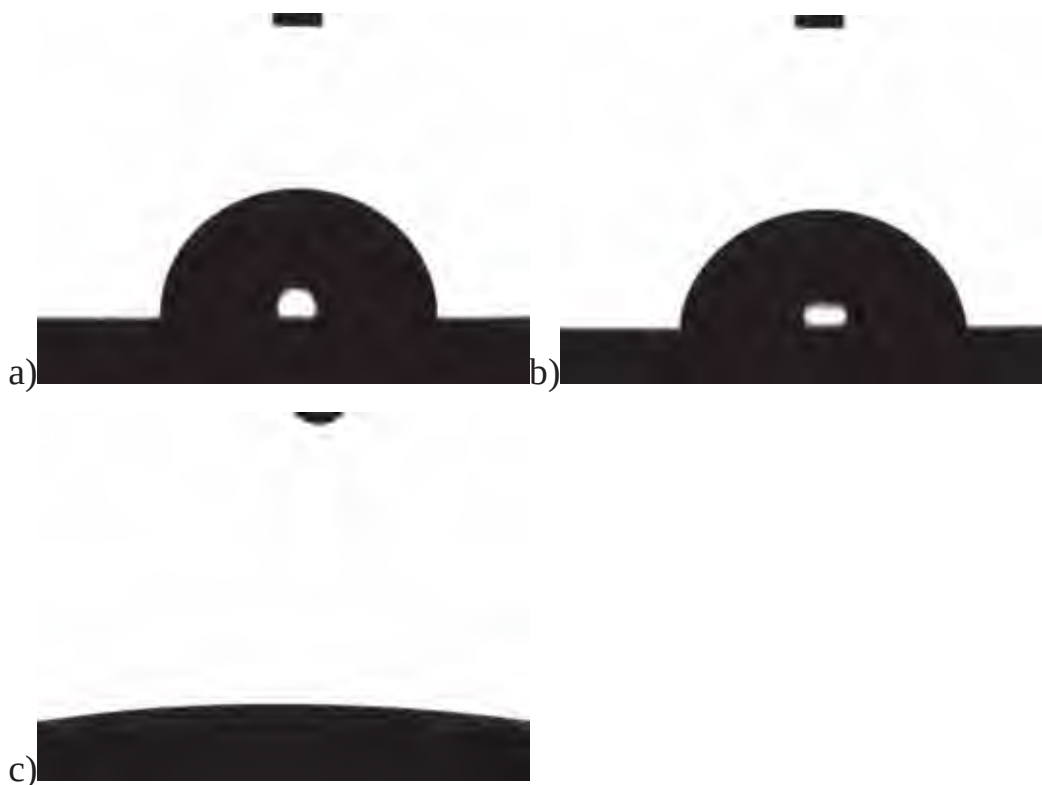


Figura 15 - Imagens representativas geradas pelo goniometro das gotas sobre as amostras cerâmicas após diferentes tratamentos de superfície: a) cerâmica polida; b) cerâmica jateada; c) cerâmica com filme.

5.2.4 Trabalho de adesão

As análises de trabalho de adesão utilizando os dados de ângulo de contato estão expostas abaixo na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados (Média e Desvio Padrão) de trabalho de adesão (W_A) avaliado por goniometria.

Superfície	Polida	Jateada	Filme A	Filme B
W_A	$77,2 \pm 1,7$	$93,9 \pm 2,0$	$>141,2$	$>141,2$

5.3 Resistência adesiva e análise da fratura

As médias e desvio padrão da resistência adesiva dos grupos analisados encontram-se apresentados no Figura 16.

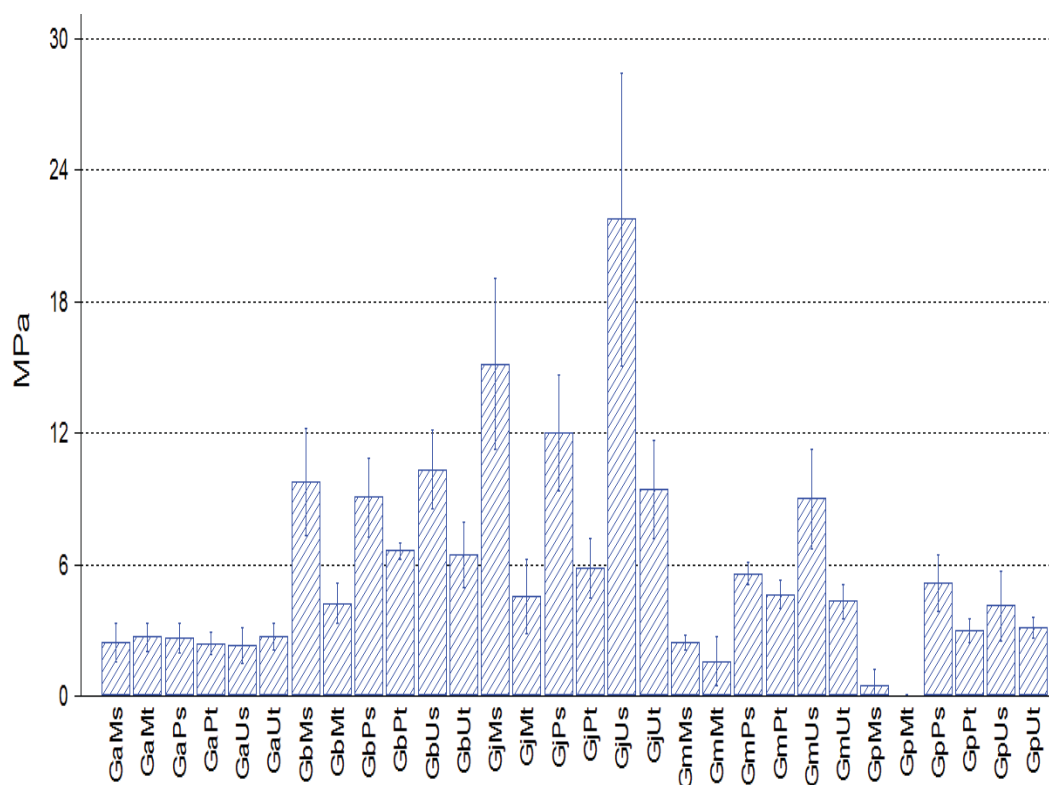


Figura 16 – Valores de resistência adesiva (MPa) após o ensaio de cisalhamento para os diferentes grupos.

A análise de variância (Anova 3-fatores) revelou que a resistência adesiva foi influenciada por todos os fatores (cimento resinoso, termociclagem e tratamento de superfície) e pelas respectivas interações, conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados da análise de variância (Anova 3-fatores) para resistência adesiva ao cisalhamento: A = cimentos resinosos; B = ciclagem térmica; C = tratamentos de superfície ($p < 0,05$).

Fatores	DF	SS	MS	F	P
A	2	378,95	189,475	52,9	0,0
B	1	682,09	682,088	190,42	0,0
C	4	2789,37	697,342	194,68	0,0
A x B	2	33,62	16,811	4,69	0,0101
A x C	8	395,72	49,465	13,81	0,0
B x C	4	715,27	178,817	49,92	0,0
A x B x C	8	110,33	13,791	3,85	0,0003
Erro	270	752,22	3,582		
Total	299	5857,56			

O teste de Tukey ($\alpha \leq 0,05$) revelou que a diferença estatística presente nos grupos com diferentes tratamentos de superfície antes da termociclagem foi alterada após o envelhecimento dos espécimes (Figura 17, Tabela 7). Os grupos com melhores resultados de resistência adesiva ao ensaio de cisalhamento, submetidos ao tratamento de superfície com jateamento de partículas (GjPs; GjMs; GjUs) e com filme B depositado sobre a cerâmica (GbPs; GbMs; GbUs) mostraram uma diferença estatística significativa antes da termociclagem (Tabela 8), fato não repetido após o envelhecimento para os respectivos grupos (GjPt; GjMt; GjUt; GbPt; GbMt; GbUt), como mostrado na Tabela 9. Os grupos que receberam apenas a aplicação do Metal/Zirconia Primer (Gm) ficaram com resultados intermediários antes do envelhecimento dos espécimes (Tabela 7 e 8). Porém, após o envelhecimento, os seus resultados não diferiram dos grupos sem tratamento (Gp) e os grupos com a deposição do filme A (Ga) (Figura 17, Tabela 7).

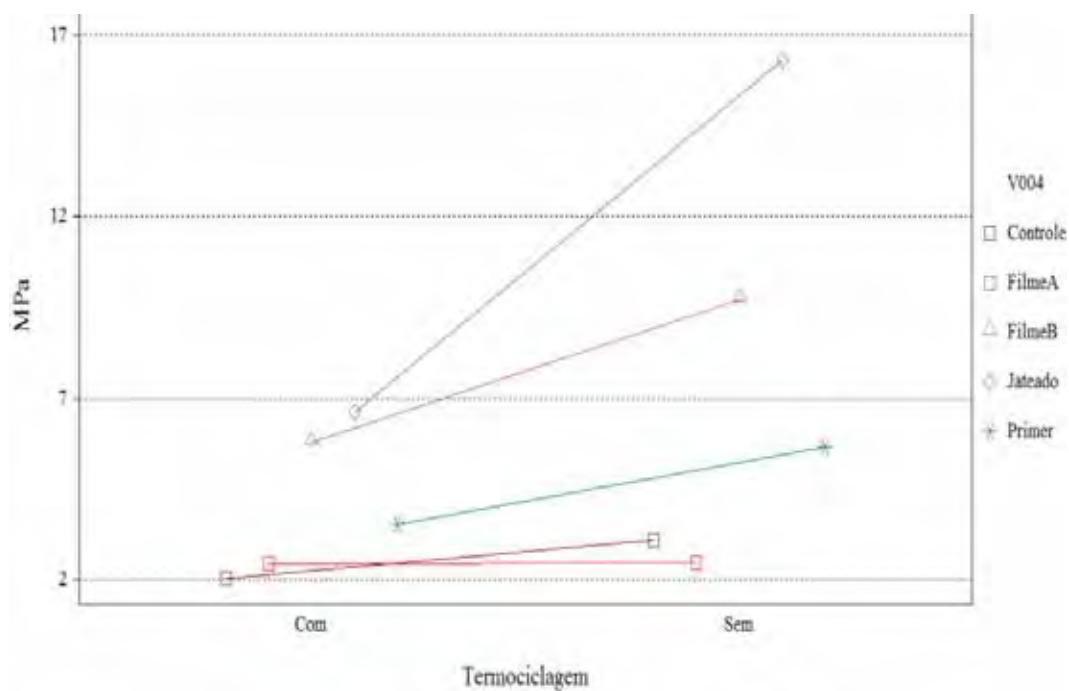


Figura 17 – Comparação dos resultados de resistência adesiva entre os diversos tratamentos antes e após a termociclagem.

Tabela 7 - Média (MPa) da resistência adesiva ao ensaio de cisalhamento para os diferentes grupos considerando o tratamento de superfície X envelhecimento das amostras. A marcação das letras indica as diferenças estatísticas entre as médias (Tukey; $p < 0,05$).

Grupos	Média	A	B	C	D
Gjs	16,30	X			
Gbs	9,72		X		
Gjt	6,60			X	
Gbt	5,77			X	
Gms	5,67			X	
Gmt	3,52				X
Gps	3,09				X
Gas	2,46				X
Gat	2,43				X
Gpt	2,03				X

Tabela 8 - Média (MPa) da resistência adesiva ao ensaio de cisalhamento dos diferentes grupos antes da termociclagem (tratamento de superfície X cimento resinoso). A marcação das letras indica as diferenças estatísticas entre as médias (Tukey; $p < 0,05$).

