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

NATHÁLIA DE CARVALHO RAMOS

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

2018

NATHÁLIA DE CARVALHO RAMOS

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

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

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

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

Coorientador: Dr. Tiago Moreira Bastos Campos

São José dos Campos

2018

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

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

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

Tese (Doutorado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em Odontologia Restauradora - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2018.
Orientadora: Renata Marques de Melo Marinho
Coorientador: Tiago Moreira Bastos Campos

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Achille Bassi e Seção Técnica de Informática, ICMC/USP
com adaptações - STATI, STRAUD e DTI do ICT/UNESP.
Renata Aparecida Couto Martins CRB-8/8376

BANCA EXAMINADORA

Pesquisadora III Dra. Renata Marques de Melo Marinho (Orientador)
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Ciência e Tecnologia
Campus de São José dos Campos

Prof. Tit. Altair Antoninha Del Bel Cury
Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Faculdade de Odontologia
Campus de Piracicaba

Prof. Tit. Marco Antonio Bottino
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Ciência e Tecnologia
Campus de São José dos Campos

Prof. Dr. Paulo Francisco César
Universidade de São Paulo (USP)
Faculdade de Odontologia
Campus de São Paulo

Prof. Dr. Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Ciência e Tecnologia
Campus de São José dos Campos

São José dos Campos, 10 de agosto de 2018.

DEDICATÓRIA

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SUMÁRIO

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

RESUMO

O objetivo do estudo foi avaliar os efeitos de diferentes infiltrações de sílica pelo método sol-gel realizado com a presença de catalisadores nas propriedades mecânicas, microestrutura, características de superfície de uma zircônia Y-TZP, e na resistência de união entre a zircônia e um cimento resinoso, bem como avaliar a energia interfacial (tenacidade à fratura) na união de zircônia infiltrada por sílica ou vidro ao cimento resinoso. O estudo foi segmentado em duas partes, na parte A foram confeccionados 210 discos de Zircônia Y-TZP e divididos em 6 grupos, infiltrados por ácido silícico obtido por TEOS, infiltrados por ácido silícico obtido por metassilicato de sódio (Na_2SiO_3): sem catalisador, com catalisador, com duas e três imersões, e o grupo não infiltrado (controle). Os discos foram caracterizados com DRX, FT-IR e MEV, e depois foram submetidos ao ensaio de resistência à flexão biaxial. Os dados foram analisados com a estatística descritiva, ANOVA 1-fator e Teste de Tukey (95%), e também com a Análise de Weibull para determinar a homogeneidade estrutural. Adicionalmente foram produzidos espécimes retangulares de zircônia, que foram divididos da mesma forma que os grupos citados acima, para a realização do teste de resistência de união. Os espécimes infiltrados foram tratados com ácido fluorídrico 2% por 10 segundos e depois silanizados. Uma matriz de silicone foi adaptada com cera sobre as superfícies tratadas da zircônia e o cimento resinoso foi inserido dentro da matriz e fotopolimerizado. Metade das amostras foram ensaiadas após 24 horas da cimentação e a outra metade foi termociclada por $6x10^3$ ciclos térmicos (5°C-55°C) e ensaiadas ao final. Foi realizado o teste de cisalhamento com fio numa máquina de ensaios universal. Os dados foram analisados com ANOVA 1-fator e Teste de Tukey (95%). Na parte B deste trabalho, foram confeccionados espécimes Brazil nut para realizar o teste de tenacidade à fratura interfacial. As amostras foram usinadas e divididas em 3 grupos: não infiltradas (controle), infiltradas com ácido silícico obtido pelo metasilicato de sódio com catalisador com duas imersões e infiltradas com vidro pelo método proposto por Zhang e Kim (2009). As amostras do grupo controle foram jateadas com óxido de alumínio, as amostras infiltradas com ácido silícico e por vidro foram condicionadas com ácido fluorídrico. Todas as amostras foram silanizadas e cimentadas. Os espécimes foram armazenados por sete dias em uma estufa. Metade das amostras foram ensaiadas e a outra metade foi envelhecida por $4x10^4$ ciclos térmicos (5°C-55°C) e ensaiadas ao final. Foi realizado um teste de compressão com os espécimes colocados em 5 diferentes angulações (0°, 5°, 10°, 15°, 25°), dessa forma foram obtidas fraturas em tração pura, cisalhamento puro ou em ambos os modos. Foi calculada a energia interfacial para fratura da interface adesiva. Todas as superfícies dos espécimes foram observadas em estereomicroscópio e MEV para determinar as características de fratura (caminho percorrido pela trinca). Nas imagens de MEV das superfícies dos discos foi possível observar a presença da camada de sílica entremeada aos grãos de zircônia. No grupo infiltrado por TEOS a infiltração ocorreu de forma menos homogênea. Os espectros de DRX mostraram a formação

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

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

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

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the effects of different silica infiltrations by the sol-gel method performed with catalyst on the mechanical properties, microstructure, surface characteristics of a Y-TZP zirconia, and the bond strength between zirconia and a resin cement. Also evaluate the fracture toughness at the junction of zirconia infiltrated by silica or glass to the resin cement. 210 Zirconia Y-TZP discs were prepared and divided into 6 groups, infiltrated by silicic acid obtained by TEOS, infiltrated by silicic acid obtained by sodium metasilicate (Na_2SiO_3): without catalyst, with catalyst, with two and three immersions, and non-infiltrated group (control). The disks were characterized with XRD and SEM, and were then subjected to the biaxial flexural strength test. The data were analyzed with descriptive statistics, 1-way ANOVA and Tukey Test (95%), and also with Weibull Analysis to determine the structural homogeneity. Additionally, rectangular zirconia specimens were produced which were divided as the groups cited above for the bond strength test. The infiltrated specimens were treated with hydrofluoric acid, then all specimens were silanized. A silicon matrix was waxed onto the zirconia treated surfaces and the resin cement was inserted into the matrix and photopolymerized. Half of the samples were tested after 24 hours of cementation and the other half was thermocycled by $6x10^3$ thermal cycles (5°C-55°C) and tested at the end. The wire shear test was performed on a universal testing machine. The data were analyzed with 1-way ANOVA and Tukey Test (95%). In the second part of this work, Brazil nut specimens were made to perform the interfacial fracture toughness test. The samples were machined and divided into 3 groups: non-infiltrated (control), infiltrated with silicic acid obtained by sodium metasilicate with catalyst and two immersions, and infiltrated with glass by the method proposed by Zhang and Kim (2009). The samples from the control group were sandblasted with aluminum oxide, the samples infiltrated with silicic acid and glass were conditioned with hydrofluoric acid. All samples were silanized and cemented. The specimens were stored for seven days, half of the samples were tested and the other half was aged for $4x10^4$ thermal cycles (5°C-55°C) and tested at the end. A compression test was performed with the specimens placed at 5 different angles (0°, 5°, 10°, 15°, 25°), thus obtaining fractures in pure traction, pure shear or in mixity modes. The interfacial energy was calculated for fracture of the adhesive interface. All surfaces of the specimens were observed in stereomicroscope and SEM to determine the fracture characteristics. In the SEM images of the disc surfaces it was possible to observe the presence of the silica layer dispersed with the zirconia grains. In the group infiltrated by TEOS, the infiltration was less homogeneously. XRD spectra showed the formation of an intermediate crystalline phase of zirconia silicate in all infiltrated specimens. In relation to the mechanical properties, the results showed that the infiltrations were effective and formed silica multilayers on zirconia. The group infiltrated for three consecutive times showed the greatest flexural strength and was similar to the control group, but the infiltrated group by two consecutive times showed

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

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

1 INTRODUÇÃO

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

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

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

et al., 2007; Swain, 2009).

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

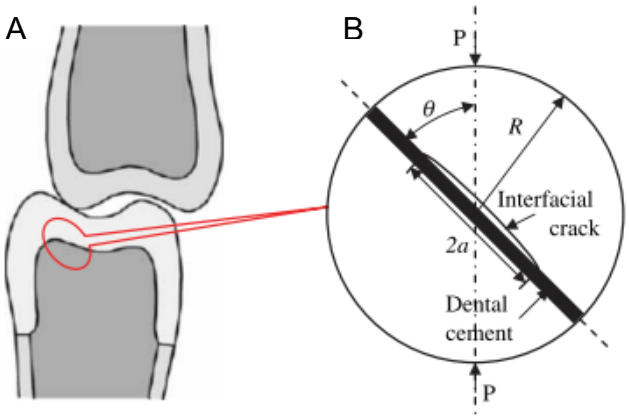
Até o momento, o método mais recomendado para restaurações de zircônia é a combinação do jateamento de partículas de óxido de alumínio com a aplicação de um monômero à base de fosfato, como um promotor de aderência. Porém, ambos os métodos de adesão não são duráveis (Magne et al., 2010). Outra alternativa,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

al., 2009).

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

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

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



Fonte: Zhou et al., 2006.

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

2 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão de literatura foi dividida em dois tópicos, zircônia odontológica e os tratamentos de superfície e energia interfacial para fratura.

2.1 Zircônia odontológica e tratamentos de superfície

As restaurações metalocerâmicas foram por muito tempo a escolha para a fabricação de próteses fixas unitárias ou múltiplas, sobre dentes e implantes. Os sistemas cerâmicos monolíticos foram desenvolvidos para desempenhar este papel devido à inerente desvantagem estética de uma subestrutura metálica. Além da desvantagem estética, existem alguns problemas no uso de *copings* cerâmicos cobertos com porcelana, como diferença do coeficiente de expansão térmico, acúmulo de tensões, falta de suporte para a porcelana, entre outros, que vão gerar uma restauração final mais frágil (Baldassarri et al., 2012; Benetti et al., 2014).

Diversos materiais foram e vem sendo aprimorados para serem utilizados de forma monolítica, como o dissilicato de lítio, o monosilicato de lítio reforçado com zircônia, cerâmicas feldspáticas infiltradas com polímeros, dentre outros. Porém, todos estes materiais possuem conteúdo vítreo, o que revela a susceptibilidade ao crescimento de trincas e a fragilidade desses materiais (Ramos et al., 2016). As cerâmicas vítreas são materiais frágeis por natureza e sua baixa resistência à fratura aliada à baixa resistência à flexão comparada à zircônia, vem à tona quando se discute a possibilidade de confecção de próteses parciais fixas e *abutments* para implantes (Wendler et al., 2017). Isto se torna ainda mais crítico na região posterior da boca, onde as forças mastigatórias são maiores.

Dentro dos materiais cerâmicos, a zircônia ou dióxido de zircônio (ZrO_2) é uma cerâmica com boa estabilidade química e dimensional, excelente resistência mecânica, dureza e um módulo de Young da mesma magnitude do aço inoxidável (Piconi, Maccauro, 1999). A zircônia apresenta três formas cristalográficas: monoclínica, tetragonal e cúbica dependendo da adição de componentes como cálcio

(CaO), magnésio (MgO), ítria (Y_2O_3) ou céria (CeO_2). Estes componentes estabilizam a fase tetragonal metaestável à temperatura ambiente (Sadan et al., 2005). A concentração do agente estabilizador ou dopante tem um papel determinante no desempenho do material sob fadiga, ao adicionar quantidades (3-5% em peso) é produzida zircônia tetragonal parcialmente estabilizada. A zircônia tetragonal é estável em temperatura ambiente, mas sob tensão esta fase sofre transformação para a fase monoclínica, com um aumento de volume de cerca de 3%. Este mecanismo de tenacidade à fratura é o principal responsável pelas superiores propriedades mecânicas da zircônia (Piconi, Maccauro, 1999).

O processo de obtenção da zircônia parcialmente estabilizada mais utilizado e também o mais descrito na literatura é o 3Y-TZP. Policristais de zircônia tetragonal estabilizados por ítria (3 mol%) resultam em um material cerâmico de elevada tenacidade e dureza, usado em sistemas como o LAVA (3M ESPE, St. Paul, Minnesota, EUA), CERCON (Dentsply, New York, Pensylvania, EUA), Procera (Nobel Biocare, Gotemburgo, Suécia) e YZ Ceram (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha).

As propriedades inerentes do material conferem a zircônia ser o biomaterial odontológico de escolha para ser infraestrutura de coroas unitárias ou próteses fixas extensas, ou ainda servir como material monolítico. Segundo Zhang et al. (2013), coroas monolíticas em zircônia apresentam melhores taxas de sobrevivência quando comparadas às coroas convencionais cobertas com porcelana, pela eliminação do elo fraco de ligação entre a zircônia e cerâmica de cobertura e pela menor capacidade de sofrer danos superficiais. As coroas monolíticas de zircônia não indicam susceptibilidade à fadiga e sempre apresentam maior taxa de sobrevivência quando comparadas à outras cerâmicas (Ramos et al., 2015; Nasrin et al., 2017). Porém, apesar de todas as vantagens da zircônia, a sua união com o substrato dental ainda é uma dificuldade.

As cerâmicas vítreas são sensíveis ao condicionamento ácido, que criam microretenções superficiais auxiliando na adesão ao substrato dental. A zircônia é uma cerâmica cristalina que não é passível de condicionamento ácido devido à sua estrutura, por isso outros tipos de tratamentos de superfície são necessários para que haja adesão entre a restauração e o substrato dental (dentina ou esmalte). O condicionamento da cerâmica à base de zircônia e a associação de *primers* também

não é uma combinação eficiente (Pape et al., 1991).

O jateamento com partículas de óxido de alumínio é muito utilizado como meio de alterar a superfície da cerâmica à base de zircônia, porém estudos mostram que o processo de deposição das partículas pode causar microdefeitos que induzem tensão na superfície cerâmica. Outra forma de jateamento é a deposição de partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica, chamado também de silicatização, que tem a função de tornar a superfície quimicamente mais reativa para a resina através do acoplamento de silanos (monômero composto de radicais orgânicos reativos e grupos monovalentes hidrolisáveis). A molécula de silano entra em contato com a sílica que propicia uma união química entre a fase inorgânica da cerâmica e a fase orgânica do agente de união aplicado sobre a superfície cerâmica por meio de uniões siloxanas (Piascik et al., 2009). Estudos de Kim et al. (2005) e Valandro et al. (2006) mostraram maiores valores de união entre a cerâmica à base de zircônia e resina após a silicatização quando comparados ao jateamento com óxido de alumínio, porém um estudo de Kern e Wegner (1998) mostrou que a silicatização não promove uma união durável entre a cerâmica/cimento resinoso.

Existem estratégias de ligação química que envolvem o uso de monômeros adesivos que estão presentes em alguns agentes de cimentação e primers de zircônia/metal (como 10-metracryloyloxdecyl dihydrogenphosphate -MDP, 4-methacryloxyethyl trimelliticanhydride- 4-META, thiophosphoricacid methacrylate - MEPS ou agente de união de zirconato). Estes monômeros ácidos podem reagir com o óxido de zircônio da superfície cerâmica, semelhantemente à reação entre o silano e a sílica da cerâmica (Tsuo et al., 2006; Yoshida et al., 2006; Magne et al., 2010). Como os silanos, os monômeros organofosfatados tem uma parte organofuncional, na maioria das vezes um grupo metacrilato, que pode ser co-polimerizada com os monômeros da resina (Matinlinna et al., 2006). Estudos de Kitayama et al. (2010) e Magne et al. (2010) mostraram aumento na resistência de união entre a zircônia/cimento resinoso quando foram utilizados *primers* à base de monômero ácido fosfônico ou monômero de éster de fosfato e um *primer* experimental à base de mistura de compostos organofosforados e monômeros de ácido carboxílico, respectivamente.

Outro método de tratamento de superfície que possibilita o condicionamento ácido e silanização da zircônia é a infiltração com vidro. A superfície da zircônia é

revestida com uma fina camada de vidro ou porcelana de baixa fusão como, por exemplo, uma fina camada de *glaze*. Um estudo de Valentino et al. (2012) mostrou maiores valores de resistência de união quando foi aplicada uma fina camada de *glaze* e o condicionamento ácido superficial. No estudo de Everson et al. (2012), as amostras que receberam a fina camada de *glaze* e foram condicionadas quimicamente obtiveram melhores resultados de resistência de união quando comparadas as amostras que foram jateadas com óxido de alumínio revestidos por sílica. Já em um estudo de Bottino et al. (2014), quando comparadas a vitrificação (aplicação de *glaze*) e a silicatização, os resultados foram estatisticamente semelhantes. Monteiro et al. (2015) analisou a vida em fadiga de coroas de zircônia tratadas com silicatização, vitrificação e aplicação de *primer* à base de fosfatos, os resultados mostraram que as coroas tratadas com *primers* tem maior tolerância ao dano quando comparadas às demais.

Novas pesquisas vêm surgindo sobre infiltrações de sílica pelo método sol-gel. Samodurova et al. (2015) infiltraram espécimes de zircônia com um sol de sílica em uma mistura de álcool absoluto e uma solução à base de silano em um ciclo de 30 min, adicionando uma solução aquosa de amônia gota a gota para acelerar a hidrólise. Neste estudo, a adição de sílica não alterou as propriedades mecânicas da zircônia, mas significantemente reduziu a degradação em baixas temperaturas, porém ainda não foram encontrados na literatura testes de adesão com essa metodologia. Oliveira-Ogliari et al. (2015) também realizaram um estudo com infiltração de sílica pelo método sol-gel, com os veículos TEOS (ortosilicato de tetraetila) e ZTB (tert-butóxido de zircônio) diluídos em acetona. Foi realizada uma infiltração por 5 minutos na zircônia pré-sinterizada e por 2 horas na zircônia totalmente sinterizada. As amostras mostraram valores de resistência de união maiores quando comparadas ao grupo controle, a maioria dos grupos que receberam as infiltrações foram melhores estatisticamente ao Rocatec Plus (jateamento), exceto os grupos infiltrados 75:25 e 25:75 que foram significantemente menores.