Grupo	R	A	B	C	D	E	F	G
GjUs	21,75 ± 6,7	X						
GjMs	15,15 ± 3,9		X					
GjPs	12,0 ± 2,7		X	X				
GbUs	10,33 ± 1,8			X				
GbMs	9,75 ± 2,4			X	X			
GbPs	9,06 ± 1,8			X	X	X		
GmUs	9,01 ± 2,3			X	X	X		
GmPs	5,59 ± 0,5				X	X	X	
GpPs	5,16 ± 1,3					X	X	
GpUs	4,13 ± 1,6						X	X
GaPs	2,64 ± 0,7						X	X
GaMs	2,44 ± 0,9						X	X
GmMs	2,41 ± 0,3						X	X
GaUs	2,28 ± 0,8						X	X
GpMs	0,0							X

Tabela 9 - Média (MPa) da resistência adesiva ao ensaio de cisalhamento dos diferentes grupos após a termociclagem. A marcação das letras indica diferença estatística entre as médias (Tukey; $p < 0,05$).

Grupo	R	A	B	C	D	E	F	G	H
GjUt	9,44 ± 2,2	X							
GbPt	6,62 ± 0,6		X						
GbUt	6,44 ± 1,5		X	X					
GjPt	5,82 ± 1,4		X	X	X				
GmPt	4,65 ± 0,7			X	X	X			
GjMt	4,54 ± 1,7				X	X			
GmUt	4,31 ± 0,8				X	X	X		
GbMt	4,24 ± 0,9				X	X	X		
GpUt	3,12 ± 0,5					X	X	X	
GpPt	2,98 ± 0,5					X	X	X	
GaMt	2,69 ± 0,6						X	X	
GaUt	2,69 ± 0,7						X	X	
GaPt	2,39 ± 0,5							X	
GmMt	1,59 ± 0,9							X	X
GpMt	0,0								X

A interação entre os fatores “cimento resinoso” e “tratamento de superfície” após a termociclagem (Figura 18) demonstrou os menores resultados para o cimento resinoso Multlink para todos os tratamentos de superfície, exceto para os grupos tratados com o filme A (Ga). Porém, para as amostras destes grupos (Ga), esta análise foi desconsiderada, pois a falha adesiva ocorreu entre o filme e o substrato cerâmico, ficando inviável a comparação entre os cimentos resinosos.

Considerando os demais grupos termociclados (Gp, Gj, Gm e Gb), quando comparado os cimentos com moléculas adesivas incorporadas na sua composição, o Panavia F apresentou melhor resultado para os grupos submetidos ao protocolo de cimentação utilizando o filme B (GbPt > GbUt) e primer (GmPt > GmUt). Já o RelyX U100 apresentou melhores resultados que o Panavia F utilizando o jateamento com partículas de alumina (GjUt > GjPt) e no grupo sem tratamento (GpUt > GpPt), como mostrado no Figura 18.

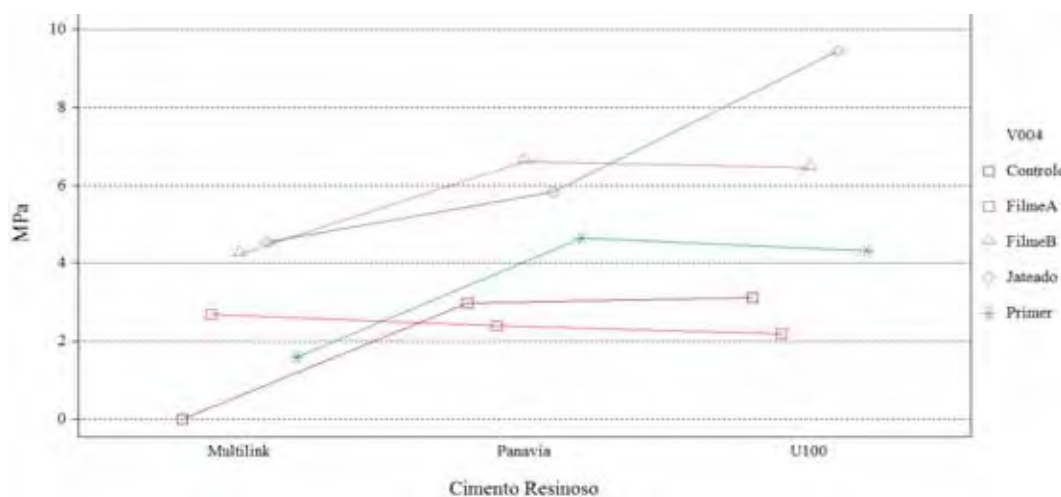


Figura 18 – Resultados de resistência adesiva (MPa) associando os diferentes tratamentos de superfície com os diferentes cimentos resinosos para os grupos termociclados.

Na comparação entre os diferentes cimentos, RelyX U100 apresentou uma maior frequência de falhas mistas, seguido pelos cimentos resinosos Panavia F e Multilink.

Além dos dados de análise de fratura apresentados na Tabela 10, um dado importante a ser relatado foi o destacamento total do filme A (Ga) e parcial do filme B (Gb) apenas aos corpos de cimento resinoso mediante o ensaio de fratura por cisalhamento, como mostrado nas imagens em microscopia ótica (Figura 19).

Tabela 10 - Análise do tipo de fratura na superfície das amostras: M- fratura mista; A1- adesiva do cimento; A2- adesiva do filme; C1- coesiva de cerâmica; C2- coesiva de cimento resinoso; F- falha pré teste.

Grupo	Não Termociclados (s)						Termociclados (t)					
	M	A1	A2	C1	C2	F	M	A1	A2	C1	C2	F
GpP	-	10	-	-	-	-	2	8	-	-	-	-
GpM	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	10
GpU	-	10	-	-	-	-	1	9	-	-	-	-
GjP	7	3	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
GjM	1	9	-	-	-	-	4	6	-	-	-	-
GjU	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
GmP	2	8	-	-	-	-	3	7	-	-	-	-
GmM	-	10	-	-	-	-	-	8	-	-	-	2
GmU	4	6	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
GaP	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-
GaM	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-
GaU	-	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-
GbP	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
GbM	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
GbU	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-

Devido ao fato dos resultados de resistência adesiva apresentados pelos grupos com filme B terem sido estatisticamente relevantes, foi realizado, por MEV, uma investigação na interface fratura para estes grupos (GbPt, GbMt, GbUt) (Figuras 16-19).

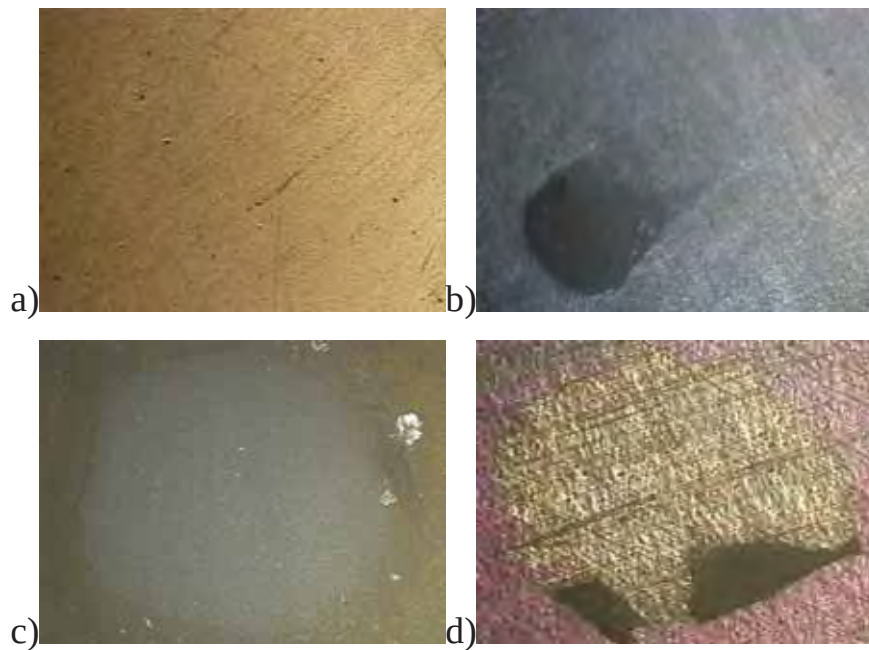


Figura 19 - Imagens por Microscopia Ótica (30x) representativas das interfaces de fratura: a) fratura adesiva do cimento resinoso (amostra do GmMs); b) fratura mista (amostra do GjPt); c) fratura adesiva do filme A (amostra do GaUs); d) fratura mista (amostra do GbMs).

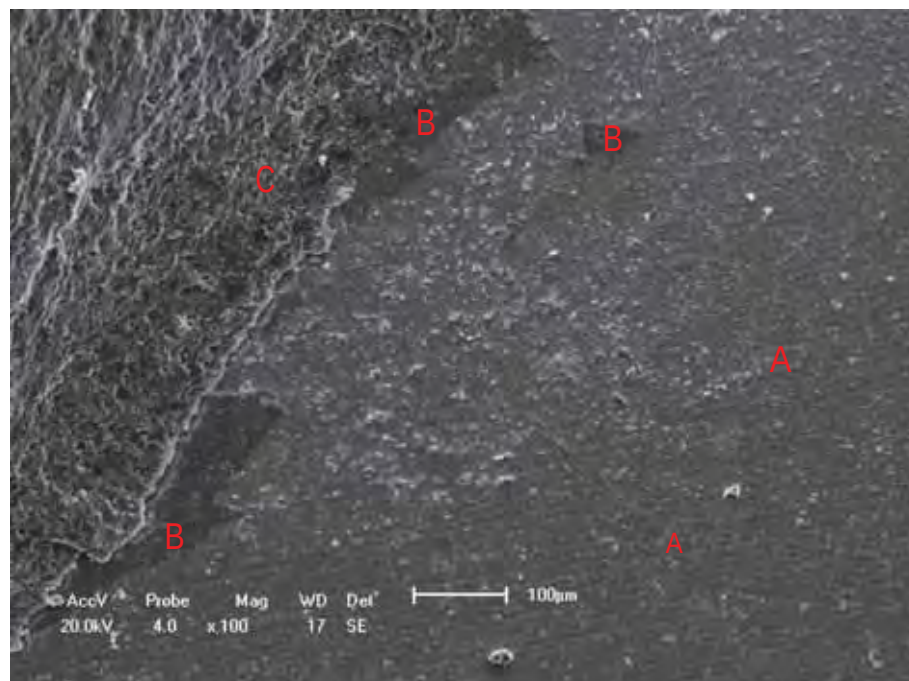


Figura 20 - Imagens por MEV em modo SE de uma fratura tipo mista de amostra do GbPt (100x) mostrando os diversos tipos de falha envolvidos na fratura: A- adesiva filme/cerâmica; B- adesiva cimentoresinoso/filme; C- coesiva de cimento resinoso.

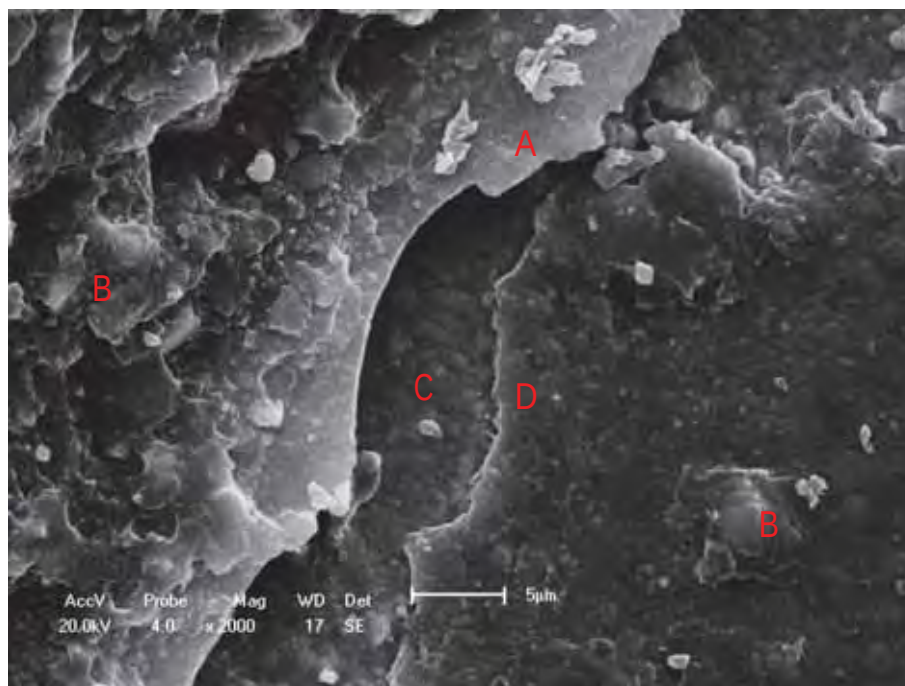


Figura 21 - Imagens por MEV em modo SE de uma fratura tipo mista de amostra do GbPt em 2000x mostrando uma região de falha adesiva do filme ao substrato: A- parte do filme aderida ao cimento resinoso; B- filme aderido a cerâmica; C- cerâmica à base de Y-TZP; D- presença do agente de união silano aderido ao filme.

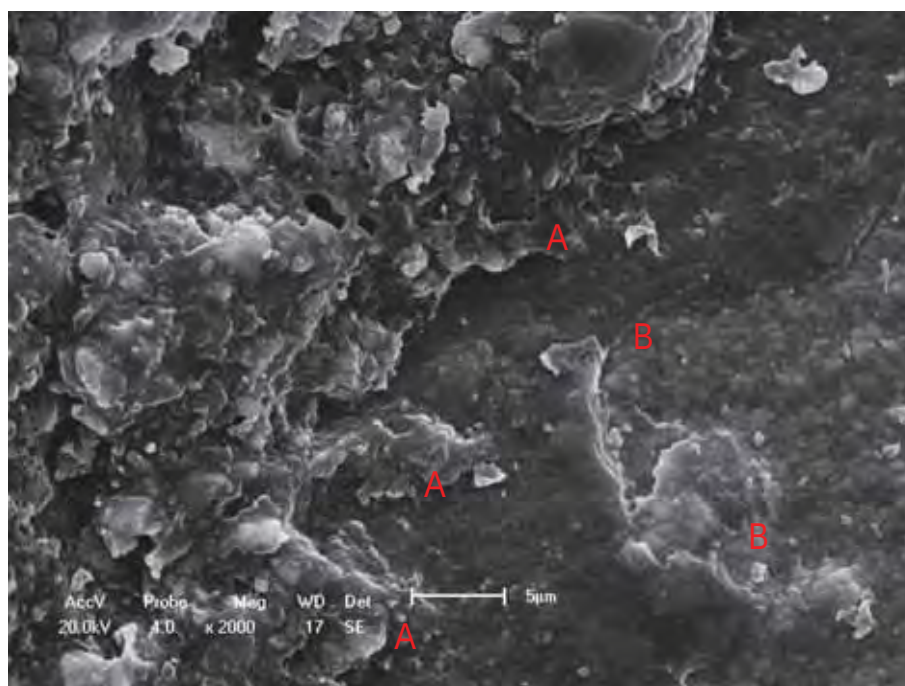


Figura 22 - Imagens em MEV em modo SE de uma fratura tipo mista de amostra do GbPt em 2000x mostrando: A- íntimo contato do cimento resinoso ao filme; B- íntimo contato do filme à superfície de cerâmica à base de Y-TZP.



Figura 23 - Imagens em MEV em modo BSE de uma fratura tipo mista de amostra do GbMt em 2000x mostrando as diferentes fases presentes em região onde houve fratura parcial do filme: A- cerâmica à base de Y-TZP; B- filme; C- cimento resinoso.

Amostras representativas dos grupos com filme B submetidos ao ensaio de resistência ao cisalhamento após a termociclagem foram analisadas por MEV/EDS para caracterização das fases presentes na interface de fratura após o ensaio de resistência ao cisalhamento e para composição elementar das diferentes estruturas apresentadas pela imagem por MEV. O mapeamento por EDS mostrou a não homogeneidade da presença de filme B na interface adesiva após a fratura (Figura 24), também sugerido pela análise por microscopia ótica na Figura 19, e a composição elementar destas diferentes regiões (Figura 25).

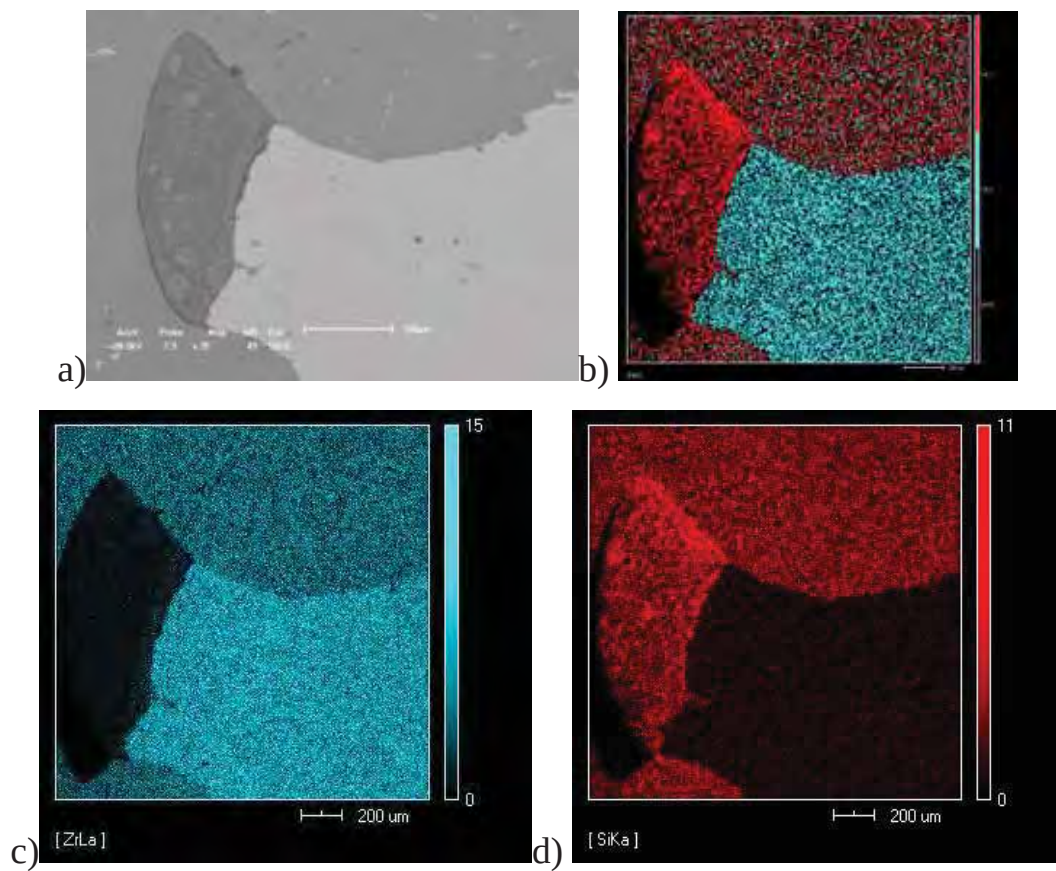


Figura 24 - a) imagem por MEV em modo BSE de uma fratura tipo mista de amostra do GbMt em 35x mostrando as diferentes fases presentes após a fratura; b) mapeamento do elemento Si; c) mapeamento do elemento Zr; d) mapeamento final.

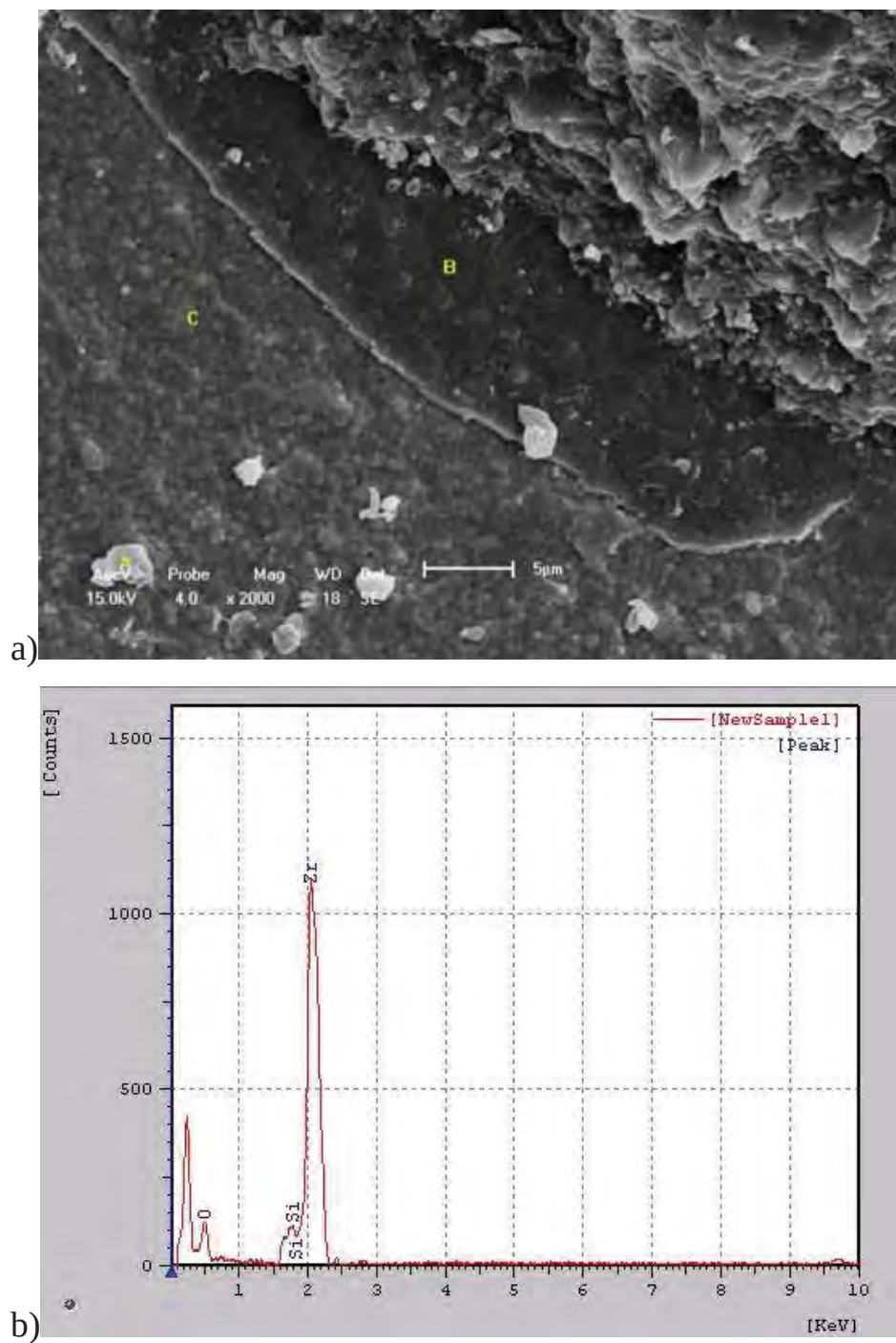


Figura 25 - a) imagem por MEV em modo SE de uma fratura tipo mista de amostra do GbUt em 2000x; b) EDS do ponto “A”.