Outra infiltração que está consagrada na literatura, foi a proposta por Zhang e Kim (2009). Foi utilizado um vidro em pasta ("*slurry*") que é aplicado sobre a superfície a ser infiltrada. Eles possuem bons resultados de resistência à flexão, melhor distribuição de tensões, essa camada de vidro evita a degradação em baixas temperaturas, protege o dente antagonista do desgaste e ainda é passível de

condicionamento ácido, melhorando a adesão aos cimentos resinosos.

Existem diversos tratamentos de superfície consolidados e muitas pesquisas na nessa área de desenvolvimento tentando funcionalizar a superfície da zircônia, mas ainda não existe um consenso sobre o melhor protocolo de tratamento.

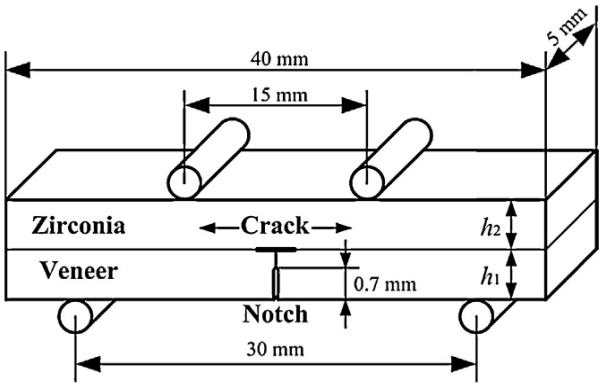
2.2 Energia Interfacial para Fratura

Normalmente para avaliar a susceptibilidade à falha interfacial, são utilizados testes de cisalhamento ou tração. Porém estes testes são dependentes da distribuição de defeitos não caracterizados na interface de união, além de que testes de pura tração ou puro cisalhamento não simulam o complexo cenário de carga da cavidade oclusal (Ferrier et al., 1999).

A tenacidade à fratura é uma propriedade inerente ao material, e através da mecânica da fratura é possível quantificar a resistência de um material ou de uma interface à propagação de trincas (Mesmar, Ruse, 2017). Os mecanismos de fratura interfacial fornecem uma estrutura que pode ser usada para avaliar a integridade estrutural das interfaces que são relevantes nas restaurações dentais. Existem diferentes métodos de mensurar a energia interfacial de fratura utilizando barras para flexão de quatro pontos, espécimes com duplo cantilever, espécimes sanduíche, espécimes Brazil-nut sanduíche, espécimes assimétricos para flexão, dentro outros (Wang et al., 2014a).

Wang et al. (2014b) utilizaram o teste de flexão em 4 pontos usando um desenho modificado de barra para analisar a tenacidade à fratura interfacial (Figura 2). Quando essa metodologia é utilizada, as amostras sempre falham adesivamente, garantindo a avaliação das propriedades interfaciais.

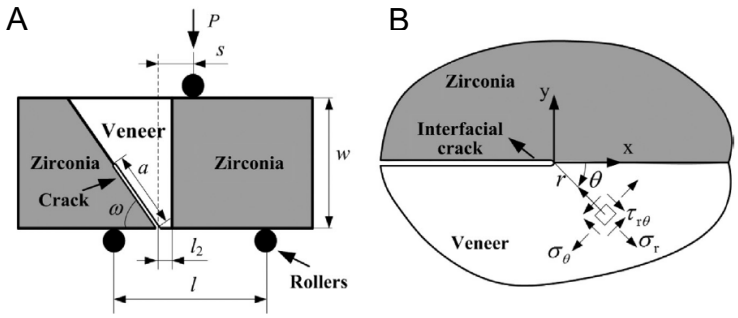
Figura 2 – Esquema ilustrativo do espécime utilizado por Wang et al. (2014b)



Fonte: Wang et al. (2014b).

Wang et al. (2014a) utilizaram espécimes chamados de sanduíche de trinca oblíqua (Figura 3). Foram utilizados sete ângulos de inclinação da interface para o cálculo da energia interfacial para fratura.

Figura 3 – Esquema ilustrativo do espécime utilizado por Wang et al. (2014a)

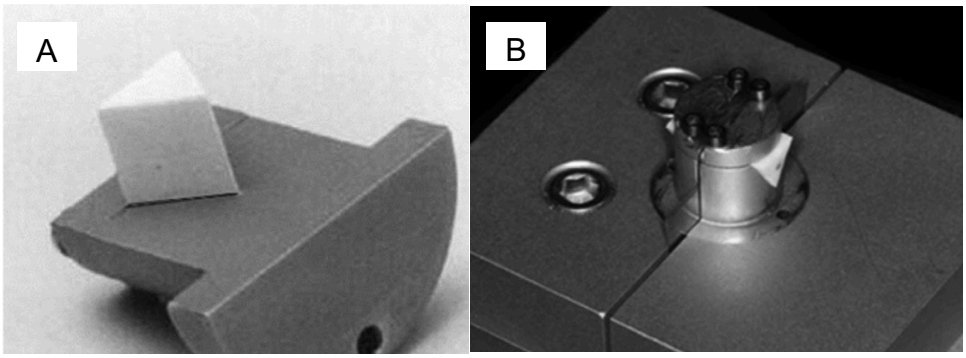


Legenda: (A) desenho da configuração do espécime e (B) desenho da configuração da trinca interfacial.
Fonte: Wang et al. (2014a).

Ruse et al. (1996) idealizaram o método *notchless triangular prism* (NTP) em que os espécimes em formato de prisma triangular são testados em tração para obter a energia para fratura, que será usada para a obtenção dos valores de tenacidade à fratura. Esse método é também possível de ser utilizado para a obtenção da tenacidade à fratura interfacial e os espécimes são simples de serem confeccionados (Figura 4). Utilizando essa metodologia e tipo de espécime, que coloca a interface adesiva em condição de deformação plana controlada, os autores identificaram o

caminho de propagação da trinca, o que não seria permitido por teste de resistência de união convencionais (Mesmar, Ruse, 2017).

Figura 4 – Espécime NTP



Legenda: (A) espécime prisma triangular – NTP e (B) espécime NTP adaptado no dispositivo de teste de tração.
Fonte: Mesmar e Ruse (2017).

No presente estudo foram utilizados espécimes Brazil-nut para determinar a tenacidade à fratura interfacial através do completo alcance dos modos de falha mistas entre o modo de falha puro I (tração) e o modo de falha puro II (cisalhamento). Os modos mistos são alcançados variando a angulação da inclinação da interface entre 0° e 25°. É importante mensurar a tenacidade à fratura interfacial sob condições que simulem essas variações dos modos mistos que podem ocorrer na cavidade oral (Zhou et al., 2006; Melo et al., 2011).

Estes espécimes são usados para avaliar as interfaces entre cerâmica/metal, cerâmica/polímeros e mais recentemente para avaliar as interfaces entre cerâmicas e cimentos resinosos (Zhou et al., 2006).

Para a maioria dos materiais, a tenacidade à fratura aumenta conforme os modos mistos aumentam, com a exceção de alguns adesivos. Esse aumento em função dos modos mistos está atribuído principalmente a presença de forças superficiais que inibem o deslizamento das trincas superficiais ou efeito de proteção na ponta da trinca pelo contato induzido, ou seja, este aumento está relacionado as interações entre a trinca e a microestrutura (Rahbar et al., 2010).

Brazil-nuts feitos de vidro (*soda-lime glass*) e cimentados com cimento resinoso odontológico foram testados e analisados por Zhou et al. (2006). Os espécimes foram

testados 24 horas após a cimentação, 2 semanas e 4 semanas após. A mesma tendência geral foi observada para todos os grupos, a tenacidade interfacial foi maior conforme os ângulos de carregamento aumentaram. Os valores de tenacidade à fratura interfacial são muito maiores do que os valores relatados em trabalhos de adesão. Os autores explicaram o fato por haver uma energia adicional necessária para deformação plástica e danos dos materiais que estão próximos da interface (Zhou et al., 2006).

Rahbar et al. (2010) realizaram a mensuração da energia interfacial para a fratura usando espécimes brazil-nut feitos de mármore e cimentados com adesivos no intuito de estudar o comportamento desses materiais para conservar e preservar artefatos históricos. Ao comparar três tipos de adesivos (termoplástico, termo-ativado e a combinação dos dois aplicados em sequência), os valores de tenacidade à fratura aumentaram conforme o aumento dos modos mistos, exceto para o adesivo polyvinyl butyral. Os resultados também mostraram que a tenacidade interfacial foi maior para os espécimes pré-fraturados (simulando um reparo na peça) do que para os espécimes íntegros. A tendência da tenacidade à fratura interfacial depender dos modos mistos são consistentes com as predições do modelo da zona de proteção. Entretanto, os níveis de tenacidade à fratura gerais foram similares para os diferentes materiais de união usados no estudo.

Melo et al. (2011) também mensuraram a energia interfacial para fratura usando espécimes brazil-nut feitos a partir de dentina, cimento resinoso e um compósito reforçado por fibras de quartzo. Os resultados mostraram que a interface dentina/cimento resinoso é mais tenaz que a interface cimento resinoso/compósito. A análise de elementos finitos mostrou que as forças de direção da trinca computadas correspondem aos mecanismos de fratura observados nos espécimes.

3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos foram divididos conforme a divisão didática desse presente estudo em partes A (Caracterização, resistência à flexão biaxial e de união de zircônias infiltradas por sílica) e B (Energia interfacial para fratura de uma zircônia infiltrada por sílica e uma zircônia graduada por vidro).

Parte A

Os objetivos e hipóteses foram:

a) Avaliar a resistência à flexão e caracterizar uma zircônia odontológica após infiltrações de sílica, utilizando dois precursores para obtenção do ácido silícico (TEOS e Metassilicato de Sódio) e utilizando catalisadores ou não;
b) Avaliar a formação de multicamadas quando a infiltração é repetida por duas e três vezes, e avaliar a homogeneidade estrutural da zircônia após as infiltrações;
c) Avaliar a resistência de união entre as zircônias infiltradas e o cimento resinoso, e a sua susceptibilidade ao envelhecimento;
d) H_1: Os grupos infiltrados terão resistência à flexão e homogeneidade estrutural maiores do que o grupo não infiltrado; assim como a infiltração realizada a partir do TEOS terá maiores valores dos que os infiltrados a partir de metassilicato de sódio; e aqueles com maiores números de infiltrações terão maiores valores;
e) H_2: Os grupos infiltrados terão resistência de união maiores do que o grupo não infiltrado; assim como a infiltração realizada a partir do TEOS terá maiores valores do que aqueles infiltrados a partir de metassilicato de sódio; e aqueles com maiores números de infiltrações terão maiores valores. Os grupos envelhecidos terão menor resistência de união do que os grupos não envelhecidos.

Parte B

Os objetivos e hipóteses foram:

a) Avaliar a energia interfacial para fratura utilizando espécimes infiltrados sílica pelo método sol-gel e espécimes graduados infiltrados por vidro aderidos ao cimento resinoso com monômeros fosfatados;
b) Avaliar se o envelhecimento térmico das interfaces adesivas altera a tenacidade à fratura interfacial;
c) H_0: Não haverá diferença na energia interfacial para fratura da zircônia infiltrada por sílica pelo método sol-gel e zircônia graduada e infiltrada por vidro coladas com cimento resinoso contendo monômeros fosfatados, bem como a susceptibilidade destas interfaces ao envelhecimento térmico serão semelhantes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Com finalidade didática, a tese foi dividida em dois capítulos. O primeiro capítulo trata do estudo das infiltrações de sílica, estudo catalítico, microestrutura, resistência à flexão e resistência de união entre a zircônia e cimento resinoso. O segundo capítulo trata da comparação da energia interfacial para fratura entre o melhor padrão de infiltração encontrado previamente no primeiro capítulo e uma zircônia graduada infiltrada por vidro.

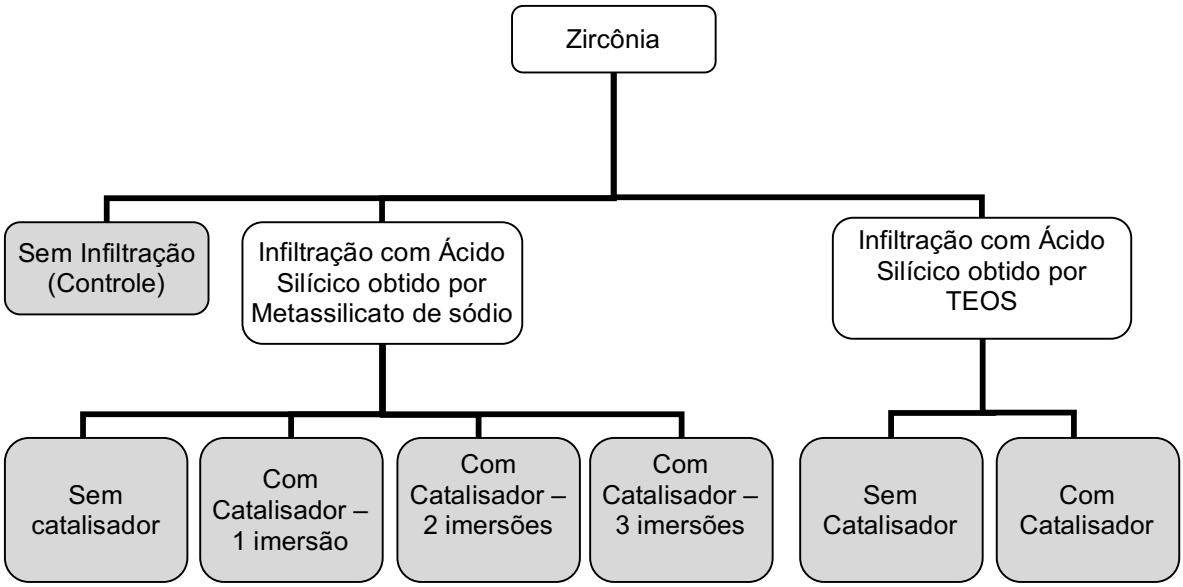
4.1 Parte A - Caracterização, resistência à flexão biaxial e de união de zircônias infiltradas por sílica

4.1.1 Preparação dos espécimes

Os blocos cerâmicos de zircônia (Vita InCeram YZ, Vita Zahnfabrik, Alemanha) foram usinados na forma pré-sinterizada, através de desgaste das laterais, até a obtenção de um cilindro de 15 mm de diâmetro. Uma das extremidades do bloco foi fixada a uma máquina da corte (ISOMET 1000, Buehler, Illinois, EUA) para execução das secções. Secções circulares de 1,60 mm foram obtidas pelo corte com disco diamantado sob refrigeração (dimensões 20% maiores para compensar a contração de sinterização). Os discos foram regularizados com lixas d'agua granulação 1200, para remoção de irregularidades periféricas inerentes ao corte. Os discos tiveram dimensões finais de 12 mm de diâmetro por 1,2 mm (± 0,05 mm), de acordo com a norma ISO 6872 (2008).

Foram obtidos 210 discos e 180 retângulos de zircônia, divididos da seguinte forma (Figura 5).

Figura 5 – Esquema ilustrativo da distribuição dos grupos da parte A



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Infiltrações pelo método sol-gel

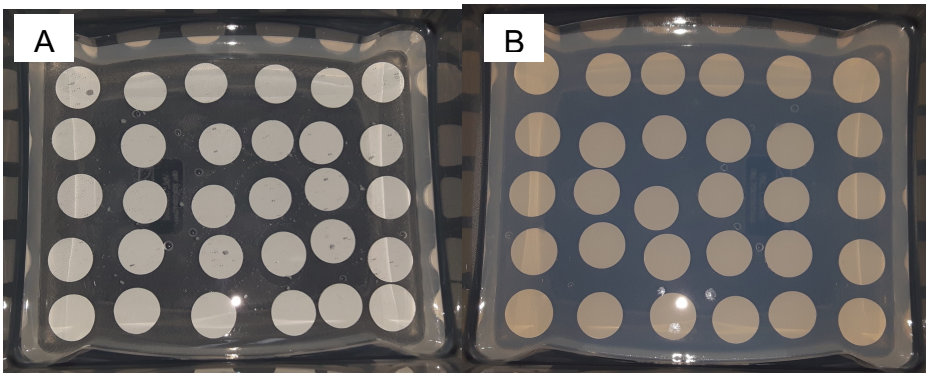
Foram realizadas infiltrações de sílica pelo método sol-gel utilizando ácido silícico ($SiOH_4$). O ácido silícico (sol de sílica) foi obtido de duas formas, por tetraetilortosilicato (TEOS) e por metassilicato de sódio hidratado ($Na_2SiO_3.5H_2O$).

Na técnica de obtenção por TEOS foi preparada a solução utilizando o ortosilicato de tetraetila diluído em etanol, água e ácido sulfúrico para promover a hidrólise. Em outra técnica, o ácido silícico foi obtido por passagem de metassilicato de sódio ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) em solução aquosa (10% m/m) através de uma resina de troca iônica (IR120 – Rohm & Haas). Nos dois métodos obtivemos o ácido silícico usado para a infiltração.