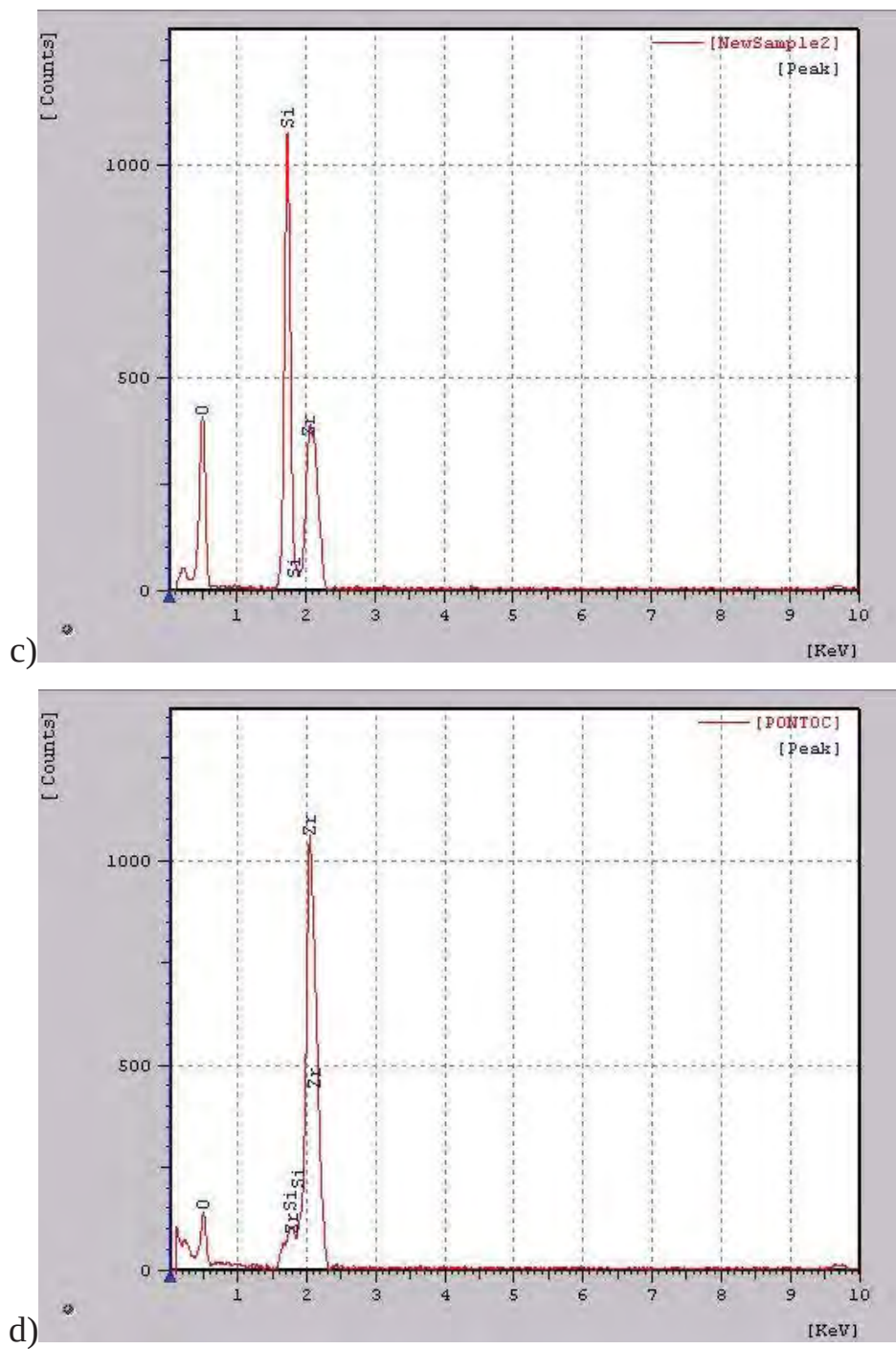


Figura 25 - c) EDS do ponto “B” (referente a Figura 25 A); d) EDS do ponto “C” (referente a Figura 25 A).

6 DISCUSSÃO

Neste capítulo é discutido o efeito dos tratamentos propostos na modificação das propriedades de adesão entre o cimento resinoso e a cerâmica à base de Y-TZP e a influência destes e dos demais fatores estudados (ciclagem térmica e cimento resinoso) nos resultados de resistência ao cisalhamento. Também é ainda proposto um direcionamento para novas pesquisas nesta área.

6.1 Propriedades da superfície

As análises de RBS mostram dois filmes à base de silício e oxigênio (Figura 13), com concentrações diferentes para cada elemento químico (Tabela 1), porém com pouquíssima variação da concentração destes em relação a profundidade dos filmes. Isto sugere uma deposição uniforme dos elementos nas diferentes camadas internas do filme.

Para o filme A, a concentração de oxigênio é reduzida, sugerindo a formação de óxidos de SiO_x (onde $0 < x < 2$). Para o filme B, a estequiometria dos componentes sugere a formação de SiO_2 . Esta diferença estequiométrica nos óxidos de silício dos diferentes filmes

sugere uma modificação no comportamento termodinâmico, interferindo na compatibilidade destes com o substrato de Y-TZP, observada nos teste de resistência ao cisalhamento.

As diferentes composições dos filmes decorrentes da variação da taxa de oxigênio no plasma estão relacionadas com o processo de oxidação da superfície do alvo, pela ligação química do oxigênio ionizado com o silício da camada mais externa. O processo de oxidação reduz o rendimento de arrancamento atômico do alvo e, consequentemente, reduz a taxa de deposição do filme sobre o substrato. Desta forma, com o aumento do fluxo de oxigênio, há uma diminuição de átomos de silício ejetados do alvo, interferindo na espessura do filme (He, Xu, 2003; van Hattum et al., 2004; Boyd, Blaikie, 2006), como mostrado na Figura 12. A taxa de deposição é reduzida de aproximadamente 13,3 para 10 nm/min com o aumento do fluxo de oxigênio de 1,0 para 2,5 sccm.

Porém, uma vez ejetados, há uma maior probabilidade destes reagirem com o oxigênio ionizado presente no plasma reativo, interferindo na estequiometria dos elementos constituintes do filme (He, Xu, 2003; van Hattum et al., 2004; Boyd, Blaikie, 2006). Assim, para taxa de concentração Ar/O de 8:1, os resultados são sugestivos de que houve o crescimento de um filme estequiométrico de SiO_2 amorfo, resultante da completa reação dos íons pulverizados com o oxigênio ionizado presente no plasma reativo. A modificação da taxa de concentração Ar/O para 20:1 aumentou a taxa de ejeção de íons silício do alvo evidenciado na maior espessura do filme, porém a quantidade de oxigênio ionizado presente no plasma não foi suficiente

para a formação de um filme de sílica, produzindo SiO_x , onde $x \sim 1,6$. Essa diferença química pode ter interferido no grau de adesão dos diferentes filmes ao substrato de Y-TZP.

Em uma análise qualitativa sobre a cor dos filmes, em uma observação macroscópica (sem a utilização de aumentos), o filme B apresentou características de cor (vidro espelhado) diferente do filme A (amarelado), refletindo as diferenças químicas e físicas (espessura) entre os filmes, corroborando com estudo prévio de Miyazaki (2006).

Observando topograficamente os grupos recobertos com os filmes (Ga e Gb), nota-se o íntimo contato destes ao substrato cerâmico pela ausência de espaço nas regiões de degrau observadas nas análises fraturadas (Figuras 20, 21 e 23) e ausência de brilho de borda nas imagens de MEV em algumas regiões (Figura 22 e 21). A evidência dos grãos de zircônia nas imagens em MEV situado sob os filmes (Figuras 11) também denotam a fina espessura destes, confirmado pelas análises de espessura do filme pela microscopia de interferência (Figura 14).

Analisando a integridade do filme após o processo de deposição, notou-se em algumas regiões de dimensões micrométricas uma descontinuidade deste sobre o substrato cerâmico. Pelas análises das Figuras 14, nota-se ainda o aspecto craquelado das bordas na região desses defeitos. A causa do defeito (presença de impurezas na superfície cerâmica, tensão interna do filme, bombardeamento de íons sobre o filme, entre outros) não foi fruto de investigação nesta pesquisa, porém pode ter tido importante papel na distribuição das

tensões durante o carregamento da força sobre o cilindro de cimento resinoso no ensaio de resistência adesiva, além de poder ter servido como ponto de falha para fraturas adesivas do filme ao substrato cerâmico (Mattox, 2010). Uma maior investigação das causas destes defeitos e do seu grau de influência nos resultados de resistência adesiva se faz necessário em uma próxima pesquisa.

Na análise de propriedades que podem interferir na resistência adesiva da cerâmica aos cimentos resinosos (rugosidade, ângulo de contato e trabalho de adesão) foi mostrado que os tratamentos de superfície produziram resultados significativamente relevantes para todas as análises e parâmetros de rugosidade estudados (Tabelas 3).

O filme B não alterou o padrão de rugosidade da superfície onde foi depositado (Tabela 2 e Figuras 13 e 15). Assim, para as amostras recobertas pelo filme B (Gb), não houve efeito da rugosidade na melhora dos resultados de ângulo de contato (Tabela 4), W_A (Tabela 5) e resistência adesiva (Figura 16), podendo esses valores serem atribuídos a alteração das propriedades químicas da superfícies após a deposição quando comparados aos obtidos sobre a superfície de cerâmica à base de Y-TZP.

Como relatado na revisão de literatura, uma das razões preconizadas para o uso do jateamento com partículas é o aumento da molhabilidade da superfície cerâmica à base de zircônia (Wolfart et al., 2007), corroborando com os resultados com um ângulo de contato de 86° para Gp e 73° para Gj. Porém, observou-se um aumento da hidrofiliabilidade estatisticamente ainda mais significativa nos grupos

onde houve um crescimento do filme sobre as superfícies adesivas da cerâmica à base de Y-TZP, constatada pela redução do ângulo de contato a valores menores que 20° , mesmo quando comparado ao grupo de cerâmica com superfície jateada (Tabela 4). A significativa melhora da molhabilidade sobre os filmes (Ga e Gb) ocorreu devido às diferentes propriedades químicas destes quando comparados a cerâmica à base de Y-TZP. A diferença de eletronegatividade entre o átomo de zircônio (metal) e do silício (não metal) ajudam a explicar esse efeito. A ligação química no óxido de zircônia é predominantemente iônica, promovendo um denso empacotamento das moléculas. A cerâmica apresenta microestrutura policristalina tendo o contorno de grão como área maior reatividade química pelo acúmulo de energia livre nesta região. A ligação química nos óxidos de silício é predominantemente do tipo covalente. A baixa temperatura e os demais parâmetros utilizados durante o processo de deposição conferem aos filmes uma microestrutura amorfa, apresentando maior energia livre em toda a sua superfície. O tipo de ligação e o plano cristalográfico têm influência nas propriedades de superfície, como molhabilidade e trabalho de adesão (Ashby, Jones, 1998). Porém, não foi possível uma comparação dos resultados de molhabilidade e trabalho de adesão entre filme A e B. Esta ficou comprometida pelo limite de detecção do goniômetro.

Outras técnicas foram propostas na literatura para a incorporação de uma camada de cerâmica amorfa na região adesiva da infraestrutura cerâmica à base de zircônia pela aplicação de uma fina camada de *glaze* cerâmico (Kitayama et al., 2009; Ntala et al., 2010).

Como vantagens sobre a aplicação do *glaze* cerâmico, o crescimento de filmes pela técnica de deposição a plasma oferece a temperatura em que é realizado o processo de deposição e o controle de sua espessura. O controle da distância entre alvo e substrato, a potência da descarga elétrica, a pressão de trabalho da câmara de processos, o tempo de deposição, o fluxo dos gases que formarão o plasma entre outros parâmetros permitem prever com exatidão a espessura do filme sobre a infraestrutura cerâmica. Filmes uniformes de espessura nanométrica não provocariam a desadaptação clínica da infraestrutura sobre os dentes pilares. Além disto, o processo de deposição promoveu a cobertura da superfície de cerâmica à base de zircônia sem submetê-la a altas temperaturas. A aplicação de uma camada de cerâmica amorfa em uma cerâmica à base de Y-TZP pelo processo de sinterização reduziu as propriedades mecânicas da cerâmica policristalina quando esta interface foi submetida a forças de tração (Hjerpe et al., 2010).

Como desvantagens da técnica de crescimento de filme estão o acesso ao treinamento e o custo para aquisição dos equipamentos (câmara de processo, bombas de vácuo, alvos, cilindros dos gases) para realização da deposição. A aplicação de *glaze* pelo método convencional (pincel ou *spray*) é uma técnica bem mais simples e hoje apresenta menor custo operacional para os laboratórios de próteses, porém com uso limitado pela redução das propriedades mecânicas da cerâmica de infraestrutura de cerâmica à base de Y-TZP.

6.2 Fator termociclagem

Sendo a longevidade dos trabalhos protéticos uma prerrogativa de sucesso no consultório odontológico e a cavidade oral um ambiente com implicações químicas e físicas que podem influenciar este resultado, não há dúvida na comunidade científica da importância da aplicação desse fator nas pesquisas que visam o estudo de novos materiais e técnicas com aplicabilidade clínica.

Em revisão de literatura sobre ensaios de adesão em 2010, Mair e Padipatvuthikul citam o armazenamento, a ciclagem térmica e a mecânica como principais métodos utilizados para o envelhecimento artificial de uma interface adesiva nos estudos em odontologia. Para o modelo de ensaio proposto nesta pesquisa, o uso da ciclagem mecânica ficaria inviável restando a armazenagem e a ciclagem térmica. Dentre estes mecanismos, os autores apontam a termociclagem como sendo um teste mais agressivo do que a simples armazenagem para promover o envelhecimento da amostra, sendo o método mais apropriado para o teste de novos métodos e materiais.

De fato, em concordância com a literatura científica (Blatz et al., 2007; Özcan et al., 2008b; Lehmann, Kern, 2009; Takeuchi et al., 2010), os resultados confirmam a interação deste fator na redução da resistência adesiva ao cisalhamento para todos os outros fatores testados (Figura 17 e Tabelas 6 e 7). Sendo os resultados de resistência adesiva inicial de pouca relevância para a aplicação clínica de um novo método ou material, servindo apenas como um

comparativo com os resultados pós envelhecimento, a discussão seguirá mantendo como foco principal os grupos submetidos à ciclagem térmica. Porém, avaliando a eficiência dos diferentes tratamentos na resistência a hidrólise da interface adesiva, comparando antes e após a ciclagem térmica, podemos constatar uma maior estabilidade na união promovida nos Gb em detrimento aos demais grupos (Figura 17 e Tabela 7).

6.3 Fator cimento resinoso

Em concordância com estudos prévios (Blatz et al., 2007; Oyague et al., 2009b; Mirmohamadi et al., 2010), a escolha do cimento resinoso influencia nos resultados de resistência adesiva deste à cerâmica à base de Y-TZP, havendo ainda interação positiva com os demais fatores avaliados (Tabela 6). Porém, pouca literatura há com relação a estudos verificando as diferenças químicas entre os atuais cimentos resinosos. Classicamente, os cimentos resinosos são divididos em autopolimerizáveis, fotopolimerizáveis ou com sistema dual de polimerização (onde há influência de ambas as formas de ativação no processo de polimerização).

Em 2008, Radovic e colaboradores classificaram os cimentos resinosos de acordo com a prévia preparação do substrato dental, dividindo os cimentos em 3 categorias:

- a) Os cimentos resinosos que necessitam de um prévio condicionamento ácido (ex. Variolink, Ivoclar/Vivadent);
- b) Os cimentos resinosos que utilizam previamente a ação de um *primer* acidulado (ex. Multilink/Ivoclar Vivadent; Panavia F/Kuraray);
- c) Os cimentos autoadesivos que não necessitam de prévio condicionamento da superfície dentária (ex. RelyX U100/3M ESPE).

Porém, esta classificação não se aplica a superfícies inorgânicas. Para este tipo de substrato, que tem como exemplo as cerâmicas policristalinas com ausência de uma fase amorfa (Y-TZP), uma nova classificação seria conveniente para os cimentos resinosos. Para uma melhor compreensão dos resultados apresentados, propomos a seguinte classificação para os cimentos resinosos:

- a) Convencionais: cimentos que não possuem monômeros adesivos na sua composição (ex. Multilink).
- b) Adesivos: cimentos que possuem monômeros adesivos na sua composição (ex. Panavia F; RelyX U100).

O problema conceitual é constatado quando cimentos como o Multilink e o Panavia F, que fazem parte do mesmo grupo de

cimentos resinosos pela classificação proposta por Rudovic e colaboradores, apresentam resultados estatisticamente diferentes para este tipo de substrato.

Os resultados mostram uma diferença estatística significativa entre os diferentes cimentos resinosos, antes e após a termociclagem (Tabelas 8 e 9 e Figura 18), sendo sugestivo que o efeito positivo nos resultados de resistência adesiva no modelo testado deve-se a presença do monômero adesivo. Os resultados para o cimento resinoso Multilink são inferiores para todos os grupos onde a falha ocorreu na interface envolvendo o cimento resinoso, mesmo sendo este cimento possivelmente favorecido pelo mecanismo de interdifusão por ser da mesma marca comercial que o agente de união (Metal/Zirconia Primer) utilizado nesta pesquisa. Isto sugere que a adesão substrato inorgânico/agente de união é mais sensível a degradação e a tensão no momento da fratura que a interface deste unido ao substrato orgânico (cimento resinoso).

Em acordo com estudos anteriores (Wolfart et al., 2007; Oyague et al., 2009b), o cimento resinoso à base de BisGMA, com ausência de monômeros funcionais na sua composição química, apresentou total falha adesiva após ciclagem térmica quando nenhum método complementar para promover a adesão foi empregado. Como mostrado na revisão de literatura, a molhabilidade e a estabilidade da união são fatores importantes em interfaces adesivas.

De acordo com Mozner e colaboradores em 2001, os monômeros funcionais foram desenvolvidos para melhorar a resistência adesiva e a estabilidade de uma interface a degradação

hidrolítica e são aplicados com sucesso nos sistemas adesivos autocondicionantes. Em 2008, Van Landuyt e colaboradores relatam que monômeros funcionais, entre outras funções, aumentam a molhabilidade de sistemas adesivos.

Mesmo o uso de um agente de união (Metal/Zirconia Primer ou do agente silano Monobond-s) não foi suficiente para igualar os resultados do cimento Multilink aos cimentos adesivos (Panavia F, RelyX U100), mostrando a importância da presença desses monômeros funcionais nos cimentos resinosos na adesão à interface em estudo.

Em estudo publicado em 2008, Tsukakoshi e colaboradores demonstraram que a presença de monômeros funcionais em diversas marcas comerciais de cimentos adesivos (SuperBond C&B/SunMedical; Linkmax/GC; Panavia flurocement/Kuraray; Bistite II/Tukuyama; e Imperva dual/Shofu) foi importante na prevenção da microinfiltração marginal entre o cimento resinoso e a cerâmica à base de Y-TZP revelando maior poder de resistência à degradação hidrolítica dos cimentos resinosos adesivos quando comparados a um cimento resinoso convencional (RelyX Arc/3M ESPE).

Na presente tese, para os cimentos resinosos adesivos, não houve diferença relevante. Porém, o cimento RelyX U100 apresentou melhores resultados que o Panavia F entre os grupos onde a adesão foi realizada sobre uma superfície jateada com partículas de alumina. Isto está em acordo com prévios estudos que apontam uma melhor afinidade adesiva, mediante a aplicação prévia de um agente

de união, entre o RelyX U100 e as cerâmicas à base de Y-TZP quando comparados ao Panavia F (Kumbuloglu et al., 2006; Nothdurft et al., 2009; Phark-b, 2009). Foi verificado também uma maior quantidade de falhas mistas do cimento RelyX U100 em comparação aos demais cimentos (Tabela 10). Este dado está em desacordo com prévio estudo que aponta uma maior quantidade de falhas adesivas para o cimento RelyX U100 quando comparado as interfaces de fratura entre o cimento Panavia F e a cerâmica à base de Y-TZP (Mirmohammadi et al., 2010). Porém, na pesquisa acima citada, foram usados diferentes parâmetros para a abrasão da superfície mediada pelo jateamento com partículas (partículas de alumina de 50 μm a 3,5 bar e a 10 mm de distância). Os cimentos resinosos foram fotopolimerizados e o método para envelhecimento da interface foi a armazenagem por 90 dias. Estas diferenças nos protocolo do tratamento da superfície e no método de confecção dos corpos de prova podem ter influenciado no tipo de fratura dos espécimes. Uma maior pressão durante o jateamento pode produzir a formação de maiores irregularidades na superfície cerâmica com vales mais profundos, como visto na revisão de literatura. Sendo a propriedade de molhamento do cimento resinoso RelyX U100 menor que a do Panavia F devido a sua alta viscosidade decorrente do maior tamanho de suas partículas inorgânicas (Mirmohammadi et al., 2010), seu escoamento para preencher as irregularidades formadas pós jateamento pode ter sido dificultada. Assim, vales podem não ser completamente preenchidos, aprisionando vazios no seu interior, servindo como pontos de tensão para início da fratura podendo, ainda, modificar o seu padrão de falha de uma fratura

do tipo mista para uma adesiva. Bolsões de oxigênio aprisionados na interface também podem cooperar para uma redução da polimerização dos cimentos resinosos (Behr et al., 2000). Em 2009, para estudo publicado por Oyague e colaboradores, foi encontrado o mesmo padrão de fratura apresentado por Mirmohamadi em 2010. As limitações para comparação dos resultados com o estudo de Oyague são semelhantes as do estudo de Mirmohamadi. Os parâmetros utilizados por Oyague e colaboradores para o tratamento da superfície com o jateamento de partículas de alumina de 125 μm foram de uma pressão variando entre 4 a 7 bar durante 10 s a 5 mm de distância entre amostra e microjateador. Adicionalmente, um agente de união fora utilizado previamente ao cimento resinoso contendo monômero funcional denominado MDP (Clearfill Esthetic Cement/Kuraray), procedimento não repetido para os demais cimentos resinosos (RelyX Unicem/3M; Calibra/Dentsply). Um fato importante a se observar é que no estudo de Mirmohamadi, quando utilizado o Multilink automix (versão autoadesiva do cimento Multilink), não houve diferença estatística para os resultados de resistência adesiva ao cisalhamento quando este cimento foi comparado ao RelyX Unicem e ao Panavia F.

A diferença entre os resultados dos diferentes tipos de cimento pode ser atribuída, entre outros fatores, a diferença dos monômeros funcionais presentes nos cimentos adesivos. A diferença estrutural entre moléculas monoméricas pode influenciar nos resultados de resistência adesiva (Van Luduyt et al., 2008).

Um estudo da influência química nos mecanismos de adesão de cimentos resinosos, modificando apenas a presença de

diferentes monômeros funcionais seria uma abordagem interessante para confrontar a afinidade dos monômeros fosfatados acidulados do cimento RelyX U100 e do monômero éster fosfatados MDP, presente no Panavia F com a superfície de uma cerâmica policristalina à base de Y-TZP.

Vale salientar que os cimentos resinosos foram avaliados na condição de autopolimerização pelas circunstâncias clínicas proporcionadas pela infraestrutura de cerâmica Y-TZP que dificultam a passagem da luz para o maior volume do agente cimentante. Desta forma, deve se ter atenção em extrapolar esses resultados de resistência adesiva para outras condições onde uma polimerização fotopolimerizável ou mesmo dual (auto e fotopolimerizável) possam ser avaliadas. Da mesma forma, para os testes de microinfiltração onde a linha de cimentação permite a utilização da luz para polimerização do cimento resinoso.

6.4 Fator tratamento de superfície

Os resultados estatísticos da presente pesquisa mostraram que os tratamentos de superfície utilizados interferiram significativamente nas médias de resistência adesiva ao cisalhamento, produzindo ainda interação com os demais fatores (Tabela 6).

Uma das limitações no uso das cerâmicas à base de zircônia para infraestrutura de próteses fixas é sua instável união na

interface adesiva com cimentos resinosos (Oyague et al., 2009a). Para cerâmicas feldspáticas, pela presença do conteúdo amorfo em sua composição, protocolos de cimentação estão bem estabelecidos na literatura, proporcionando adequada retenção mecânica e química destas cerâmicas aos materiais poliméricos. Para isto, é recomendado o uso do silano sobre a superfície adesiva como agente de união para um cimento resinoso após um prévio condicionamento da superfície com ácido fluorídrico (Bottino et al., 2009).