A infiltração foi realizada logo após a confecção dos espécimes, sem nenhum tratamento térmico prévio. As amostras foram então colocadas em um recipiente plástico e o ácido silícico foi derramado sobre elas (Figura 6). As amostras ficaram submersas por 5 dias e foram então sinterizadas. Nos grupos com catalisador, foi adicionado o carbonato de amônia (100 g para cada 1 L de ácido) para acelerar a reação, o recipiente foi colocado no ultrassom por 5 minutos para garantir que o ácido

foi capaz de penetrar nos poros ou defeitos das amostras. Após 15 minutos (quando o liquido se torna gel), as amostras foram retiradas do gel e colocadas em um forno-mufla à 100°C por 20 minutos, para garantir toda a evaporação da água. O tempo total de infiltração é de 5 dias convencionalmente e de 40 minutos quando um catalisador é utilizado. A sinterização foi realizada segundo a recomendação do fabricante para todos os grupos (1530°C por 2 horas).

Figura 6 – Processo de infiltração sol-gel



Legenda: Espécimes imersos no ácido silícico (A) e após a geleificação formando a sílica gel (B).
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3 Caracterização Microestrutural

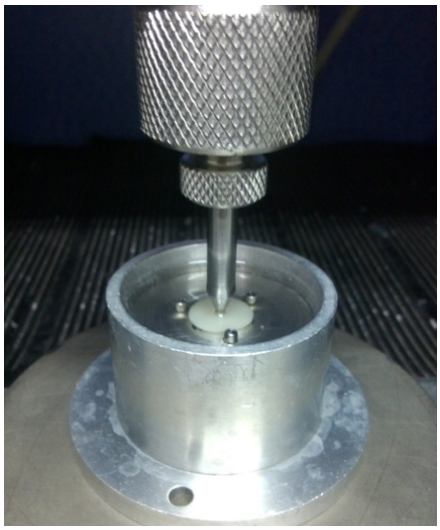
Os espécimes foram caracterizados com difratometria de Raios-X (DRX, Modelo Empyrean, PANalytical, Holanda) utilizando o banco de dados do software X'PertHighScore (PANalytical) para visualização do padrão de cristalização. Foi realizada a análise de Rietveld para quantificar cada uma das fases encontradas no DRX. Adicionalmente, foi realizada a análise de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR, Modelo Frontier, Perkin Elmer, EUA) usando a técnica ATR.

Foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Inspect S50, FEI Company, Brno, República Tcheca) para a observação do filme de sílica e a microestrutura da zircônia.

4.1.4 Ensaio de resistência à flexão biaxial

Os discos foram lavados com álcool isopropílico e água destilada em ultrassom por 2 minutos cada e secos com papel absorvente após a sinterização. Uma fita adesiva livre de óleo foi colada no lado que foi submetido à compressão durante o ensaio de flexão biaxial, para que os fragmentos dos espécimes não fossem perdidos após a fratura. As amostras foram posicionadas sob as três esferas em um dispositivo de flexão biaxial, seguindo o protocolo piston-on-3-balls. A ponta aplicadora de carga utilizada foi cilíndrica com extremidade plana e com 1,6 mm de diâmetro. O ensaio ocorreu numa Máquina de Ensaio Universal (EMIC, São José dos Pinhais, Paraná, Brasil) utilizando uma célula de carga de 1000 KgF e velocidade de 0,5mm/min até que ocorresse a fratura (Figura 7).

Figura 7 – Ensaio de flexão biaxial



Fonte: Elaborado pelo autor.

O cálculo de resistência à flexão biaxial (σ) dos discos foi obtido de acordo com a descrição da norma ISO 6872 (2008):

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

em que, P é a carga em N, X e Y são parâmetros relacionados às propriedades elásticas do material (Razão de Poisson e Módulo Elástico) e b é a espessura do espécime na origem da fratura em mm.

Os valores de resistência foram submetidos à análise estatística descritiva e inferencial. Foi realizada também uma análise com o método dos mínimos quadrados para a determinação da homogeneidade estrutural dos materiais (Análise de Weibull).

4.1.5 Análise fractográfica

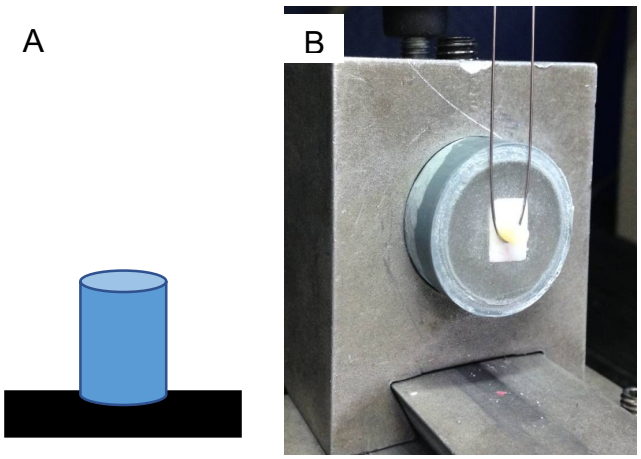
As amostras fraturadas foram analisadas em estereomicroscópio (Discovery V20, CarlZeiss, Jena, Thuringia, Alemanha) e MEV para determinação das características de fratura. Foram selecionadas amostras representativas de cada grupo.

4.1.6 Ensaio de resistência de união

Todos os retângulos de zircônia obtidos para o teste de resistência de união foram incluídos com resina acrílica autopolimerizável em um cano de pvc, para as amostras fossem presas no dispositivo do teste. Os grupos infiltrados passaram por esse processo antes da inclusão em resina e foram condicionados com ácido fluorídrico 2% (Fórmula & Ação farmácia, São Paulo, Brasil) por 10 segundos, foram lavados e secos com jato de ar. O silano (Monobond N, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foi ativamente aplicado em todos os grupos (infiltrados ou não) durante 20 segundos e permaneceu durante 5 minutos para secar. Uma matriz de silicone foi adaptada na superfície cerâmica com cera, esta matriz tinha 3 mm de diâmetro interno. O cimento resinoso (Variolink N, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foi

manipulado e inserido na matriz com o auxílio de uma seringa de injeção (Centrix, Nova DFL, Rio de Janeiro, Brasil). O cimento resinoso foi fotopolimerizado durante 1 minuto por 4 vezes. Os espécimes foram armazenados em estufa a 37°C durante 24 horas. Após este tempo, a matriz foi removida (Figura 8). Metade dos espécimes foram testados com o teste de cisalhamento com fio (0,7 mm) com velocidade de 0,5 mm/s e célula de carga de 50 KgF. A outra metade de cada grupo foi termociclada durante $6x10^3$ ciclos, com banhos de 5°C e 55°C, 30 segundos cada, e testados assim que retirados da ciclagem da mesma forma que os demais.

Figura 8 – Teste de Resistência de união (Cisalhamento)



Legenda: Esquema do espécime utilizado para teste de cisalhamento (A) e o espécime posicionado no dispositivo durante a realização do teste (B).
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Parte B - Energia interfacial para fratura de uma zircônia infiltrada por sílica e uma zircônia graduada por vidro

4.2.1 Preparação dos espécimes

Foram confeccionados hemi-discos de zircônia com 11 mm de diâmetro final e 5 mm de espessura final, confeccionados 20% maiores para compensar a contração

de sinterização. Um entalhe elíptico (2 mm) foi feito no centro dos hemi-discos para servir como defeito inicial (Figura 9). Todo o processo foi realizado numa máquina de usinagem de precisão automática.

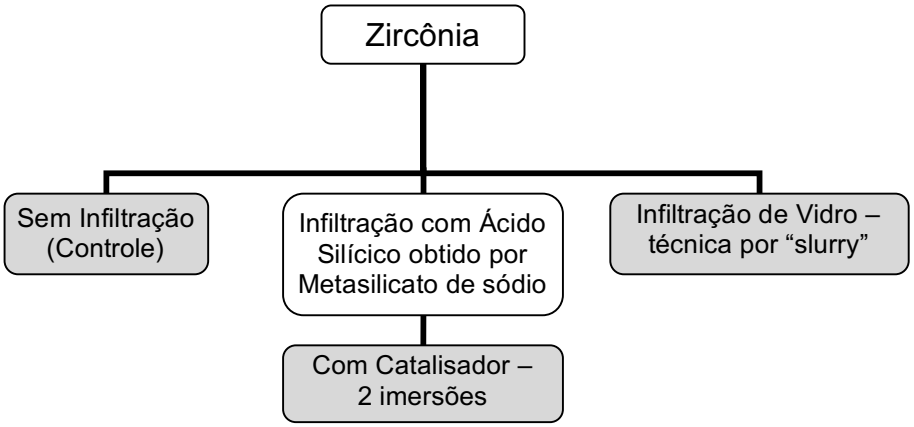
Figura 9 – Geometria do espécime Brazil-nut



Legenda: Vistas externa (esquerda) e interna (direita) dos hemi-discos do espécime Brazil-nut.
Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras foram randomizadas nos grupos demonstrados a seguir (Figura 10). A infiltração do grupo infiltrado por ácido silícico com catalisador e duas imersões foi realizada da mesma forma já descrita na parte A deste trabalho. Os grupos controle e infiltração sol-gel com ácido silícico foram sinterizados de acordo com as recomendações do fabricante.

Figura 10 – Esquema ilustrativo da distribuição dos grupos da parte B



Fonte: Elaborado pelo autor.

A infiltração por vidro pela técnica “slurry” seguiu o protocolo de Zhang e Kim (Zhang, Kim) e foi realizada no laboratório de Biomateriais e Biomimética da New York University. Os *Brazil nuts* de zircônia pré-sinterizada foram pré-aquecidos a 1400°C por 1 hora e resfriados. Após o resfriamento, uma suspensão de silicato de vidro SiO_2 (65,5 %), Al_2O_3 (11,7%), K_2O (10,0 %), Na_2O (7,3%), CaO (3,0 %) e Tb_4O_7 (1,9 %) foi pincelada sobre as superfícies internas (que formam a interface adesiva). A composição do vidro foi especialmente desenvolvida para que o vidro e a zircônia tivessem coeficiente de expansão térmica (CTE) semelhantes. Os *Brazil nuts* revestidos por vidro foram sinterizados a 1530°C por 2 horas.

Em seguida, cada grupo recebeu um tratamento de superfície específico.

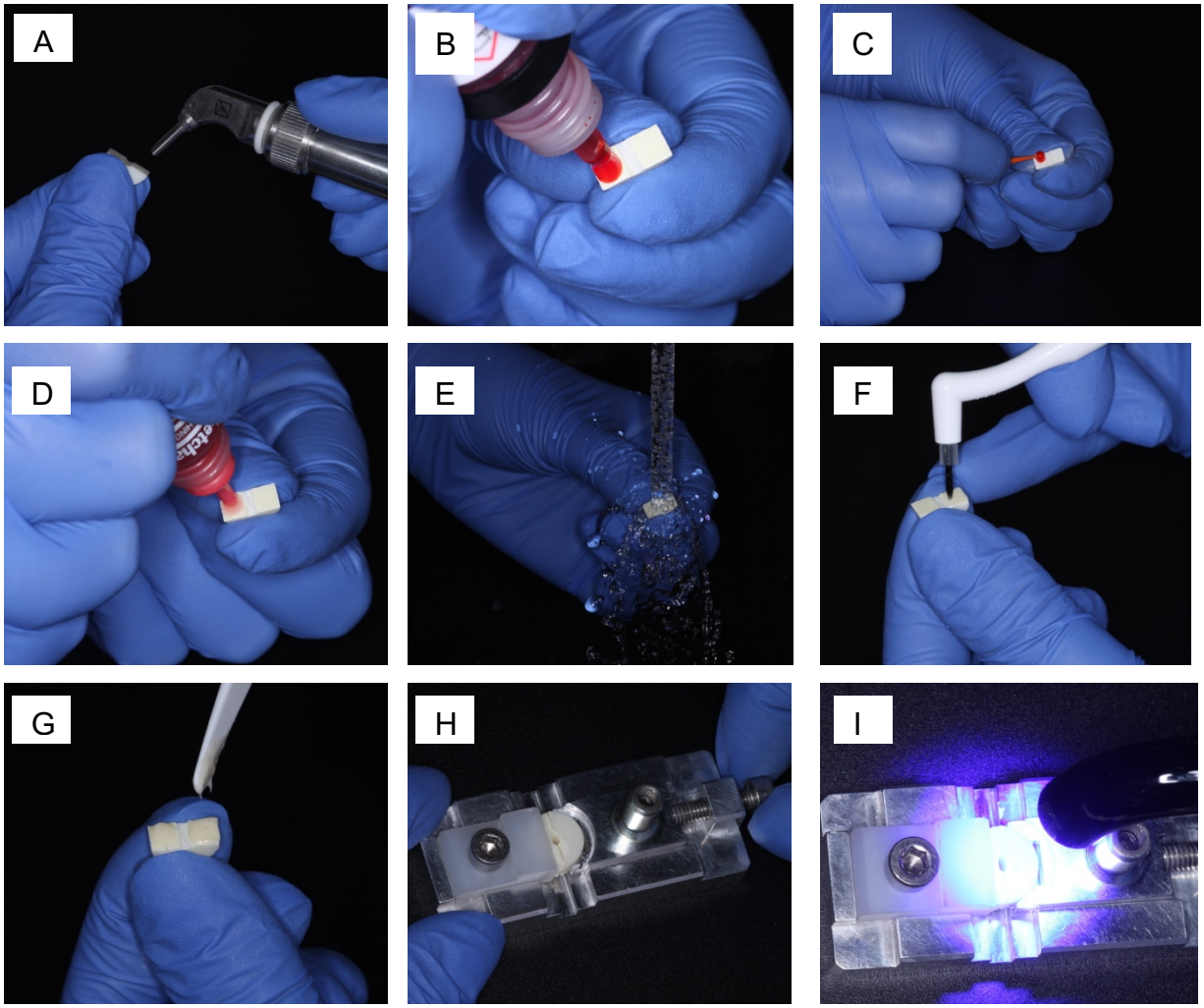
Controle: As amostras do grupo foram jateadas com óxido de alumínio 50 µm, a uma distância de 1 cm, 2 bar e 2 s/cm^2. Depois foi aplicado o K etchant (Kuraray, Tokyo, Japan) por 5 segundos para limpeza das superfícies de cimentação, as amostras foram lavadas e secas. Foi aplicado ativamente o Clearfil Ceramic Primer (Kuraray, Tokyo, Japan) e as amostras foram secas com jato de ar.

Infiltração Sol-gel: as superfícies dos hemi-discos foram condicionadas com ácido hidrofluorídrico 2% por 10 segundos, foram lavadas e secas. Em seguida foi aplicado o Clearfil Ceramic Primer ativamente e as amostras foram secas com jato de ar.

Infiltração de vidro: as superfícies dos espécimes foram condicionadas com ácido hidrofluorídrico 5% por 5 minutos, foram lavadas e secas. Em seguida, foi aplicado o Clearfil Ceramic Primer ativamente por 1 minuto e as amostras foram secas com jato de ar.

Após os tratamentos de superfície, todos os hemi-discos de zircônia de cada grupo foram cimentados com o cimento resinoso Panavia F 2.0 (Kuraray, Tokyo, Japan) (Figura 11). As amostras cimentadas foram armazenadas por 1 semana em uma estufa 37°C. Metade das amostras de cada grupo foi ensaiada após o armazenamento e a outra metade das amostras foi colocada na máquina de termociclgem por 4 x 10^4 ciclos, com banhos de 5°C e 55°C, 30 segundos cada. Estas amostras foram ensaiadas logo após o término da ciclagem térmica (aproximadamente 4 meses).

Figura 11 – Etapas realizadas durante a cimentação dos espécimes.



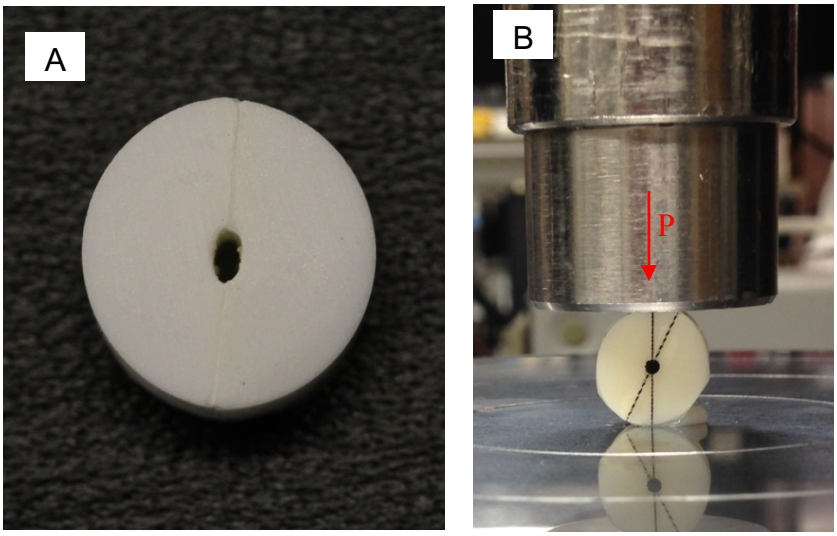
Legenda: (A) jateamento do espécime, (B) e (C) condicionamento dos espécimes com ácido fluorídrico, (D) limpeza com ácido K Etchant indicado pelo fabricante, (E) lavagem, (F) aplicação do silano, (G) colocação do cimento resinoso na superfície, (H) espécimes sendo colocados em posição de cimentação com auxílio do dispositivo de cimentação e (I) fotopolimerização do conjunto.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Teste para o cálculo da energia interfacial de fratura

Com um teste de compressão, a fratura interfacial foi conduzida em uma máquina de ensaios universal Instron (Instron 5566, Norwood, Massachussets, EUA), equipada com uma célula de carga de 10 kN. O teste foi realizado com velocidade de deslocamento de 0,03 mm/min, usando-se ângulos (Θ, inclinação da trinca em direção

a aplicação da carga) de 0°, 5°, 10°, 15° e 25°. Cinco espécimes de cada grupo foram utilizados por ângulo. A carga crítica para a fratura da interface (N) foi usada para o cálculo da taxa de liberação de energia, G.

Figura 12 – Espécime e Teste Brazil-nut



Legenda: Espécime Brazil nut (A) e espécime posicionado no momento do teste de compressão dos brazil-nuts (B). Sendo que P indica a carga para fratura, a linha pontilhada indica a interface de cimentação, a linha contínua é uma referência do ângulo reto com o plano horizontal.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando uma carga compressiva, P, é aplicada sobre o Brazil nut, a trinca é submetida a uma combinação de modo I de tração e modo II de cisalhamento. Os fatores de intensidade de tensão correspondentes aos modos I e II são:

$$\boldsymbol{K_I = f_I P a^{-1/2}}$$

$$\boldsymbol{K_{II} = \pm f_{II} P a^{-1/2}}$$

Em que os sinais positivo e negativo significam as duas pontas, respectivamente. Os fatores de calibração adimensionais, f_I e f_{II}, são funções do ângulo Θ, e do comprimento relativo da trinca, a/R.

A combinação dos modos I e II é caracterizada pelo ângulo de fase de carregamento, Ψ, que é controlado pelo ângulo de compressão, Θ. O espécime está sob pura tração quando Θ≈0°, e puro cisalhamento quando Θ≈25°. O ângulo de fase de carregamento será calculado da seguinte forma:

$$\boldsymbol{\Psi = \tan^{-1}\left(\frac{K_I}{K_{II}}\right) = \pm \tan^{-1}\left(\frac{f_I}{f_{II}}\right)}$$

A condição crítica para o crescimento da trinca é dada pela taxa de liberação de energia, G, isto é, a energia que é liberada por unidade de área para que a interface se descole. Isso é dado por:

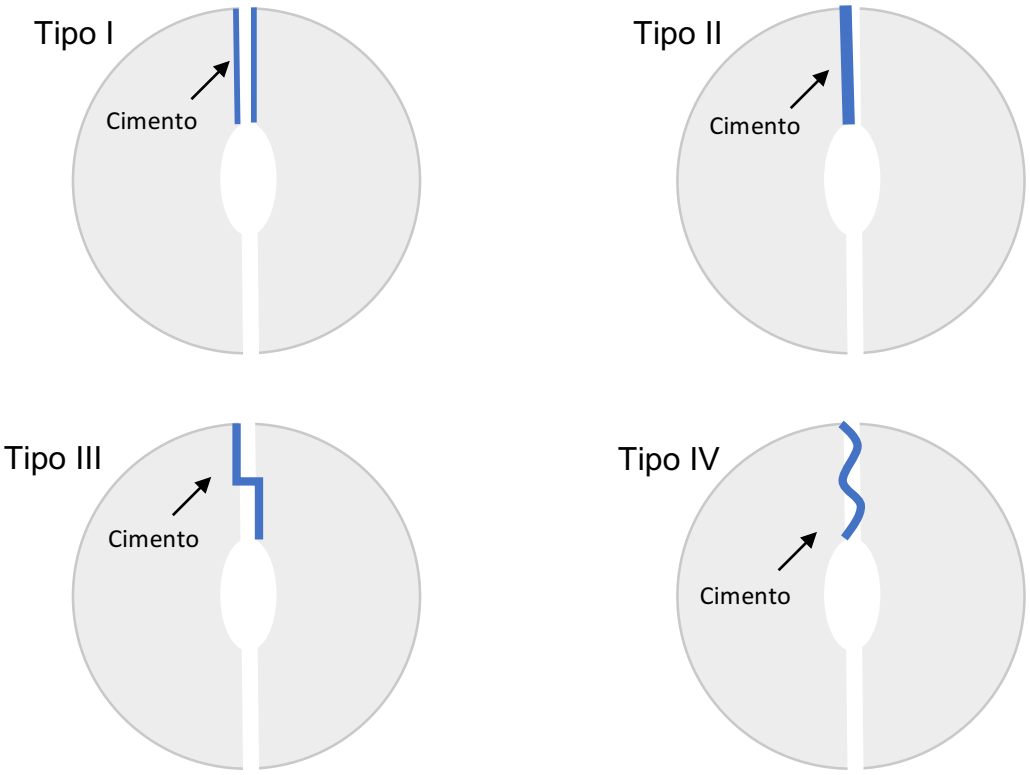
$$\boldsymbol{G = G_1 + G_2 = \frac{1}{\overline{E}_1}\left(K_I^2 + K_{II}^2\right) = \left(f_I^2 + f_{II}^2\right)\frac{P^2}{\overline{E}_1}}$$

Onde G_1 e G_2 são as taxas de liberação de energia dos modos I e II, respectivamente, e o $\overline{E}_1$ é o módulo de Young em estado de deformação plana.

Ao final dos ensaios todas as amostras foram observadas em microscópio de luz polarizada (Leica MZ-APO, Leica Microsystems Inc., Buffalo Grove, Illinois, EUA) e MEV (Zeiss EVO 50, Carl Zeiss Microscopy LLC, Thornwood, Nova Iorque, EUA) para caracterização das falhas.

As falhas foram caracterizadas e divididas dentro de quatro tipos: quando a trinca inicia e corre por dentro do cimento resinoso (tipo I), quando a trinca inicia em uma interface e corre entre essa interface e o cimento resinoso (tipo II), quando a trinca inicia em uma interface e corre para a outra interface, cruzando o cimento resinoso (tipo III) e quando a trinca inicia em uma das interfaces e depois corre pulando de uma interface para outra (tipo IV) (Figura 13).

Figura 13 – Esquema Ilustrativo dos tipos de falha dos Brazil nuts



Fonte: Elaborado pelo autor.

Difração de Raios-X – DRX (X'pertPowder, PANalytical, Holanda) usando o banco de dados do programa X'Pert HighScore (PANalytical) foi realizado em amostras representativas antes e depois do envelhecimento para visualização dos picos de cristalização da zircônia.

5 RESULTADOS

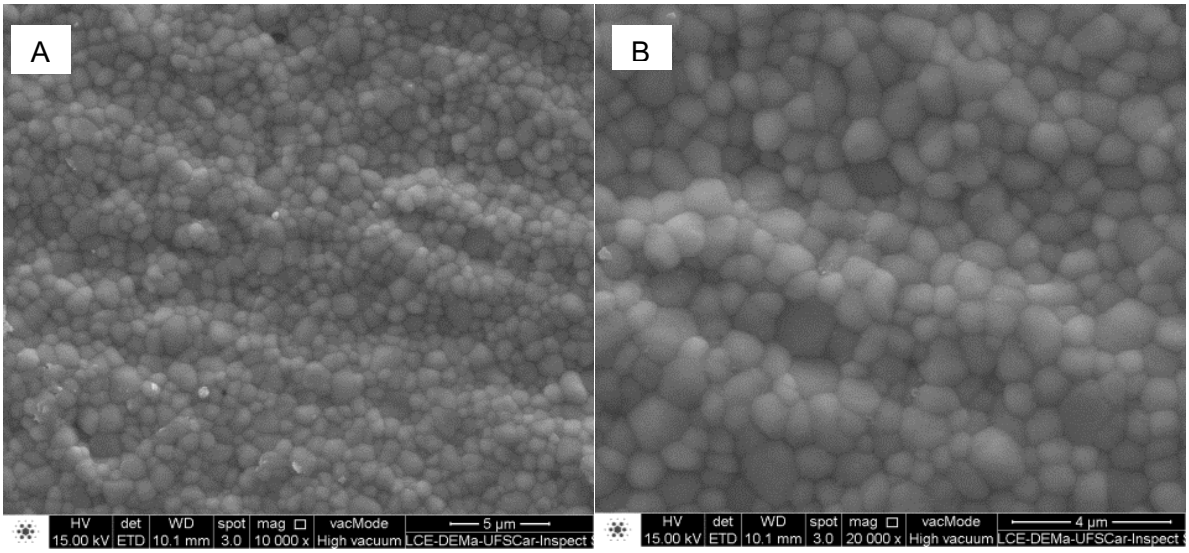
Na parte A deste estudo obtivemos os resultados de caracterização microestrutural, resistência à flexão biaxial e resistência de união. Na parte B, foram obtidos os resultados de energia interfacial para fratura.

O grupo infiltrado por sílica obtida por TEOS sem catalisador foi desconsiderado do estudo pois durante o processo de infiltração não houve a formação sol-gel, ou seja, a reação não foi completada. A infiltração só ocorreu quando o catalisador foi adicionado.

5.1 Caracterização Microestrutural

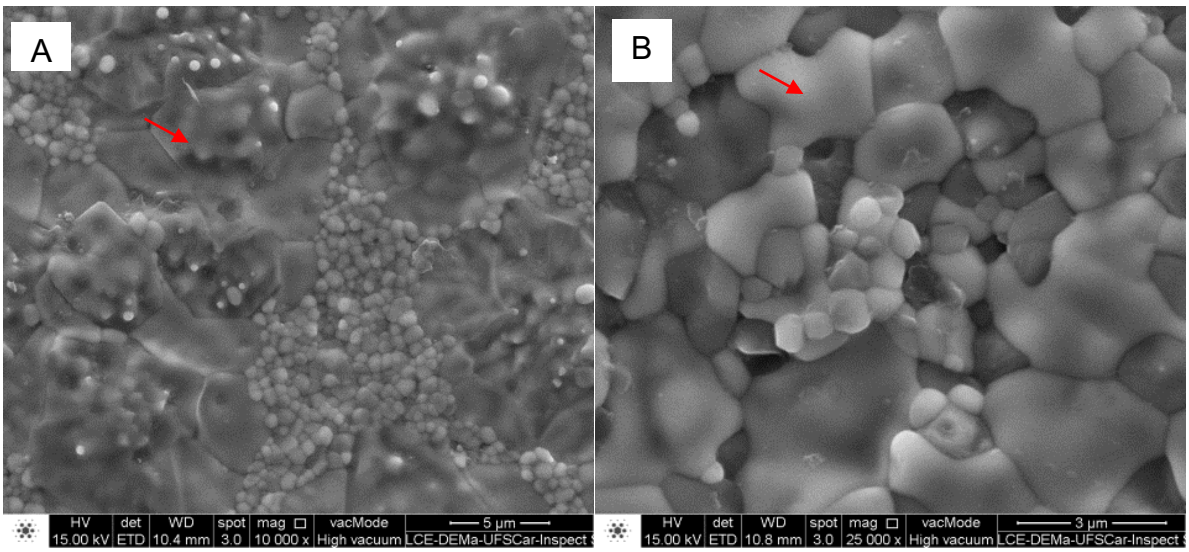
Espécimes representativos de cada grupo foram analisados em Microscópio Eletrônico de Varredura para visualização das características de superfície da zircônia convencional ou infiltrada. A figura 14 mostra os grãos de zircônia convencional em duas magnificações. Nas figuras 15, 16, 17 e 18 estão dispostas as micrografias das zircônias infiltradas por sílica obtida pelo metassilicato de sódio (com e sem catalisador e com uma, duas e três imersões), é possível observar o filme sílica entremeado aos grãos de zircônia.

Figura 14 – Micrografias das superfícies da zircônia controle



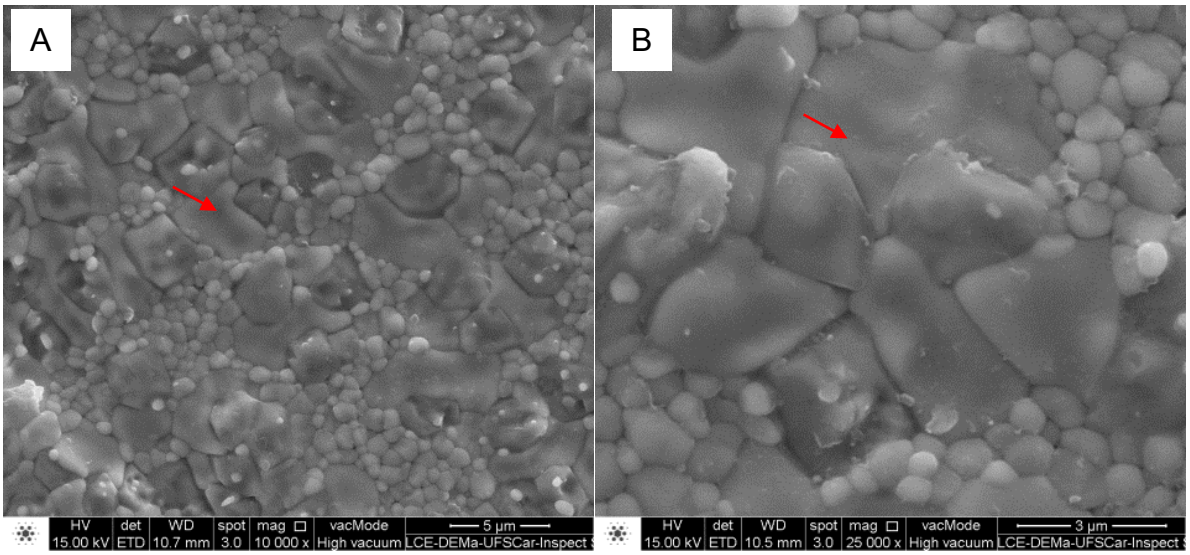
Legenda: Magnificações de 10000 x (A) e 25000x (B).
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 15 – Micrografias das superfícies da zircônia Infiltrada por sílica obtida através do metassilicato de sódio sem catalisador



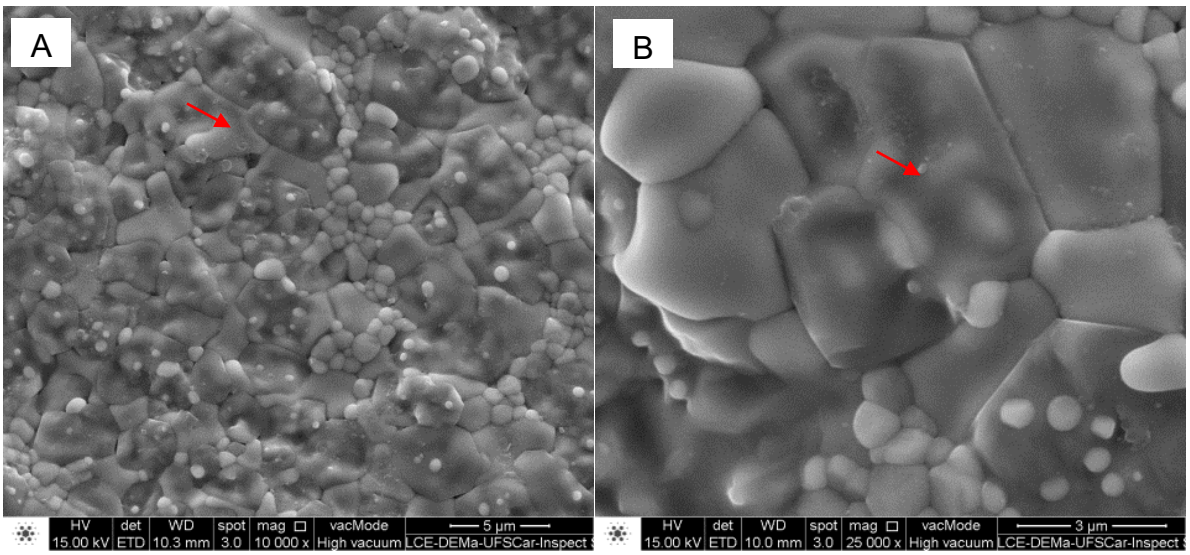
Legenda: Magnificações de 10000 x (A) e 25000x (B), as setas indicam a sílica presente na superfície.
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 16 – Micrografias das superfícies da zircônia Infiltrada por sílica obtida através do metassilicato de sódio com catalisador e uma imersão



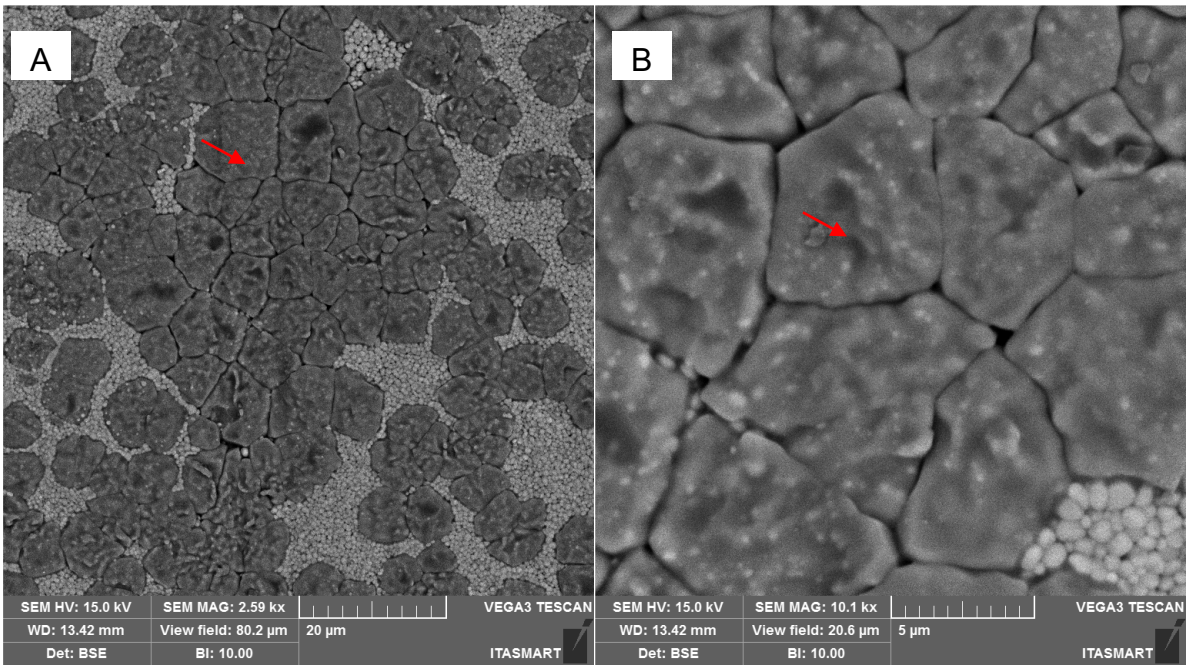
Legenda: Magnificações de 10000 x (A) e 25000x (B), as setas indicam a sílica presente na superfície.
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 17 – Micrografias das superfícies da zircônia Infiltrada por sílica obtida através do metassilicato de sódio com catalisador e duas imersões