Devido à alta estabilidade química da microestrutura de cerâmicas policristalinas (ausência de fase amorfa), o tipo de ligação produzida pelo silano é instável e possui um auto potencial para degradação hidrolítica (Matinlinna et al., 2004) ocasionando falhas adesivas nesta interface. Mesmo os cimentos com monômeros adesivos, como o Panavia F e o RelyX U100, não conseguem manter uma união estável com a cerâmica à base de zircônia quando esta superfície, sem um prévio aumento da rugosidade, é submetida a ensaios mecânicos após o seu envelhecimento (Wolfart et al., 2007; Özcan et al., 2008b). Isto está de acordo com os resultados mostrados pelos grupos GpPt, GpUt, GmPt e GmUt (Figura 16). Com o envelhecimento dos espécimes, estes grupos apresentaram os menores valores de resistência ao cisalhamento para estes cimentos.

Clinicamente, é improvável o uso de uma infraestrutura de cerâmica à base de zircônia possuir sua interface adesiva com níveis de rugosidade apresentados pelos grupos polidos (Gp e Gm). No entanto, como apresentado na revisão de literatura, o polimento reduziu o fator de rugosidade de Wenzel (r) a valores próximo a 1 pela

aproximação dos valores macros e microscópicos da área da interface adesiva ($r = A/A_0$), diminuindo a energia de superfície pela redução dos possíveis sítios de ligação na superfície, evidenciando a adesão pelos mecanismos químicos de adsorção e eletrostático frente ao mecanismo de ancoragem mecânica nesta interface.

Desta forma, com relação às cerâmicas à base de Y-TZP, fica evidenciado que quimicamente os cimentos resinosos ficam aquém do exigido para o uso clínico dessas restaurações quando não associado a um prévio tratamento de superfície tendo, nestas circunstâncias, sua indicação restrita a situações clínicas onde a adesão é um fator pouco relevante, sendo a retenção das reabilitações protéticas dadas principalmente pela conformação anatômica e inclinação das paredes do preparo do elemento dentário.

Quando indicada dentro dos parâmetros citados, a taxa de sucesso com relação ao deslocamento da prótese é alta e nos casos onde houve perda de retenção, os autores relatam terem cimentado novamente as próteses com sucesso clínico acompanhado durante o período da pesquisa clínica (2 a 5 anos). Utilizando Panavia F/Kuraray (cimento resinoso adesivo), uma reabilitação de três elementos foi deslocada após 12 meses (Molin, Karlsson, 2008). Para o cimento à base de fosfato de zinco, duas reabilitações de 3 elementos (17 e 32 meses) perderam a retenção (Tinschert et al., 2008). Para o cimento resinoso Variolink/Ivoclar (cimento convencional), uma reabilitação de 4 elementos foi deslocada após 33 meses de uso clínico (Sailer et al., 2007). Com o uso de cimento à base de ionômero de vidro Ketac Cem/3M Espe, uma reabilitação de 3 elementos foi deslocada após 38

meses (Beuer et al., 2009). Porém, o período de acompanhamento destes trabalhos não ultrapassou 5 anos de uso clínico e os trabalhos foram todos utilizando preparos dentário para coroas totais.

Na situação clínica onde um preparo dentário recebeu uma restauração parcial, um estudo revelou que 6 de 30 reabilitações utilizando preparos parciais do tipo *inlay* foram deslocados antes do 1 ano de uso clínico, mesmo realizando o tratamento da superfície adesiva da infraestrutura cerâmica com o jateamento de partículas de alumina revestida com sílica (Rocatec/3M Espe) com posterior silanização (Monobond S/Ivoclar). A perda de retenção neste primeiro ano (n=6, 20%) ocorreu com maior frequência que o lascamento da cerâmica de cobertura (n=1, 3%) (Ohlmann et al., 2008), falha mais encontrada nos estudos que utilizaram infraestrutura de zircônia em reabilitações sobre preparos para coroas totais (Al-Amleh et al., 2010). O estudo alerta para o risco de insucesso quando o uso de infraestrutura à base de zircônia são usadas em reabilitações onde os retentores recebam preparos do tipo parcial, onde a retenção seria atribuída apenas a processos químicos (Ohlmann et al., 2008).

Assim, com o objetivo de promover retenção adesiva do tipo química a cerâmica à base de Y-TZP, a busca por um agente de união compatível com os diversos sistemas de cimentos resinosos e o substrato cerâmico de zircônia é foco de diversas pesquisas (Matinlinna et al., 2006; Aboushelib et al., 2009). De fato, houve neste trabalho, uma melhora na resistência adesiva para todos os cimentos quando se fez uso da aplicação do Metal/Zirconia Primer (Figura 16) tanto antes como após a termociclagem. Porém, os dados

mostrados por todos esses grupos ainda são abaixo do esperado para se obter resistência adesiva clinicamente aceitável.

Para melhorar os resultados de resistência adesiva, alguns autores preconizam o uso do jateamento com partículas visando melhorar a eficácia clínica dos cimentos resinosos (Blatz et al., 2007; Della Bona et al., 2007; Özcan et al., 2008a; Tanaka et al., 2008). É mostrado na literatura que a utilização de um agente de união associado ao jateamento com partículas melhora a resistência adesiva na interface entre as cerâmicas à base de Y-TZP e os cimentos resinosos (Kitayama et al., 2010; Magne et al., 2010). Os resultados deste estudo corroboram com a literatura (Figuras 13 e 15, Tabela 2).

Vários benefícios proporcionados pelo protocolo executado de tratamento de superfície utilizando o jateamento com partículas de óxido de alumina foram constatados quando essa superfície jateada é comparada com a superfície polida. Dentre as características modificadas pelo jateamento que melhoraram os resultados de resistência adesiva, em conformidade com a revisão de literatura, estão:

- a) o aumento da rugosidade média (Tabela 2);
- b) a formação de vales mais profundos (Tabela 2);
- c) o aumento da área de superfície (Tabela 2);
- d) melhora na molhabilidade (Figura 15);
- e) maior trabalho de adesão (Tabela 5);

- f) modificação da distribuição das tensões no momento da fratura aumenta a incidência de falhas mista (Tabela 10).

O aumento da rugosidade média (Ra) associada a formação de vales e picos discrepantes (Rz) facilitam a adesão pelo mecanismo de ancoragem mecânica, aumentam a molhabilidade e o trabalho de adesão. A análise do parâmetro de rugosidade Sdr (Tabela 2) constatou uma maior área de superfície para o Gj, o que aumenta a energia da superfície por aumentar os números de sítios disponíveis para a união química com o agente de união (Kern et al., 2009) e por modificar a estrutura cristalográfica de tetragonal para monoclínica. A zircônia monoclínica, presente na superfície cerâmica à base de Y-TZP após o jateamento com partículas, possui maior energia de superfície quando comparada à zirconia tetragonal (Castro, Gouveia, 2003).

Em estudo *in vitro* sobre os efeitos do tratamento de superfície em cerâmica à base de Y-TZP publicado em 2010, Kitayama e colaboradores utilizaram os parâmetros de 5 bar de pressão durante 5 s a 10 mm de distância da superfície cerâmica para o jateamento com partículas de alumina de 50 μm e mostraram que, mediante ao uso prévio de um agente de união contendo monômeros funcionais, houve um aumento na resistência adesiva inicial de diferentes cimentos resinosos à superfície de cerâmica à base de Y-TZP além de produzir efeitos sobre o tipo de falha, diminuindo a

incidência de fratura adesiva em detrimento do aumento da incidência de falhas com fratura coesiva de cimento.

Os resultados da presente pesquisa mostram o efeito do uso de um primer cerâmico na resistência ao cisalhamento e no modo de fratura em superfícies polidas de cerâmica à base de Y-TZP (Tabela 10, Figura 16). Outros estudos confirmam esse comportamento de melhora da resistência adesiva com a utilização de um *primer* cerâmico contendo monômeros funcionais, principalmente quando associado ao jateamento com partículas (Lindgren et al., 2008; Yun et al., 2010; Lehmann, Kern, 2009; Takeuchi et al., 2010; Shain, Kern, 2010).

Muita dificuldade houve em comparar os resultados dos grupos Gj com dados na literatura devido à grande diversidade nos parâmetros utilizados para o protocolo jateamento/cimentação (marca comercial da cerâmica, dos cimentos resinosos e dos agentes de união; tamanho e composição da partícula; distância, tempo e angulação do jateamento; método de limpeza da superfície; métodos de ensaio adesivo; métodos de envelhecimento). Porém, os resultados mostrados no Figura 16 para os Gj antes e após a termociclagem estão de acordo com alguns estudos que mostram a tendência da perda de resistência adesiva após o envelhecimento quando utilizado o tratamento de superfície com jateamento de partículas na cerâmica Cercon, Degussa (Lehmann, Kern, 2009; Yang et al., 2010).

As vantagens dessa técnica (jateamento com partículas) são a facilidade de emprego, podendo ser realizado clinicamente, e o baixo custo para obtenção de bons resultados. Porém, diversos autores

discutem o custo-benefício do jateamento pelos possíveis danos provocados na infraestrutura de zircônia quando este é realizado na interface adesiva (região de tração), podendo produzir trincas na sua superfície (Kosmac et al., 2000) e afetar a suas propriedades mecânicas sob condição de fadiga (Zhang et al., 2006).

Desta forma, o protocolo ideal para o tratamento da zircônia permanece aberto na literatura e a busca por um agente de união, ou ainda um método clínico ou laboratorial que promova uma adesão estável nesta interface é fruto de diversos estudos (Lohbauer et al., 2008; Aboushelib et al., 2009; Cavalcanti et al., 2009; Qeblawi et al., 2010; Kitayama et al., 2010). Dentre eles, vem se destacando na comunidade científica os estudos do grupo do professor Thompson que utiliza a deposição a plasma de um filme de cloro-silano na superfície de zircônia para melhorar os resultados de resistência adesiva (Piascik et al., 2009) sendo exposta sob forma de conferência no congresso da Academy of Dental Materials/2010 em Trieste/Itália. Porém, pouco pode ser discutido pois os parâmetros utilizados para o crescimento do filme ainda permanecem inacessíveis a comunidade científica.

Na presente pesquisa, foi estudado o efeito de dois filmes à base de silício e oxigênio na resistência adesiva entre diferentes cimentos resinosos e uma cerâmica à base de Y-TZP. Os resultados mostraram que a presença do filme B em Gb não alterou os padrões topográficos da superfície (Figuras 13 e 14, Tabela 2), melhorando ainda as propriedades superficiais de molhabilidade e de trabalho de adesão (Tabelas 4 e 5), mesmo quando comparadas as superfícies com

maior rugosidade (Gj). A espessura nanométrica dos filmes depositados (Figura 10) não teria influência clínica na cor da cerâmica estética (feldpática), tão pouco na adaptação das infraestruturas cerâmicas nos dentes pilares. Ainda, melhoraram a adesão entre o cimento resinoso e a cerâmica de Y-TZP polida sem submeter esta cerâmica a altas temperaturas.

Os resultados de resistência adesiva pós ciclagem térmica (Figura 16, Tabela 9) mostram não haver diferença estatisticamente significativa entre o tratamento de superfície onde foi depositado o filme B (Gb) e os grupos jateados (Gj). Esses resultados apresentados referem-se à resistência adesiva em uma área geométrica (círculo) macroscopicamente igual com diâmetro de 2,4 cm. Porém, se aplicado o fator rugosidade de Wenzel, utilizando a área microscópica de cada tratamento de superfície (parâmetro Sdr, Tabela 2) os valores de resistência adesiva encontrados para o grupo do jateamento passariam a ser menores, pois a mesma força aplicada seria dividida por uma área aproximadamente 80% maior. Estes resultados sugerem uma maior estabilidade e resistência à degradação nesta interface quando utilizado o filme A em comparação aos demais tratamentos de superfície da cerâmica avaliados. Ainda, foi visto na revisão de literatura que pequenos aumentos na rugosidade da superfície podem exercer grande influência nos resultados de resistência adesiva, não apenas pela modificação física e química da cerâmica, mas também pela modificação dos padrões de distribuição das tensões durante o processo de descolamento nesta interface. A transformação da área decorrente do aumento da rugosidade em uma superfície plana

anularia o efeito de ancoragem mecânica e modificaria a distribuição da força durante o ensaio. Assim, os resultados demonstram um grande potencial nos nanofilmes de SiO_2 depositados a plasma na modificação das propriedades químicas das superfícies de cerâmicas à base de Y-TZP.