Legenda: Magnificações de 10000 x (A) e 25000x (B), as setas indicam a sílica presente na superfície.
Fonte: Elaborado pelo autor

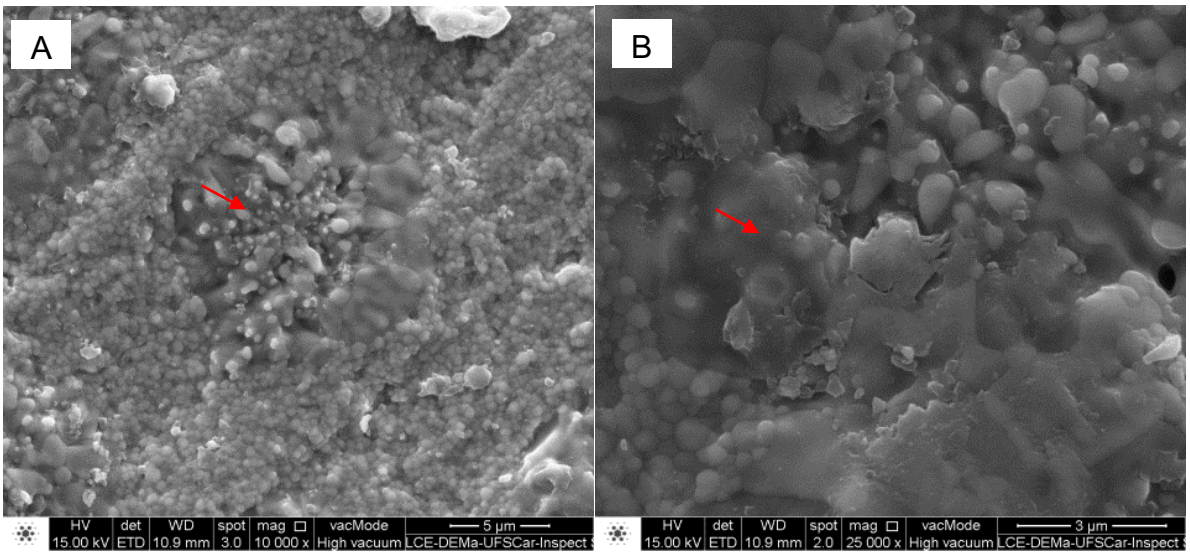
Figura 18 – Micrografias das superfícies da zircônia infiltrada por sílica obtida através do metassilicato de sódio com catalisador e três imersões



Legenda: Magnificações de 10000 x (A) e 25000x (B), as setas indicam a sílica presente na superfície.
Fonte: Elaborado pelo autor

Na figura 19 encontram-se as micrografias da zircônia infiltrada por sílica obtida através do TEOS com catalisador. Pode-se observar que essa infiltração tem um aspecto menos homogêneo, em que a sílica aparece aglomerada em alguns pontos e não uniforme.

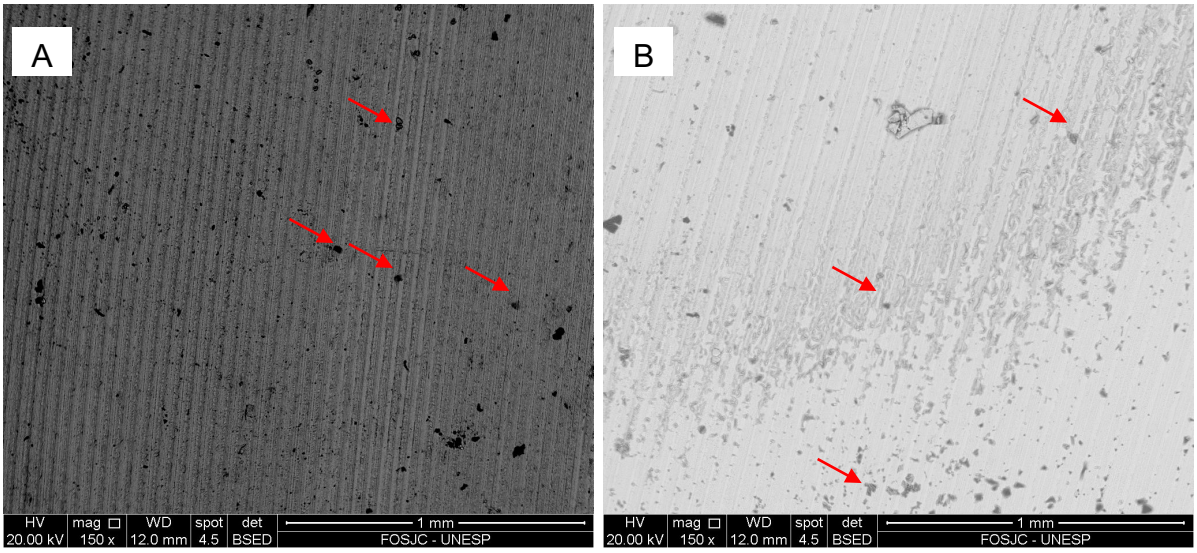
Figura 19 – Micrografias das superfícies da zircônia Infiltrada por sílica obtida através do TEOS



Legenda: Magnificação de 10000 x (A) e 25000x (B), as setas indicam a sílica presente na superfície.
Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 20 mostra imagens de uma zircônia controle comparada à uma imagem da zircônia infiltrada por sílica (obtida pelo metassilicato, sem catalisador) usando elétrons retroespalhados. Assim, é possível identificar a grande presença de defeitos superficiais na zircônia sem infiltração, enquanto na zircônia infiltrada os defeitos aparecem preenchidos por sílica.

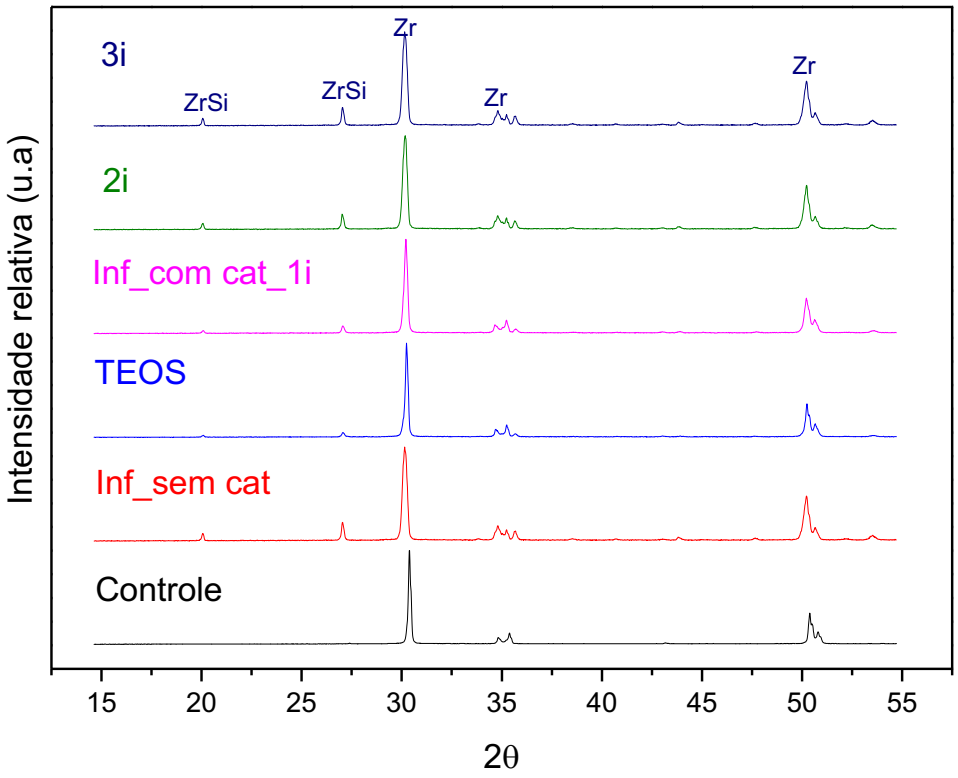
Figura 20 – Micrografias das superfícies da zircônia controle e infiltrada



Legenda: Zircônia controle (A) e infiltrada (B), ambas com magnificação de 150x. As setas indicam os defeitos na imagem A e o filme de sílica na imagem B.
Fonte: Elaborado pelo autor, porém já publicada em Campos et al. (2016).

Os espectros de DRX estão apresentados a seguir (Figura 21), foram encontrados picos de zircônia tetragonal e/ou cúbica em todos os grupos. Em todas as amostras infiltradas é possível observar a formação de picos de silicato de zircônio ($ZrSiO_4$), uma reação de interação da sílica com a zircônia. Quanto maior a formação de silicato de zircônia, maior a transformação de fase tetragonal em fase cúbica. Em seguida, encontra-se a Tabela 1 com a quantificação de Rietveld de cada fase observada no DRX. O grupo infiltrado com TEOS mostrou a menor quantidade de $ZrSiO_4$. Nos grupos infiltrados por mais de uma vez, quando a infiltração foi realizada por duas vezes houve uma maior quantidade de $ZrSiO_4$, porém quando a infiltração foi realizada por três vezes a quantidade de $ZrSiO_4$ foi menor.

Figura 21 – Espectro de DRX



Legenda: Zr = zircônia tetragonal e ZrSi = silicato de zircônio.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1 – Quantificação de Rietveld dos picos cristalinos encontrados no DRX

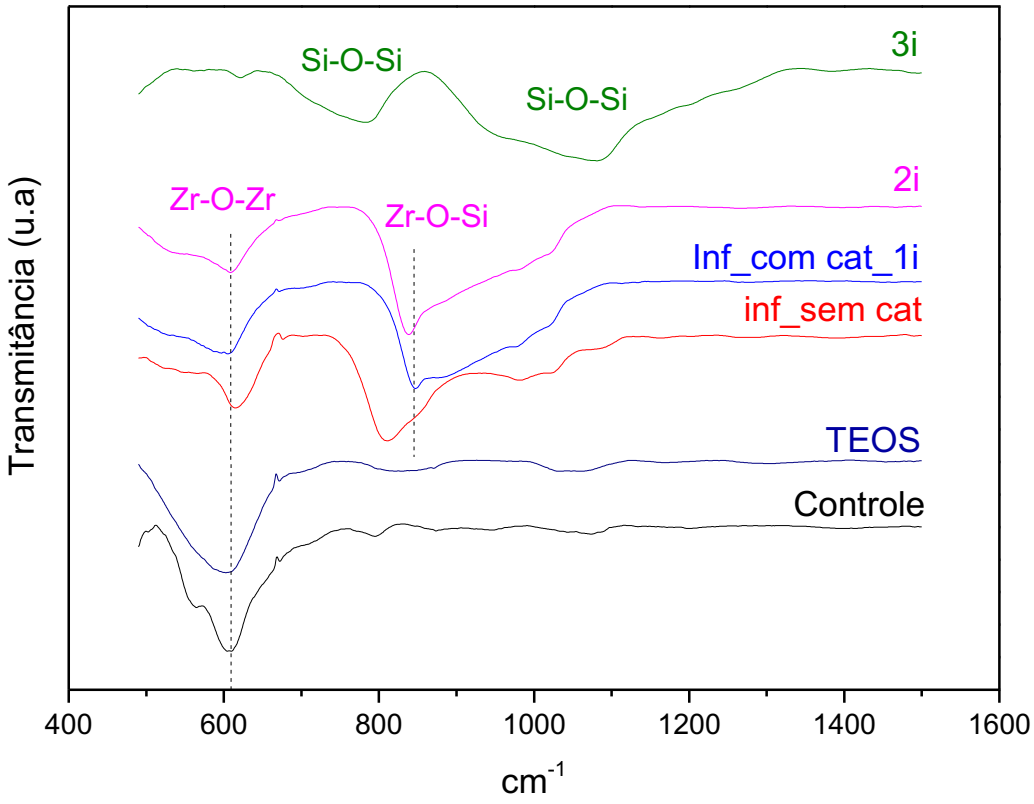
Grupo	Tetragonal (m/m%)	Cúbica (m/m%)	$ZrSiO_4$ (m/m%)
Controle	84	16	-
Inf_sem cat	48	28	24
Inf_com cat_1i	44	41	14
Inf_com cat_2i	27	40	32
Inf_com cat_3i	47	24	27
TEOS	77	17,5	5

Legenda: $ZrSiO_4$ = silicato de zircônio.
Fonte: Elaborado pelo autor.

A seguir encontra-se o espectro de FT-IR realizado para complementar os

resultados encontrados nos espectros de DRX (Figura 22). Assim, foi possível observar a formação de sílica vítrea na superfície do grupo infiltrado por três vezes, e ainda confirmar a formação do silicato de zircônio nos outros grupos infiltrados com metassilicato de sódio. No grupo infiltrado por TEOS, a quantidade de silicato de zircônio formado foi muito pequena para que a ligação fosse interpretada no espectro.

Figura 22 – Espectro de FT-IR



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Resistência à flexão biaxial

Os valores de resistência à flexão biaxial em MPa foram analisados descritivamente (Tabela 2) e quanto à normalidade. Sendo considerados então

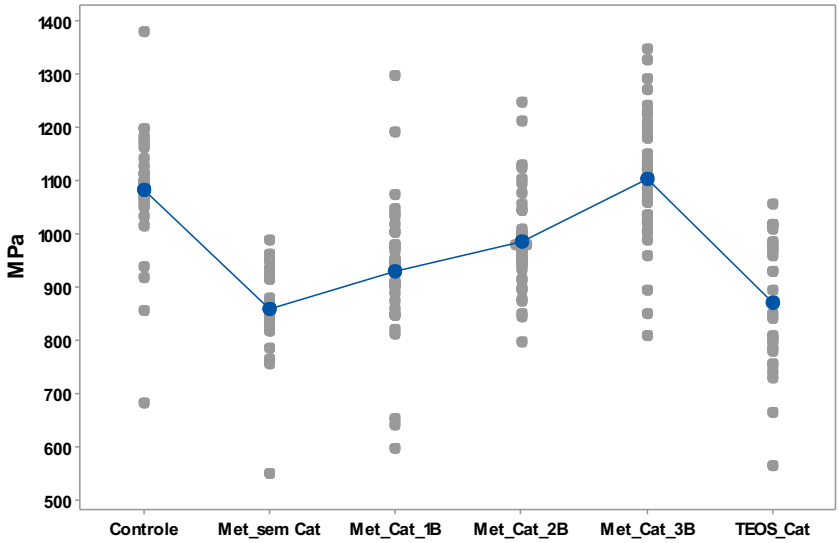
normais, foram analisados com ANOVA 1-fator e Teste de Tukey (95%) para comparação. O p-valor no Teste ANOVA foi de p=0,000 (p<0,005), portanto foram encontradas diferenças estatisticamente significantes. Ao realizar o Teste de Tukey (Tabela 3) foi possível observar as diferenças entre os grupos, somente o grupo infiltrado com catalisador e com três imersões foi estatisticamente semelhante ao grupo controle.

Tabela 2 – Análise descritiva dos valores de resistência à flexão biaxial

Grupos	n	Média (MPa)	Desvio-padrão	IC (95%)
Controle	28	1082,1	125,5	1039,7; 1124,5
Inf_sem Cat	28	859,7	90,9	817,3; 902,1
Inf_Cat_1i	42	929,9	123,0	895,3; 964,5
Inf_Cat_2i	42	985,2	91,9	950,6; 1019,9
Inf_Cat_3i	35	1104,4	126,0	1066,4; 1142,3
TEOS	30	871,7	120,8	830,8; 912,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 – Gráfico representativo dos valores de resistência de cada espécime e as médias dos grupos



Fonte: Elaborado pelo autor.

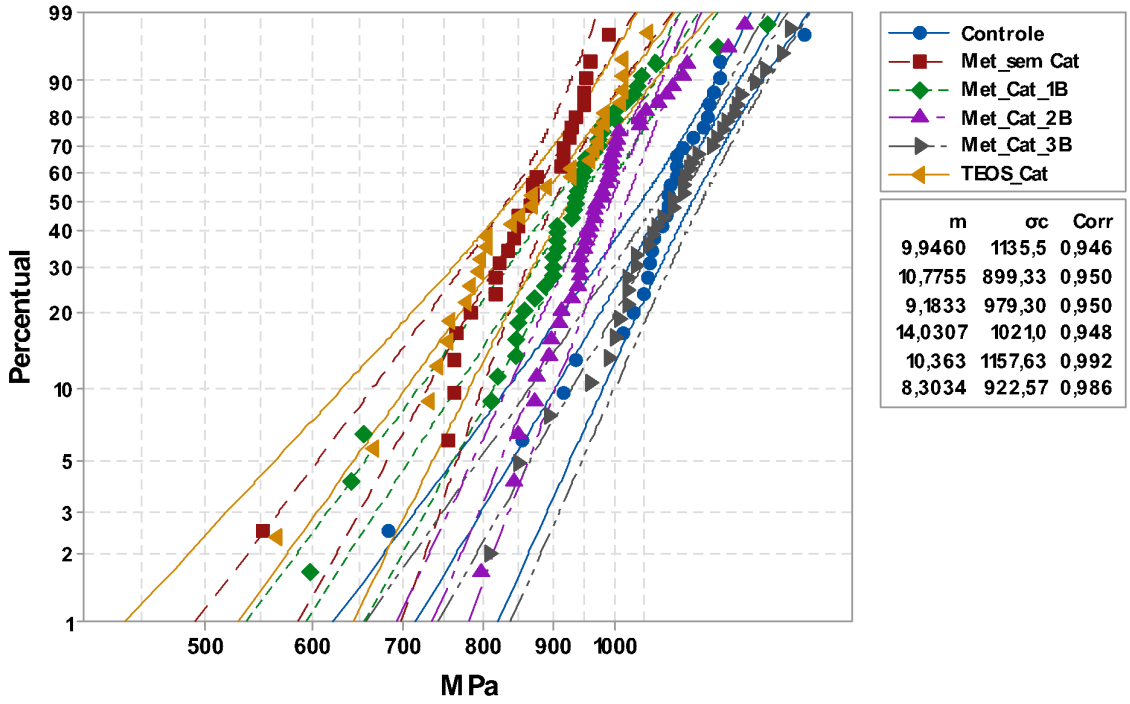
Tabela 3 – Teste de Tukey comparando os grupos estudados

Grupos	Média (MPa)	Grupamento (Tukey 95%)		
Inf_Cat_3i	1104,4	A		
Controle	1082,1	A		
Inf _Cat_2i	985,2		B	
Inf_Cat_1i	929,9		B	C
TEOS	871,7			C
Inf sem Cat	859,7			C

Legenda: Letras diferentes indicam as diferenças estatísticas.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados de resistência também foram analisados quanto à sua homogeinidade estrutural, utilizando a Análise de Weibull pelo método dos minímos quadrados. Os valores do módulo de Weibull (m) e de resistência característica (σ_c), que é a resistência que em 63,2% das amostras irão fraturar, estão apresentados na Figura 24. A Tabela 4 mostra os valores dos módulos e da resistência característica e seus respectivos intervalos de confiança (95%).

Figura 24 – Gráfico da Análise de Weibull



Legenda: Nas caixas de legenda no gráfico estão indicados as respectivas cores de cada grupo e os valores do módulo de Weibull (m), resistência característica (σ_c) e o índice de correlação da reta (Corr).
Fonte: Elaborado pelo autor.

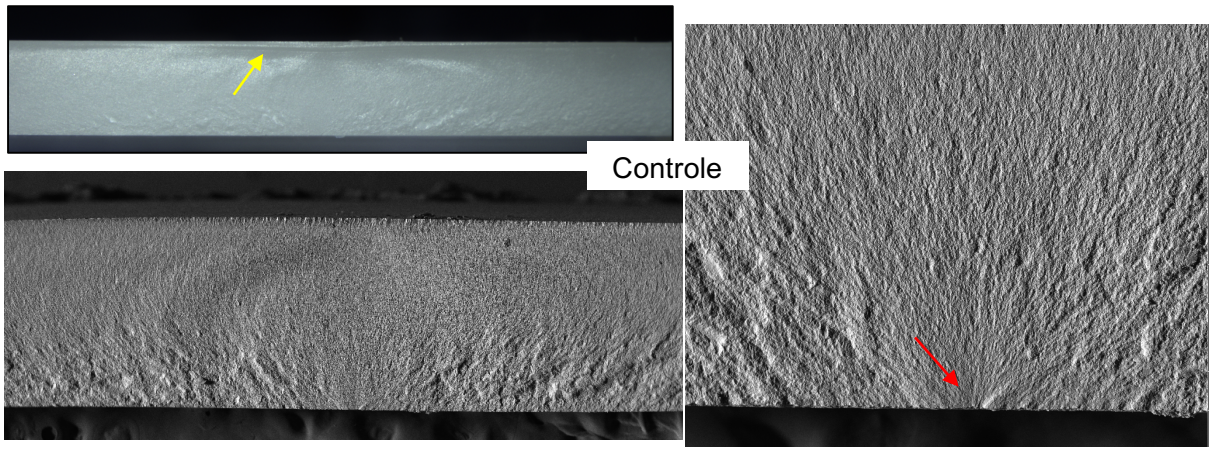
Tabela 4 – Valores dos módulos de Weibull, resistências características e respectivos intervalos de confiança

Grupos	m Weibull	IC do módulo (95%)	σ_c	IC da σ_c (95%)
Controle	9,94	7,62 – 12,98	1135,58	1091,83 - 1181,09
Met sem Cat	10,77	7,29 - 15,91	899,33	867,31 - 932,53
Met_Cat_1i	9,18	7,86 - 10,72	979,29	945,42 -1014,38
Met_Cat_2i	14,03	12,32 - 15,97	1021,05	997,08 - 1045,59
Met_Cat_3i	10,36	8,15 - 13,17	1157,63	1119,10 - 1197,48
TEOS_Cat	8,30	6,04 - 11,40	922,57	881,69 - 965,34

Fonte: Elaborado pelo autor.

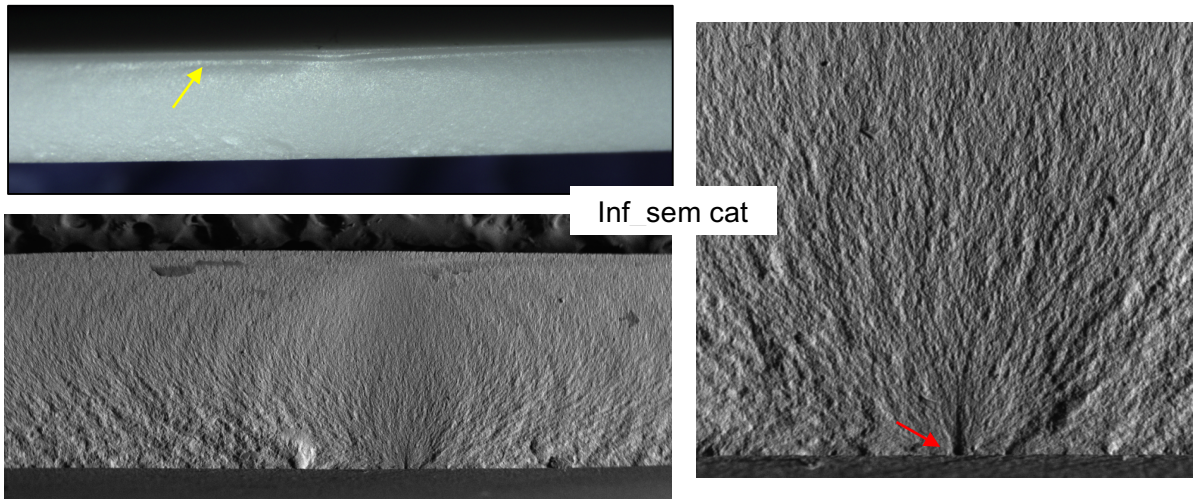
Foi realizada a análise fractográfica dos espécimes fraturados, as imagens encontram-se nas figuras 25, 26, 27, 28, 29 e 30. As características de fratura foram semelhantes em todos grupos, com defeitos originadores de fratura superficiais na área de tração no centro dos discos. Foram realizadas imagens representativas de todos os grupos, no espécime do grupo infiltrado a partir de TEOS foi possível observar uma trinca que cresceu a partir do defeito originador da fratura; no grupo infiltrado sem catalisador foi possível observar que o defeito iniciador da fratura foi um poro; nos demais espécimes, os defeitos estavam na superfície provavelmente gerados pelo polimento superficial ou defeitos inerentes do material.

Figura 25 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo Controle



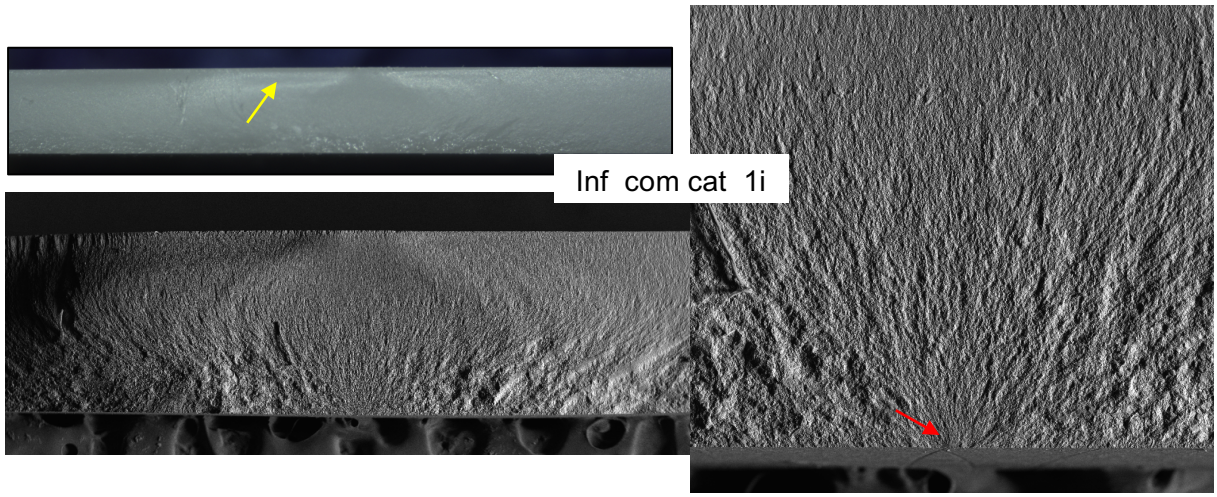
Legenda: Microscopias (estereomicroscópio e MEV) das superfícies de fratura da zircônia, a parte inferior das imagens são as superfícies de tração, as partes superiores são as superfícies de compressão. Setas amarelas indicam as curvas de compressão e as setas vermelhas indicam as prováveis origens das fraturas. As imagens de estereomicroscópio estão com 15x de magnificação, as imagens de MEV da esquerda estão em 70x e as imagens da direita estão em 300x de magnificação.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por metassilicato de sódio sem catalisador



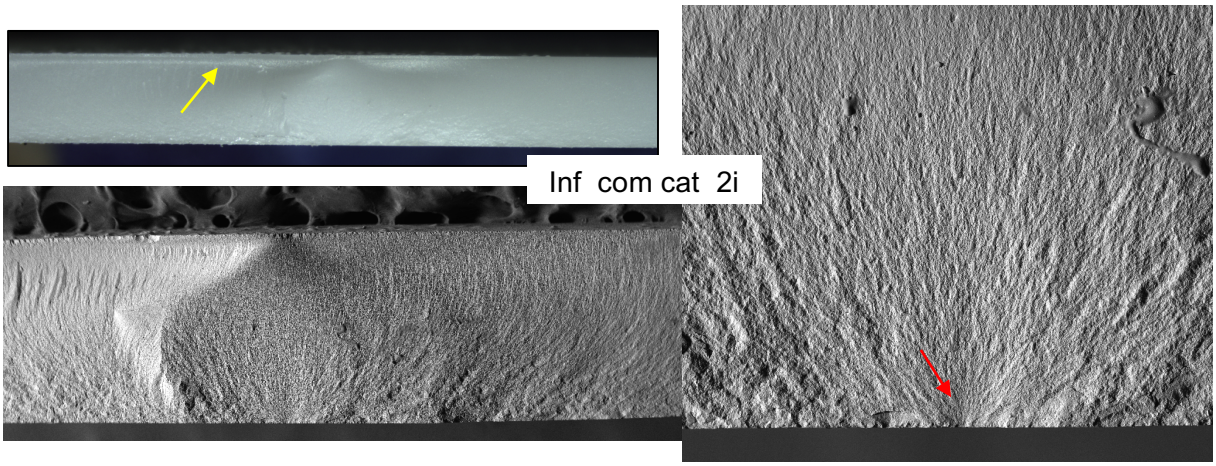
Legenda: Microscopias (estereomicroscópio e MEV) das superfícies de fratura da zircônia, a parte inferior das imagens são as superfícies de tração, as partes superiores são as superfícies de compressão. Setas amarelas indicam as curvas de compressão e as setas vermelhas indicam as prováveis origens das fraturas. As imagens de estereomicroscópio estão com 15x de magnificação, as imagens de MEV da esquerda estão em 70x e as imagens da direita estão em 300x de magnificação.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por metassilicato de sódio com catalisador e uma imersão



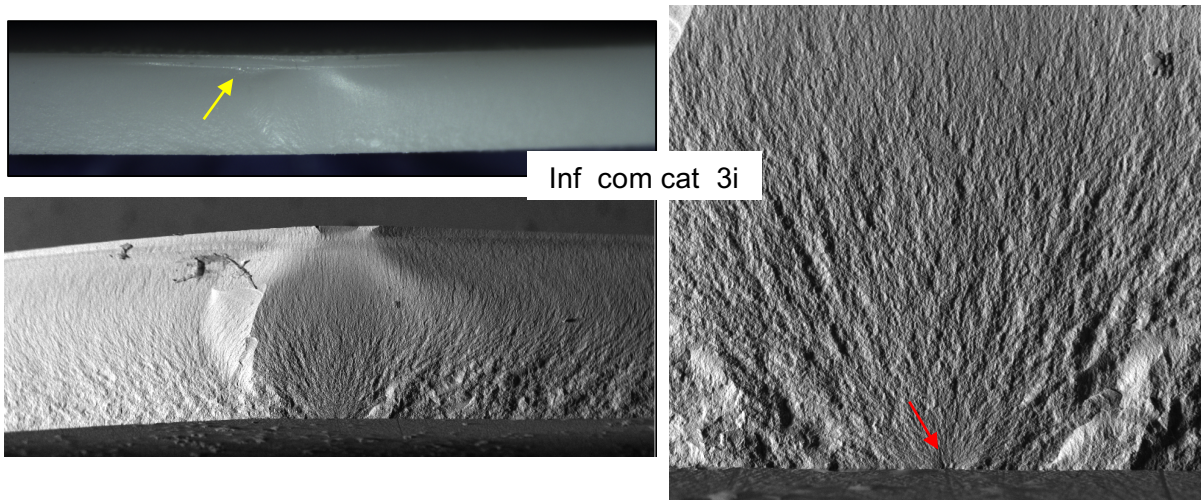
Legenda: Microscopias (estereomicroscópio e MEV) das superfícies de fratura da zircônia, a parte inferior das imagens são as superfícies de tração, as partes superiores são as superfícies de compressão. Setas amarelas indicam as curvas de compressão e as setas vermelhas indicam as prováveis origens das fraturas. As imagens de estereomicroscópio estão com 15x de magnificação, as imagens de MEV da esquerda estão em 70x e as imagens da direita estão em 300x de magnificação.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por metassilicato de sódio com catalisador e duas imersões



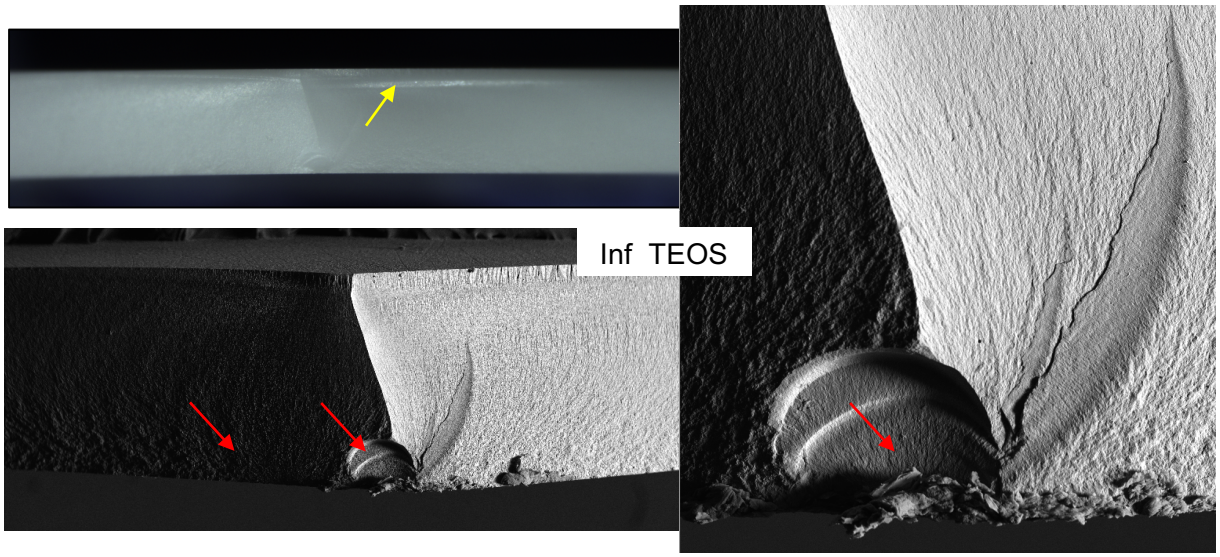
Legenda: Microscopias (estereomicroscópio e MEV) das superfícies de fratura da zircônia, a parte inferior das imagens são as superfícies de tração, as partes superiores são as superfícies de compressão. Setas amarelas indicam as curvas de compressão e as setas vermelhas indicam as prováveis origens das fraturas. As imagens de estereomicroscópio estão com 15x de magnificação, as imagens de MEV da esquerda estão em 70x e as imagens da direita estão em 300x de magnificação.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por metassilicato de sódio com catalisador e três imersões