Clinicamente, as superfícies de zircônia sinterizada após o desgaste por brocas no sistema CAD/CAM possuem maior rugosidade que as superfícies onde foram crescidos os filmes para análise de resistência adesiva nesta tese. Este aumento na rugosidade tenderia a melhorar a adesão na interface filme/cerâmica que, aparentemente, é a adesão mais frágil nesta interface de multicamadas, principalmente para as amostras que utilizaram o filme A (Ga). Estas apresentaram falha adesiva entre filme e cerâmica para todos os cimentos resinosos nas condições pré e pós termociclagem. Assim, os resultados do teste de resistência adesiva para Ga avaliou a adesão entre o filme e a superfície cerâmica. Quando comparamos os grupos GpMs e GpMt com os grupos GaMs e GaMt vemos que o filme A promoveu alguma união com o cimento resinoso mediante o uso do agente de união silano (Monobonds S) porém esta não pode ser mensurada pela localização da falha ter ocorrido apenas entre filme e cerâmica.

O desenvolvimento e utilização deste filme (A) nesta tese foram baseados na hipótese de que a insaturação das ligações de silício pela redução estequiométrica do oxigênio no filme promoveria uma melhor adesão ao agente de união silano, aumentando a reatividade do filme, melhorando a resistência adesiva aos cimentos

resinosos. Porém, com a falha adesiva produzida na interface entre o filme e substrato cerâmico, esta hipótese não pôde ser testada.

Mesmo o filme B apresentou regiões com falhas adesivas ao substrato cerâmico (Figuras 18-23), porém permanecendo regiões do filme aderidas à cerâmica. A Figura 25 mostra uma fotomicrografia em MEV utilizando o modo BSE, para evidenciação das diferentes fases presentes na amostra, associado ao mapeamento da superfície por EDS. A imagem gerada pelo MEV mostra a presença de fases mais escuras e outra clara, evidenciando a presença de elementos químicos de diferentes pesos atômicos na superfície da amostra. O mapeamento de dois elementos químicos por EDS (silício em vermelho e zircônio em azul) mostrou 3 regiões distintas:

- a) área formada apenas por zircônio (região azul) correspondente a área mais clara da fotomicrografia da amostra cerâmica à base de Y-TZP evidenciando a falha adesiva na interface filme/cerâmica ;
- b) área mostrando a mistura de pontos vermelhos e azuis, correspondente a área do filme que, devido a sua fina espessura e a interação do feixe de elétrons do MEV com a matéria, permitiu a visualização do elemento zircônio situado em uma região um pouco mais profunda na superfície, mostrando falha adesiva na interface filme/cimento resinoso;
- c) área formada apenas por silício (região vermelha) correspondente ao cimento resinoso que, por ser

mais espesso, impede que o feixe de elétrons chegue a cerâmica e revele a presença do zircônio nesta região, mostrando uma região com fratura coesiva do cimento resinoso.

Falhas no filme de dimensões micrométricas foram observadas em MEV (Figura 15). Tais falhas podem ter favorecido a distribuição da tensão para esta interface durante os ensaios mecânicos, reduzindo os resultados de resistência adesiva por se tratar de um teste usando macroespécimes. A utilização de espécimes de dimensão micrométrica para ensaios de resistência adesiva poderiam favorecer os resultados destes grupos. A análise de diferentes parâmetros será necessária para otimizar os resultados de resistência adesiva utilizando filmes à base de SiO_x .

De qualquer forma, para as condições projetadas nesta tese, os grupos que obtiveram os melhores resultados de resistência adesiva (grupos jateado e com filme B) apresentaram uma diferença estatística antes da ciclagem que foi eliminada após o envelhecimento dos espécimes (Tabelas 8 e 9). Este resultado sugere uma maior estabilidade química a hidrólise da união entre o filme B e o silano quando comparado a cerâmica à base de zircônia jateada com o *primer* cerâmico, mesmo com diferença no padrão topográfico. Esta diferença, que também produz uma dissipação diferente das forças na interface durante o ensaio mecânico e influencia o modo de falha, foi parcialmente eliminada pela presença do filme B. A alta compatibilidade química entre o silano e os filmes à base de silício

promoveram a adesão destes aos cimentos resinosos e modificaram o modo de fratura das amostras (Tabela 10) aumentando a ocorrência de falhas mistas. Isto é facilmente suportado pela literatura que demonstra a grande afinidade química do silano por óxidos de silício presentes na fase vítrea de cerâmicas feldspáticas (Özcan et al., 2004). Mesmo para o filme A, onde esta união foi responsável pela falha adesiva na interface filme A/Y-TZP.

Além da compatibilidade química com os agentes de união silano, os filmes à base de silício produziram um aumento do trabalho de adesão (Tabela 5) evidenciado pelo menor ângulo de contato sobre esta superfície (Figura 20, Tabela 4), mesmo com valores bem inferiores aos apresentados pelos grupos onde a superfície foi tratada com jateamento de partículas de alumina para todos os parâmetros de rugosidade avaliados (Ra, Rz, Sdr). Os resultados de ângulo de contato e trabalho de adesão comprovam que independente da disposição e concentração do silício nos filmes, este produziu um aumento da reatividade química da superfície. A menor redução do percentual de perda nos resultados de resistência adesiva dos grupos com o filme B (Gb) após a termociclagem sugere que a total disponibilidade deste em toda a superfície adesiva aumentou a quantidade de sítios de ligação, promovendo uma adsorção uniforme das moléculas de silano com alta concentração de ligações siloxanas, promovendo uma interface mais estável à hidrólises.

O uso de filmes à base de silício associado ao condicionamento deste por ácido pode ainda resultar em um aumento

da reatividade do filme com as moléculas de silano, ficando essa análise para um próximo trabalho.

6.5 Próximos desafios

Novas pesquisas modificando os parâmetros de deposição associado a testes de adesão entre o filme e o substrato cerâmico precisa ser avaliado. Variações no método de limpeza da cerâmica de Y-TZP, na pressão da câmara durante o processo de deposição, no fluxo dos gases para formação do plasma, no tipo de fonte e potência gerada para promoção do arrancamento atômico do alvo, bem como uma deposição de multicamadas podem produzir filmes com melhor qualidade adesiva entre este e o substrato de cerâmicas à base de Y-TZP quando depositados pelo processo PVD, melhorando os resultados de resistência adesiva nesta interface. A partir destes resultados, novos testes de resistência adesiva utilizando cimentos resinosos poderão ser realizados.

7. CONCLUSÃO

Os resultados desta pesquisa mostraram ter relevância no estudo de adesão entre cimentos resinosos e uma superfície de cerâmica à base de Y-TZP.

De acordo com as análises realizadas podemos concluir que:

- a) Um nanofilme SiO_2 depositado por plasma promoveu uma maior resistência a hidrólise e uma maior resistência adesiva entre uma cerâmica Y-TZP e cimentos resinosos comparados ao grupos com mesmo padrão de superfície;
- b) Os cimentos contendo monômeros adesivos funcionais apresentaram melhor resistência adesiva na interface estudada;
- c) A ciclagem térmica diminuiu os resultados de resistência adesiva, diminuindo a durabilidade da união entre uma cerâmica de Y-TZP e cimentos resinosos, independente do tipo de tratamento de superfície;
- d) Para filmes de SiO_x , os resultados sugerem que o filme com valor de $x=2$ aderiu melhor ao substrato cerâmico que o filme onde $x \sim 1,6$.

8 REFERÊNCIAS

Abel ML, Allington LD, Digby RP, Porritt N, Shaw SJ, Watts JF. Understanding the relationship between silane application conditions, bond durability and locus of failure. *Int J Adhesion and Adhesives*. 2006;26:2-15.

Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *J Prosthet Dent*. 2007;98(5):379-88.

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

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

Akgungor G, Sen D, Aydin M. Influence of different surface treatments on the short-term bond strength and durability between a zirconia post and a composite resin core material. *J Prosthet Dent*. 2008;99(5):388-99.

Al-Amleh B, Lyons K, Swain M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehab*. 2010;37:641–52.

Amaral R, Özcan 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 Part B: Appl Biomater*. 2008;85:1-9.

Ashby MF, Jones DRH. *Engineering materials 2: an introduction to microstructures, processing, and design*. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1998.

Atsu SS, Kilicarslan MA, Kucukesmen HC, Aka PS. Effect of zirconium-oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin. *J Prosthet Dent*. 2006;95(6):430-6.

Ban S. Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations. *Jap Dent Sci Rev*. 2008;44:3-21.

Barsoum MW. Mechanical properties: fast fracture. In: *Series in materials science and engineering: fundamentals of ceramics*. Londres; IOP: 2003.

Baumann SM. Rutherford backscattering spectroscopy. In: Brundle CR, Evans Jr CA, Wilson S (editors). *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces and thin films*. Boston: Butterworth-Heinemann; 1992.

Behr M, Rosentritt M, Lang R, Handel G. Flexural properties of fiber reinforced composite using a vacuum/pressure or a manual adaptation manufacturing process. *J Dent*. 2000;28:509–14.

Behr M, Proff P, Kolbeck C, Langrieger S, Kunze J, Handel G, et al., The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2010;4(1):2-8.

Berg JC. Semi-empirical strategies for predicting adhesion. In: Chaudhury M, Pocius AV (editors). *Adhesion science and engineering 2- Surfaces Chemistry and applications.* Amsterdã; Elsevier: 2002.

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

Bindell JB. Scanning electron microscopy. In: Brundle CR, Evans Jr CA, Wilson S (editors). *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces and thin films.* Boston; Butterworth-Heinemann: 1992.

Blatz MB, Chiche G, Holst S, Sadan A. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. *Quintessence Int.* 2007;38(9):745-53.

Blatz MB, Phark JH, Ozer F, Mante FK, Saleh N, Bergler M, et al., In vitro comparative bond strength of contemporary self-adhesive resin cements to zirconium oxide ceramic with and without air-particle abrasion. *Clin Oral Invest.* 2010;14:187-92.

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

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

Boyd E, Blaikie RJ. Development of Si/SiO₂ super-lattices deposited by RF reactive sputtering. *Cur Appl Phys*. 2006;6:491-4.

Castro RHR, Gouveia D. Study of the influence of the Mn ion on the $\gamma \rightarrow \alpha$ alumina phase transition. *Cerâmica*. 2003;49:55-60.

Casucci A, Mazzitelli C, Monticelli F, Toledano M, Osorio R, Osorio E, et al., Morphological analysis of three zirconium oxide ceramics: Effect of surface treatments. *Dent Mater*. 2009;26(8):751-60.

Casucci A, Mazzitelli C, Monticelli F, Toledano M, Osorio R, Osorio E, et al., Morphological analysis of three zirconium oxide ceramics: Effect of surface treatments. *Dent Mater*. 2010;26:751-60.

Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi GM. Bond strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments. *Oper Dent*. 2009;34(3):280-7.

Chen F, Kitai AH. Growth of nanoporous silicon dioxide thin films using porous alumina substrates. *Thin Solid Films*. 2008;517:622–5.

Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi G. Crack propagation and fatigue in zirconia-based composites. Composite part A: Applied Sci Manufac. 1999;30:525-30.

Conrad HJ, Seong W, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. *J Prost Dent*. 2007;98:389-404.