Legenda: Microscopias (estereomicroscópio e MEV) das superfícies de fratura da zircônia, a parte inferior das imagens são as superfícies de tração, as partes superiores são as superfícies de compressão. Setas amarelas indicam as curvas de compressão e as setas vermelhas indicam as prováveis origens das fraturas. As imagens de estereomicroscópio estão com 15x de magnificação, as imagens de MEV da esquerda estão em 70x e as imagens da direita estão em 300x de magnificação.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 – Micrografias das superfícies de fratura dos espécimes (discos) do grupo infiltrado por TEOS com catalisador

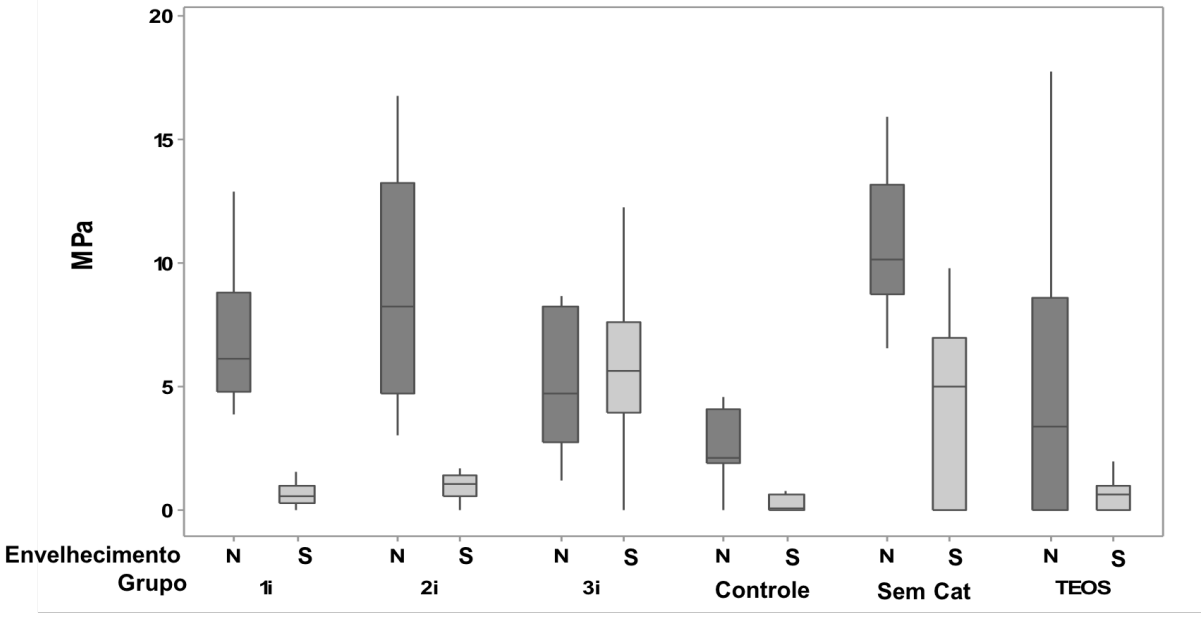


Legenda: Microscopias (estereomicroscópio e MEV) das superfícies de fratura da zircônia, a parte inferior das imagens são as superfícies de tração, as partes superiores são as superfícies de compressão. Setas amarelas indicam as curvas de compressão e as setas vermelhas indicam as prováveis origens das fraturas. As imagens de estereomicroscópio estão com 15x de magnificação, as imagens de MEV da esquerda estão em 70x e as imagens da direita estão em 300x de magnificação.
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Resistência de união

Os dados de resistência de união (MPa) foram analisados descritivamente e através da Figura 31 foi possível observar que os valores de todos os grupos foram visualmente diferentes antes e depois do envelhecimento, exceto para o grupo infiltrado com três imersões. Foi realizado o teste t em cada grupo, considerando antes e depois do envelhecimento, e foi confirmada diferença estatística ($p<0,005$).

Figura 31 – Boxplot dos resultados de resistência de união



Legenda: As letras N e S indicam não e sim para a variável envelhecimento, respectivamente.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, foi realizada a análise ANOVA 1-fator (95%) para o grupo não envelhecido (Tabela 5) e para o grupo envelhecido (Tabela 6). O teste de Tukey também foi realizado em cada grupo para identificar as diferenças estatísticas ($p<0,005$). Todas as superfícies de fratura foram observadas e todas as falhas encontradas foram adesivas.

Tabela 5 – Análise dos dados de resistência de união antes do envelhecimento

Grupos	Média (MPa)	Desvio-padrão	Tukey (95%)
Controle	2,72	2,03	D
Met_sem Cat	11,39	5,31	A
Met_Cat_1i	6,78	2,52	B C
Met_Cat_2i	9,10	4,33	A B
Met_Cat_3i	4,83	3,01	C D
TEOS_Cat	4,88	5,74	C D

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Análise dos dados de resistência de união após o envelhecimento

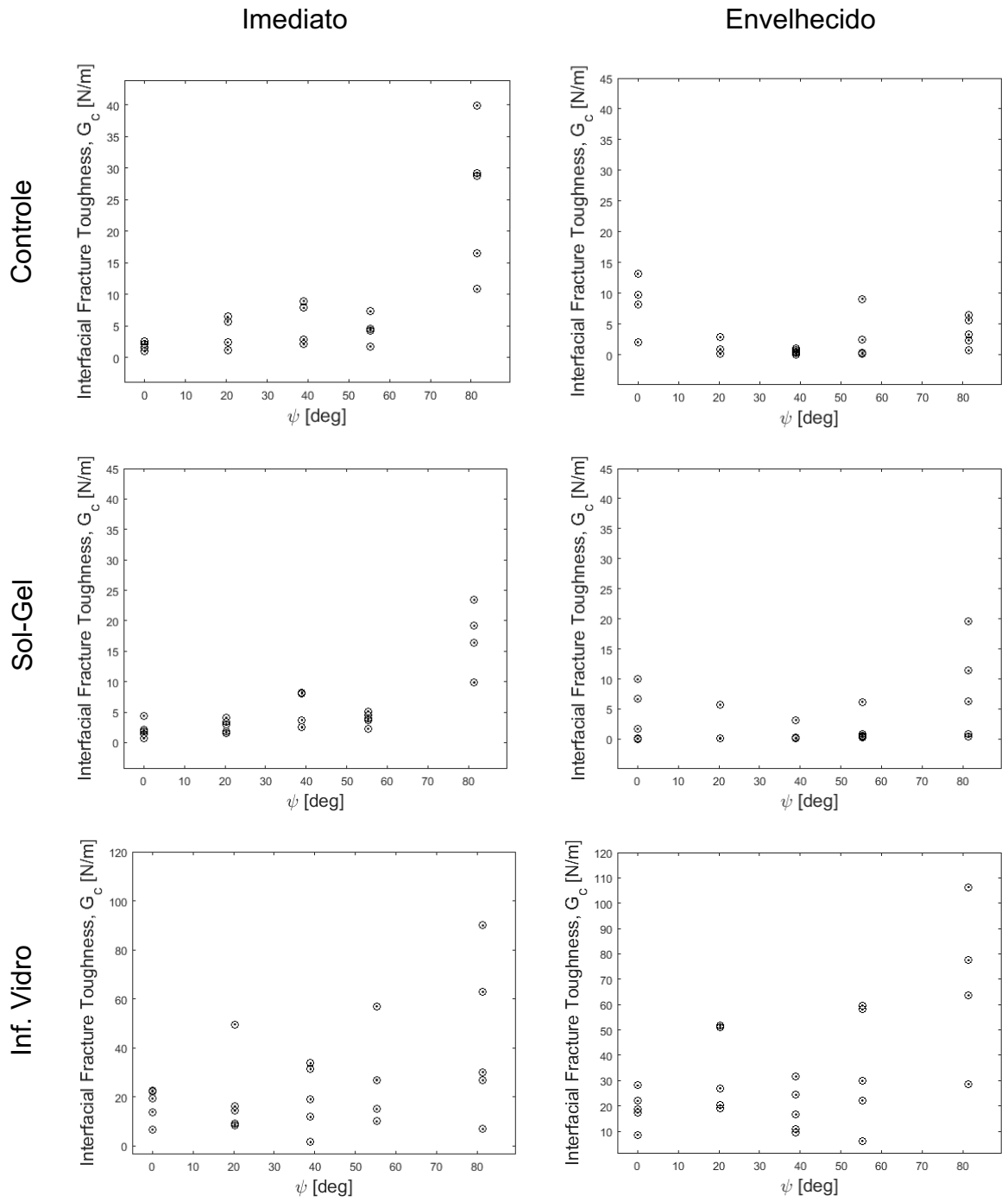
Grupos	Média (MPa)	Desvio-padrão	Tukey (95%)		
Controle	0,31	0,53			C
Met_sem Cat	3,91	3,79		B	
Met_Cat_1i	0,65	0,52			C
Met_Cat_2i	0,90	0,54			C
Met_Cat_3i	5,70	2,50	A		
TEOS_Cat	0,62	0,68			C

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 Energia interfacial para fratura

O objetivo do experimento foi avaliar a tenacidade da união adesiva entre a zircônia/cimento resinoso do ponto de vista da mecânica da fratura linear elástica. Os dados de fratura foram aplicados às fórmulas citadas anteriormente e foi calculada a tenacidade à fratura interfacial (G_c) no software Matlab (MathWorks, Boston, EUA) (Figura 32).

Figura 32 – Gráficos de tenacidade à fratura interfacial (G_c) pelo ângulo de fase de carregamento (Ψ)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de tenacidade à fratura foram submetidos ao teste de normalidade e não passaram, a estatística descritiva está mostrada na Tabela 7.

Tabela 7– Estatística descritiva dos dados de tenacidade à fratura interfacial (G_c = N/m)

Grupos		Média	Mediana	Desvio-padrão
Imediato	**Controle**	8,430	4,582	10,45
	Sol-Gel	5,903	3,695	5,85
	Infiltrado por vidro	25,247	19,290	20,49
Envelhecido	**Controle**	3,197	1,526	3,81
	Sol-Gel	3,130	0,524	4,87
	Infiltrado por vidro	33,724	25,680	24,79

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto foi realizada a análise estatística de Kruskal Wallis para comparar os tratamentos de superfície (controle, sol-gel e Infiltração de vidro). Os grupos foram diferentes estatisticamente (p=0.000), em ambas as situações, envelhecido ou não, a infiltração de vidro mostrou comportamento superior aos outros dois grupos, e esses dois grupos - controle e sol gel - são semelhantes entre si (Teste de Dunn 5%) (Tabela 8). Quando o envelhecimento foi comparado, os grupos sol-gel e infiltrado por vidro não mostraram diferenças estatísticas (Teste t, p> 0.05). O grupo controle mostrou enorme diferença nos valores de desvio-padrão antes e depois do envelhecimento, por isso foi aplicado o teste Mann-Whitney que mostrou diferença estatística significante (p=0.009) (Tabela 9).

Tabela 8 – Análise comparativa pelo teste de Dunn 5%

Grupos		Média (Rank)
Imediato	**Controle**	29,435 A
	Sol-Gel	26,600 A
	Infiltrado por vidro	54,360 B
Envelhecido	**Controle**	26,341 a
	Sol-Gel	22,104 a
	Infiltrado por vidro	57,292 b

Legenda: Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significantes.
Fonte: Elaborado pelo autor.

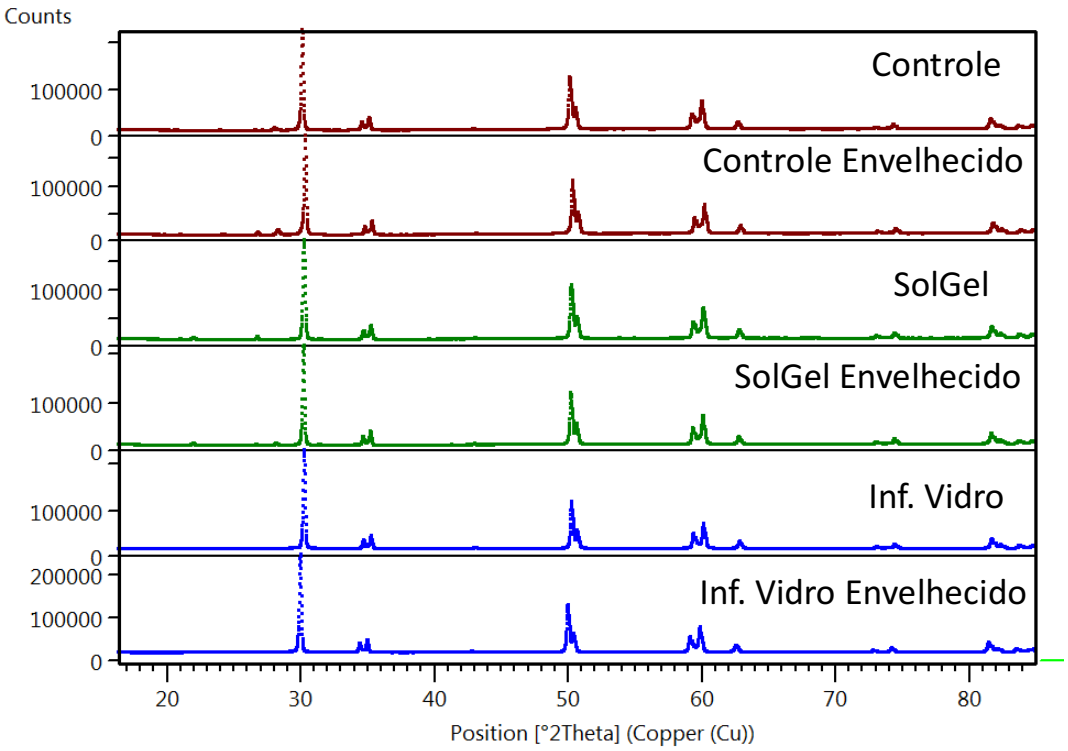
Tabela 9 – Análise comparativa pelo teste de Mann Whitney no grupo controle e Teste t nos grupos sol-gel e infiltrado por vidro.

	Controle	Sol-Gel	Infiltrado por Vidro
Imediato	4,5 A	5,9 A	25,2 A
Envelhecido	1,5 B	3,1 A	33,7 A

Legenda: Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significantes nas colunas, cores semelhantes das letras indicam as comparações realizadas.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos abaixo mostram os espectros de DRX das amostras com a tabela de quantificação da fase monoclínica de cada grupo (Figura 33 e Tabela 10). Ambas as infiltrações, sol-gel e infiltração por vidro, preveniram a transformação de fase tetragonal para monoclínica.

Figura 33 – DRX dos Brazil nuts



Legenda: Espectros de DRX dos Brazil nuts de cada grupo.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10 – Quantificação do percentual de fase monoclínica dos Brazil-nuts

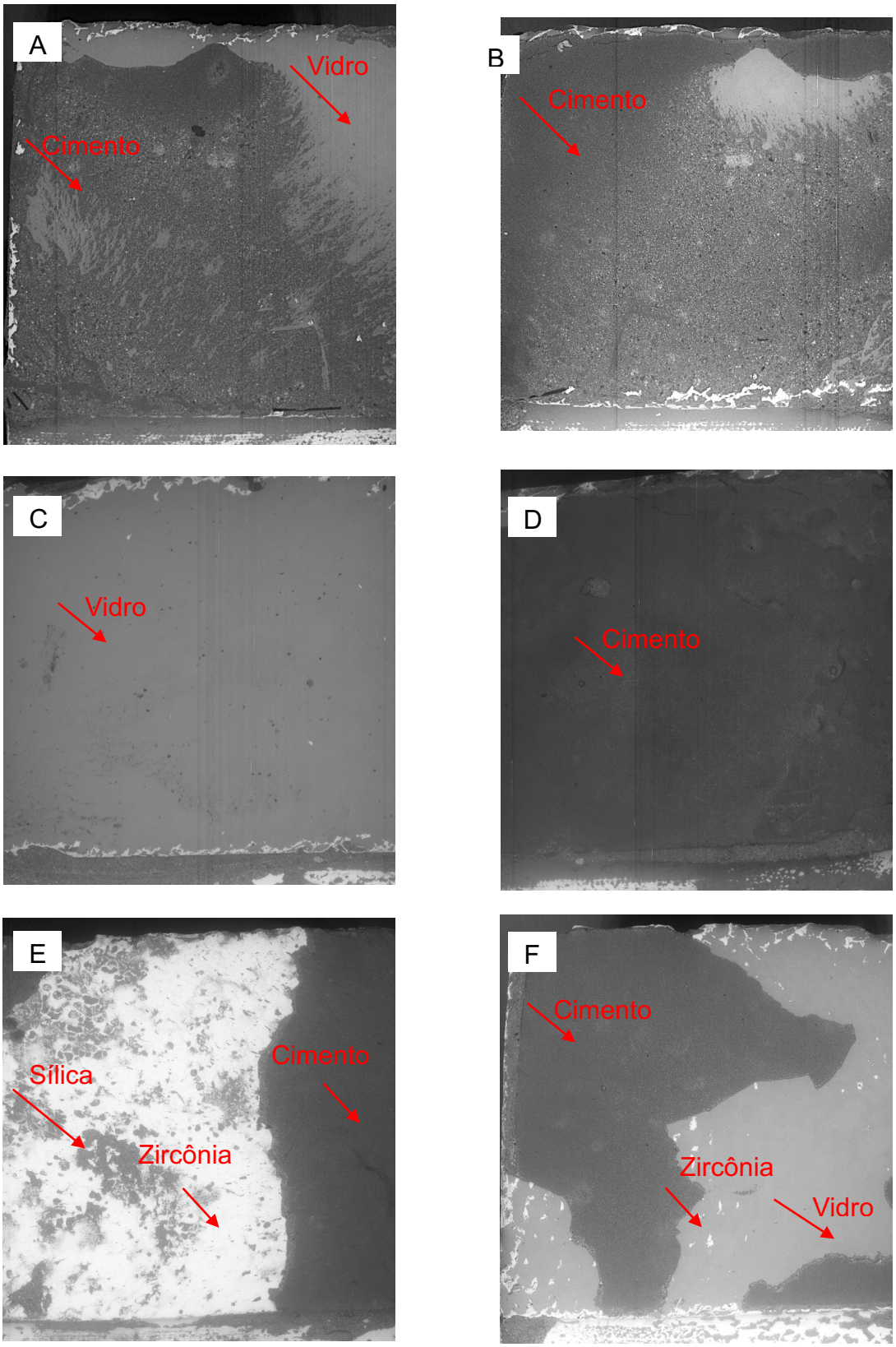
Grupo	Fase Monoclínica
Controle	11 %
Controle Envelhecido	17 %
Sol Gel	< 1%
Sol Gel Envelhecido	< 1%
Infiltrado por Vidro	< 1%
Infiltrado por Vidro Envelhecido	< 1%