Della Bona A, Donassollo TA, Demarco FF, Barrett AA, Mecholsky Jr JJ. Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced ceramic. *Dent Mater*. 2007;23:769–75.

Delly JG. Light microscopy. In: Brundle CR, Evans Jr CA, Wilson S (editors). *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces and thin films*. Boston: Butterworth-Heinemann; 1992.

Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*. 2008; 24:299–307.

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

Dillingham G. Priming to improve adhesion In: Chaudhury M, Pocius AV (editors). *Adhesion science and engineering 2- Surfaces Chemistry and applications*. Amsterdam: Elsevier; 2002.

El-Nahhal IM, El-Ashgar NM. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and application. *J Organometallic Chem*. 2007;692:2861–86.

Fahmy NZ. Bond strength, microhardness, and core/veneer interface quality of an all-ceramic system. *J Prosthodont*. 2010;19:95-102.

Geiss RH. Energy-dispersive X-ray spectroscopy. In: Brundle CR, Evans Jr CA, Wilson S (editors). *Encyclopedia of materials*

characterization: surfaces, interfaces and thin films. Boston: Butterworth-Heinemann; 1992.

Giordano R. Materials for chairside CAD/CAM-produced restorations. *J Am Dent Assoc.* 2006;137:14S-21S.

Guess PC, Kulis A, Witikowski 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.

He LN, Xu J. Properties of amorphous SiO₂ films prepared by reactive RF magnetron sputtering method. *Vacuum.* 2003;68:197-202.

Heikkinen TT, Lassila LV, Matinlinna JP, Vallittu PK. Effect of operating air pressure on tribochemical silica-coating. *Acta Odontol Scand.* 2007;65(4):241-8.

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

Ishida H, Koenig JL. An investigation of the coupling agent/matrix interface of fiberglass reinforced plastic by fourier transform infrared spectroscopy. *J Polym Sci: Part B Polym Phys.* 1979;17:615-26.

Ishida H, Koenig JL. Effect of hydrolysis and drying on the siloxane bonds of a silane coupling agent deposited on E-glass fibers. *J Polym Sci: Part B Polym Phys.* 1980;18:233-7.

Jackson BD, Herman PR. Vacuum-ultraviolet pulsed-laser deposition of silicon dioxide. *Appl Surf Scien*. 1998;127-29:595-600.

Jevnikar P, Krnel K, Kocjan A, Funduk N, Kosmac T. The effect of nano-structured alumina coating on resin-bond strength to zirconia ceramics. *Dent Mater*. 2010;26:688-96.

Kern M, Barloi A, Yang B. Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding. *J Dent Res*. 2009;88(9):817-22.

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

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

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;26:426-32.

Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res B*. 2000;53:304-13.

Kumbuloglu O, Lassila LVJ, User A, Vallittu PK. Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air-particle abrasion methods. *Oper Dent*. 2006;31(2):248-55.

Kuo DH, Chienc H. Growth and properties of sputtered zirconia and zirconia-silica thin films. *Thin Solid Films*. 2003;429:40-5.

Lehmann F, Kern M. Durability of resin bonding to zirconia ceramic using different primers. *J Adhes Dent*. 2009;11(6):479-83.

Lei CH, Van Tendeloo G, Siegert M, Schubert J, Buchal C. Structural investigation of the epitaxial yttria-stabilized zirconia films deposited on silicon by laser ablation. *J Cryst Growth*. 2001;222:558-64.

Lindgren J, Smeds J, Sjogren G. Effect of surface treatments and aging in water on bond strength to zirconia. *Oper Dent*. 2008;33(6):675-81.

Lohbauer U, Zipperle M, Rischka K, Petschelt A, Müller FA. Hydroxylation of dental zirconia surfaces: characterization and bonding potential. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2008;87(2):461-7.

Lung CYK, Kukk E, Hägerth T, Matinlinna JP. Surface modification of silica-coated zirconia by chemical treatments. *Applied Surf Sci*. 2010;257(4):1228-35.

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

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

Manicone PF, Iommetti PR, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007;35:819-26.

Matinlinna JP, Lassiva LVJ, Özcan M, Yli-Urpo A, Vallittu PK. An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. *Int J Prosthodont*. 2004;17:155-64.

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

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

Mattox DM. Adhesion and deadhesion. In: *Handbook of physical vapor deposition (PVD) process*. Oxford: Elsevier; 2010.

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

Miyazaki H, Goto T. SiO_x films prepared using RF magnetron sputtering with a SiO target. *J Non-Crystal Solids*. 2006;352:329-33.

Molin MK, Karlsson SL. Five-year clinical prospective evaluation of zirconia-based Denzir 3-unit FPDs. *Int J Prosthodont*. 2008;21:223-7.

Moszner N, Zeuner F, Pfeiffer S, Schurte I, Rheinberger V, Drache M. Synthesis, radical polymerization and adhesive properties of hydrolytically stable phosphonic acid monomers. *Macromol Mater Eng*. 2001;286:225-31.

Musil J, Baroch P, Vlček J, Nam KH, Han JG. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends Thin Solid Films. 2005;475:208-18.

Nothdurft FP, Motter PJ, Pospiech PR. Effect of surface treatment on the initial bond strength of different luting cements to zirconium oxide ceramic. Clin Oral Invest. 2009;13:229-35.

Ntala P, Chen X, Niggli J, Cattell M. Development and testing of multi-phase glazes for adhesive bonding to zirconia substrates. J Dent. 2010;38:773-81.

Ohlmann B, Rammelsberg P, Schmitter M, Schwarz S, Gabbert O. All-ceramic inlay-retained fixed partial dentures: Preliminary results from a clinical study. J Dent. 2008;36:692-6.

Ohring M. The materials science of thin films. London: Academic Press, 1992.

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

Olmos D, González-Benito J, Aznar AJ and Baselga J. Hydrolytic damage study of the silane coupling region in coated silica microfibres: pH and coating type effects. J Mater Process Tech 2003;143:82–6.

Owen MJ. Coupling agent: chemical bond at interface. In: Chaudhury M, Pocius AV (editors). Adhesion science and engineering 2- Surfaces Chemistry and applications. Amsterdã: Elsevier; 2002.

Oyague RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R. Effect of water aging on microtensile bond strength of dual-cured resin cements to pre-treated sintered zirconium-oxide ceramics. *Dent Mater.* 2009;25:392-9. (a)

Oyague RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R. Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely-sintered zirconium-oxide ceramic. *Dent Mater.* 2009;25:172-79. (b)

Özcan M, Mantilina JP, Vallittu PK, Huysmans MC. Effect of drying time of 3-methacriloxypripil-trimethoxysilane on the shear bond strength of a composite resin to silica-coated base/noble alloy. *Dent Mater.* 2004;20:586-90.

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

Özcan M, Kerkdijk S, Valandro LF. Comparison of resin cement adhesion to Y-TZP ceramic following manufacturers' instructions of the cements only. *Clin Oral Investig.* 2008;12(3):279-82. (b).

Packham DE. Surface roughness and adhesion. In: Chaudhury M, Pocius AV (editors). *Adhesion science and engineering 2- Surfaces Chemistry and applications.* Amsterdã: Elsevier; 2002.

Papacchini F, Monticelli F, Hasa I, Radovic I, Fabianelli A, Polimeni A, et al., Effect of Air-drying temperature on the effectiveness of silane primers and coupling blends in the repair of a microhybrid resin composite. *J Adhes Dent.* 2007;9:391-7.

Phark JH, Duarte S, Blatz M, Sadan A. An in vitro evaluation of the long-term resin bond to a new densely sintered high-purity zirconium-oxide ceramic surface. *J Prosthet Dent*. 2009;101(1):29-38. (a).

Phark JH, Duarte S, Hernandez A, Blatzs MB, Sadan A. In vitro shear bond strength of dual-curing resin cements to two different high-strength ceramic materials with different surface texture. *Acta Odont Scand*. 2009;67:346-54. (b).

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

Pukánszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present and future. *Eur Polym J*. 2005;41:645-62.

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

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

Quirynem M, Soete MD, Steenberghe DV. Infectious risks for oral implants: a review of the literature. *Clin Oral Impl Res*. 2002;13:1-19.

Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Vulicevic ZR, Ferrari M. Self-adhesive resin cements: a literature review. *J Adhes Dent*. 2008;10:251-8.

Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. California: Academic Press; 1996.

Rimondini L, Cerroni L, Carrasi A, Torricelli P. Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: an in vitro and in vivo study. *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2002;17:793-8.

Roulet JF, Sonderholm KJM, Longmate J. Effects of treatment and storage conditions on ceramic/composite bond strength. *J Dent Res*. 1995;74:381-7.

Sailer I, Fehér A, Filser F, Gauckler LJ, Lüthy H, Hämmerle CH. Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. *Int J Prosthodont*. 2007;20:383-8.

Scarano A, Paattelli M, Caputi G, Favero GA, Piattelli A. Bacterial adhesion on commercially pure titanium and zirconium oxide disks: an in vivo human study. *J Periodontol*. 2004;75:292-6.

Scharader ME. Effect of adsorbed vapor on liquid-solid adhesion. In: Mittal KL (editor). *Contact angle, wettability and adhesion*. Boston: VSP; 2003.

Shain H, Kern M. Effect of air-abrasion on the retention of zirconia ceramic crowns luted with different cements before and after artificial aging. *Dent Mater*. 2010; 26: 922-8.

Shen C, Oh W, Williams JL. Effect of post-silanization drying on the bond strength of composite to ceramic. *J Prosthet Dent*. 2004;91:453-8.

Stevie FA. Surface roughness: measurement, formation by sputtering, impact on depth profile. In: Brundle CR, Evans Jr CA, Wilson S (editors). *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces and thin films*. Boston: Butterworth-Heinemann; 1992.

Tanaka R, Fujishima A, Shibata Y, Manabe A, Miyazaki T. Cooperation of phosphate monomer and silica modification on zirconia. *J Dent Res*. 2008;87(7):666-70.

Takeuchi K, Fujishima A, Manabe A, Kuryama S, Hotta Y, Tamaki Y et al., Combination treatment of tribochemical treatment and phosphoric acid ester monomer of zirconia ceramics enhances the bonding durability of resinbased luting cements. *Dent Mater J*. 2010; 29(3):316-23.

Tinschert J, Schulze KA, Natt G, Latzke P, Heussen N, Spiekermann H. Clinical behavior of zirconia-based fixed partial dentures made of DC-Zirkon: 3-year results. *Int J Prosthodont*. 2008;21:217-22.

Toku H. Produção de filmes finos cristalinos de TiO_2 em processos assistidos por plasma [tese]. São José dos Campos: Instituto Tecnológico da Aeronáutica-ITA; 2007.

Tsukakoshi M, Shinya A, Gomi H, Lassila LVJ, Vallitu PK, Shinya A. Effects of dental adhesive cement and surface treatment on bond strength and leakage of zirconium oxide ceramics. *Dent Mater J*. 2008;27(2):159-71.

van Hattum ED, Palmero A, Arnoldbik WM, Habraken FHPM. Experimental characterization of the deposition of silicon suboxide films in a radiofrequency magnetron reactive sputtering system. *Surf Coat Tech.* 2004;188-9:399-403.

van Landuyt KL, Yoshida Y, Hirata I, Snauwaert J, De Munck J, Okazaki M, et al., Influence of chemical structure of functional monomers on their adhesive performance. *J Dent Res.* 2008;87(8):757-61.

Wegner S, Gerdes W, Kern M. Effect of different artificial conditions on ceramic-composite bond strength. *Int J Prost.* 2002;15:267-72.

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(1):45-50.

Yang B, Wolfart S, Scharnberg M, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Influence of contamination on zirconia ceramic bonding. *J Dent Res.* 2007;86(8):749-53.

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

Yun JY, Ha SR, Lee JB, Kim SH. Effect of sandblasting and various metal primers on the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic. *Dent Mater.* 2010;26(7):650-8.

Zhang Y, Lawn BR, Malament KA, Thompson VP, Rekow ED. Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. *Int J Prost.* 2006;19:442-8.