Legenda: Espectros de DRX dos Brazil nuts de cada grupo, seguido da tabela de quantificação da fase monoclínica de cada grupo estudado.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as superfícies de fratura foram observadas em esteromicroscópio e/ou MEV, e quatro padrões de falha foram observados, como já descrito anteriormente. A

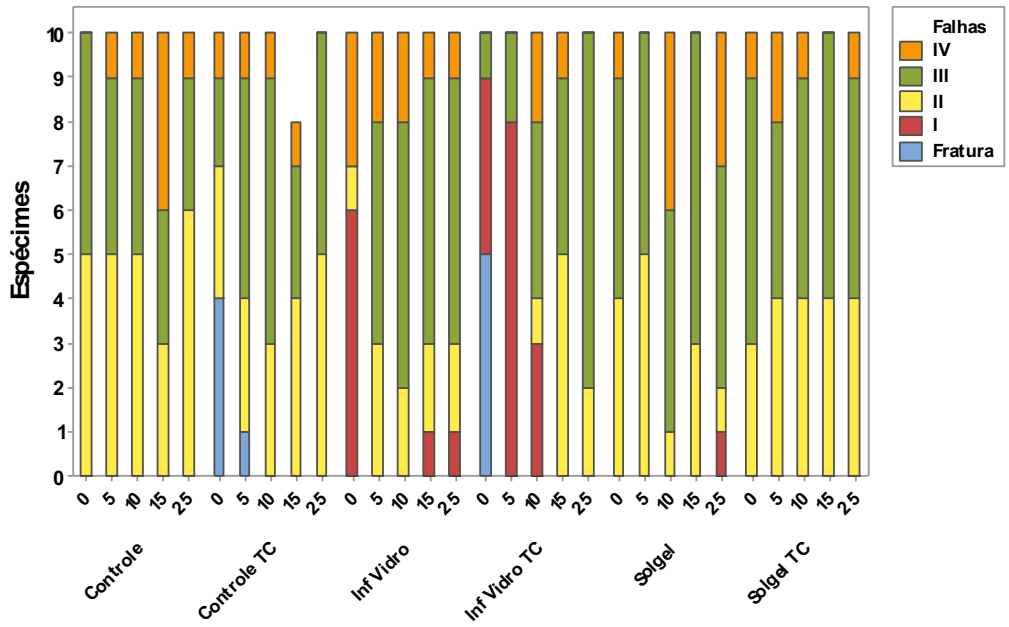
figura 34 exemplifica os tipos de falha em micrografias da superfície da cerâmica. O tipo de falha I foi predominante encontrado no grupo infiltrado por vidro, os demais tipos de falha adesivas foram observados em todos os grupos. As distribuições dos tipos de falha estão apresentadas na Figura 35, em que se encontram também relatadas as fraturas de alguns espécimes. Essas fraturas aconteceram imediatamente após o rompimento da interface adesiva, ou seja, esses espécimes tiveram uma falha adesiva antes da falha coesiva do material, porém não foi possível identificar qual tipo de falha pela fratura da zircônia. No grupo sol-gel foi possível observar a presença de cimentos resinosos residuais aderidos aos aglomerados de sílica depositados na superfície da zircônia (Figura 36).

Figura 34 – Imagens de MEV das superfícies de fratura dos Brazil nuts



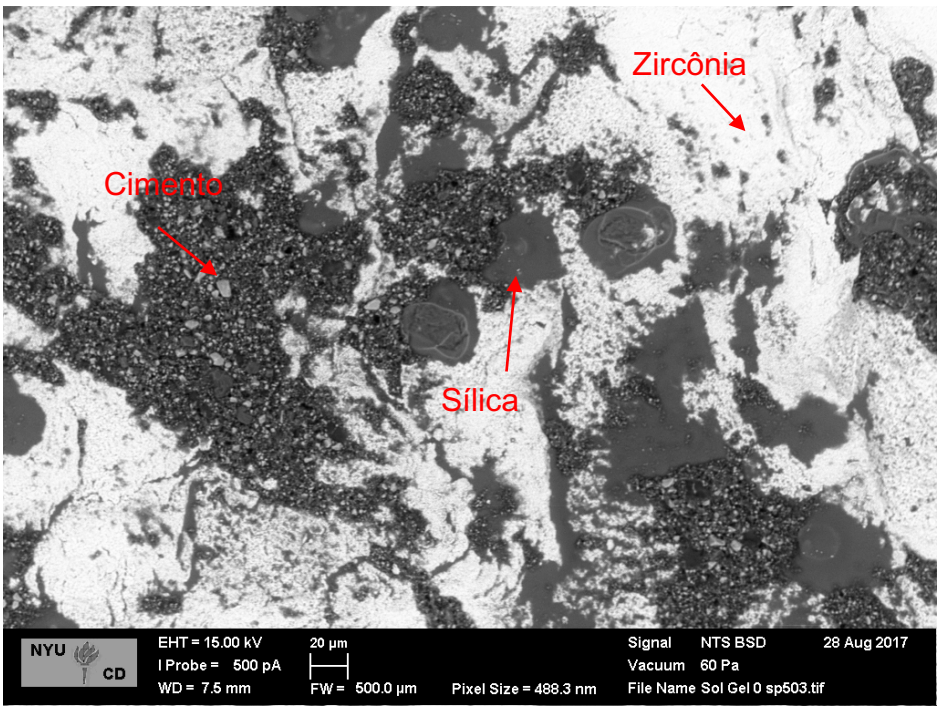
Legenda: Todas as imagens pertencem ao grupo infiltrado por vidro, exceto a imagem E, que pertence ao grupo sol-gel.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35 – Gráfico da distribuição dos tipos de falhas



Legenda: Distribuição dos quatro tipos de falha encontrados nos espécimes e algumas fraturas da zircônia em cada ângulo e cada tratamento de superfície. TC indica os grupos termociclados ou envelhecidos.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36 – Imagem de MEV de uma superfície de fratura representativa do grupo sol-gel



Fonte: Elaborado pelo autor

6 DISCUSSÃO

Assim como as demais seções desse estudo, este capítulo da discussão também foi subdivido em duas partes. Parte A para discussão da caracterização, resistência à flexão biaxial e de união das zircônias infiltradas por sílica; e parte B para discutir os resultados de energia interfacial para fratura de uma zircônia infiltrada por sílica e uma zircônia graduada por vidro.

6.1 Parte A - Caracterização, resistência à flexão biaxial e de união de zircônias infiltradas por sílica

As hipóteses de estudo foram rejeitadas já que os grupos infiltrados tiveram maior homogeneidade estrutural que o grupo controle, mas a resistência à flexão foi superior para o grupo controle; a infiltração realizada a partir do TEOS mostrou resultados piores frente aos aspectos analisados comparada à infiltração realizada a partir do metassilicato de sódio; e o grupo infiltrado com duas imersões mostrou maior homogeneidade do que o grupo infiltrado por três vezes.

Considerando as infiltrações utilizando o metassilicato de sódio em meio aquoso, ficou evidente que a diminuição do tempo de infiltração foi um fator importante. A resistência característica, que é a força na qual 63,2% das amostras irão falhar, foi consideravelmente maior quando a imersão rápida foi realizada do que quando a zircônia foi imersa em água por cinco dias (Campos et al., 2016). No trabalho de Campos et al. (2016) foi apontado que a zircônia imersa em água durante a infiltração sofreu lixiviação, o que refletiu na diminuição da resistência à flexão. Portanto, uma das hipóteses do estudo era de que a infiltração em meio não aquoso (TEOS em meio alcóolico) resultasse uma zircônia infiltrada com maiores valores de resistência à flexão. Porém, essa hipótese foi rejeitada, uma vez que a infiltração com TEOS não foi eficaz como infiltrações de metassilicato de sódio. O meio de imersão alcóolico, mesmo sendo menos polar que o meio aquoso, não permitiu a infiltração nos defeitos superficiais da zircônia.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a infiltração por TEOS não foi homogênea, o que também foi comprovado nos resultados de menor resistência à flexão biaxial e de união do que as demais infiltrações. Esse comportamento menos efetivo já foi observado em outro estudo, onde a infiltração de TEOS apresentou valores de resistência ao cisalhamento mais baixos em comparação com o jateamento de partículas (Lung et al., 2013); muito provavelmente porque com o jateamento de partículas ocorre uma transformação de fases de tetragonal para monoclínica, o que gera tensões de compressão na superfície que não ocorrem quando a infiltração é realizada. Liu et al. (2015) atribuiu os resultados desfavoráveis de TEOS ao fato de que o TEOS gerou SiO_2 em meio alcalino, assim a ligação entre zircônia e sílica foi pobre.

Nas imagens de MEV da zircônia infiltrada com sílica utilizando o metassilicato de sódio, foi possível observar a camada de sílica que não apenas recobre a superfície, mas também entremeia os grãos. Como relatado anteriormente na literatura (Campos et al., 2016; Samodurova et al., 2015; Villefort et al., 2017), a sílica preenche os defeitos pré-existentes e ainda está concentrada em torno dos grãos de zircônia, causando um arredondamento dos grãos de zircônia sem afetar os padrões de fratura. Além disso, a sílica presente também reage com a zircônia em alta temperatura formando o silicato de zircônio, demonstrado na DRX como picos de $ZrSiO_4$.

Neste estudo, a zircônia infiltrada por três vezes com metassilicato de sódio foi a que apresentou maior quantidade de sílica incorporada e a consequente maior resistência à flexão biaxial, justamente porque a sílica preencheu a maior parte dos defeitos de iniciação da fratura. Neste caso, a quantidade de sílica incorporada foi muito grande, formando uma camada de sílica vítrea superficial na zircônia. No entanto, esse excesso de sílica na zircônia também tem um efeito negativo na zircônia pela alta incorporação de uma fase frágil, já que essa fase não possui mecanismo de tenacificação como o da zircônia. O grupo infiltrado por duas vezes consecutivas, mostrou o módulo maior de Weibull refletindo uma maior confiabilidade, ou seja, foi infiltrada uma quantidade de sílica mais próxima ao ideal, preenchendo os defeitos superficiais sem afetar os mecanismos de tenacificação da zircônia. No grupo infiltrado por tês vezes, a resistência à flexão é maior, porém o módulo de Weibull diminiu com a inserção de fase vítrea superficial.

As melhores propriedades mecânicas dos grupos com duas e três imersões também podem estar relacionadas à formação de multicamadas de sílica que podem ter se comportado como camadas funcionalmente graduadas, como descrito por Zhang et al. (2012). Neste tipo de material, as tensões na amostra são melhores distribuídas devido à gradação de módulos elásticos entre as camadas, que no presente estudo seria composta de vidro (sílica), zircônia infiltrada com sílica (silicato de zircônio) e finalmente zircônia.

O comportamento mecânico superior da zircônia infiltrada pelo método sol-gel usando o protocolo de Campos et al. (2016) também foi demonstrado em espécimes com geometrias complexas, como coroas dentárias. No trabalho de Villefort et al. (2017), o protocolo formou um material graduado e aumentou o limite de fadiga das próteses fixas de 3 elementos infiltradas. A adição de sílica tem o potencial de influenciar tanto a nucleação quanto a propagação da transformação de fase induzida pela umidade, embora de maneiras diferentes e em diferentes extensões, reduzindo significativamente a degradação em baixas temperaturas (Samodurova et al., 2015).

A hipótese de resistência de união também foi rejeitada, pois apesar dos grupos infiltrados mostrarem maior resistência de união do que o grupo controle, e quanto maior o número de infiltrações melhor a resistência, o grupo TEOS obteve menores valores do que os grupos infiltrados com metassilicato e o envelhecimento não afetou todos grupos, já o que o grupo infiltrado por três vezes não mostrou susceptibilidade ao envelhecimento com o protocolo utilizado.

Portanto, quando nos referimos à resistência de união da zircônia infiltrada, o melhor comportamento foi mostrado pelo grupo infiltrado com metassilicato de sódio usando catalisador e repetido por três vezes, exatamente porque este grupo possui maior quantidade de sílica na superfície do material e a ligação entre cimento resinoso e a fase vítrea é muito superior. O envelhecimento foi um fator que afetou o comportamento da interface de colagem de quase todos grupos, exceto o com três imersões, na figura 21 é possível identificar a diminuição dos valores de resistência de união após o envelhecimento, ou seja, as interfaces adesivas sofreram a fadiga térmica e a degradação hidrolítica (Lung et al., 2013).

Os reagentes utilizados para infiltração são não tóxicos, não são inflamáveis e não são perigosos para o operador. O método sol-gel é simples, não requer experiência do operador e pode ser facilmente replicado. Não necessita de

equipamentos e sua única desvantagem, que era o tempo de infiltração de 5 dias ou mais (Campos et al., 2016; Lung et al., 2013), neste estudo foi realizado em apenas 40 minutos (20 min de infiltração + 20 min de secagem). Essa diminuição no tempo tornou o processo ainda mais vantajoso e aplicável aos laboratórios de prótese.

6.2 Parte B - Energia interfacial para fratura de uma zircônia infiltrada por sílica e uma zircônia graduada por vidro

O objetivo desta parte do estudo foi avaliar a tenacidade à fratura interfacial da zircônia/cimento resinoso, do ponto de vista da mecânica linear de fratura elástica utilizando espécimes Brazil-nuts. A hipótese de estudo também foi rejeitada, pois a infiltração de sílica mostrou energia interfacial para fratura semelhante ao grupo controle. Neste ponto, foi possível notar que o grupo infiltrado por vidro apresentou maior tenacidade interfacial quando comparado aos grupos controle e infiltração sol-gel.

O excelente comportamento das cerâmicas infiltradas com vidro foi observado anteriormente em outros trabalhos. Chai et al. (2015) também analisaram a energia interfacial para fratura, mas usando barras modificadas. Nesse estudo, o comportamento da zircônia infiltrada com vidro também foi muito superior à zircônia controle, com valores de Gc (energia interfacial) em torno de 47 N/m antes do envelhecimento e 70 N/m após o envelhecimento com $2x10^4$ ciclos. Os valores são maiores do que os encontrados neste estudo, mas isso provavelmente deve-se à geometria do espécime, defeito inicial da fratura e também aos sistemas adesivos e cimentos resinosos usados terem sido diferentes. Entretanto, neste trabalho foi observada a mesma tendência dos valores de tenacidade serem maiores após a termociclagem, mesmo quando este envelhecimento foi realizado com $4\ x10^4$ ciclos térmicos. Este fato não pode ser bem explicado, mas pode estar relacionado à reação de pós-cura da resina (cimento resinoso) quando submetida à altas temperaturas (Chai et al., 2015). O bom comportamento da cerâmica infiltrada com vidro também pode estar relacionado às multicamadas com graduação funcional, onde as tensões seriam melhor distribuídas sob a superfície do material, como já dito na seção anterior

e descrito por Zhang et al. (2012).

O protocolo de infiltração sol-gel na segunda parte do estudo foi determinado após a análise dos resultados da primeira parte, portanto foi escolhido o protocolo de infiltração de sílica obtida pelo metassilicato de sódio com catalisador e com duas imersões. A quantidade de sílica infiltrada nesse grupo preencheu os defeitos da cerâmica, o que refletiu nas propriedades mecânicas e na confiabilidade estrutural. No entanto, como visto nas imagens MEV, a infiltração ainda não foi uniforme o suficiente. É possível observar aglomerados de sílica na superfície de zircônia onde o cimento resinoso foi retido, se a infiltração fosse mais homogênea, o desempenho poderia ser melhorado e também a tenacidade à fratura interfacial seria melhorada. O desempenho de zircônia infiltrada com sol-gel não foi superior como zircônia infiltrada com vidro, mas foi semelhante ao comportamento da zircônia controle jateada com óxido de alumínio. O tratamento de superfície com jateamento é controverso na literatura, mas existem artigos que mostram que esta ligação é duradoura a longo prazo (Yang et al., 2010; Souza et al., 2013).

Normalmente, para avaliar a suscetibilidade à falha interfacial, testes de cisalhamento ou testes de tração são usados. Entretanto, esses testes de cisalhamento puro ou tração pura não simulam o complexo cenário de carga da cavidade oclusal (Kelly, 1999). Os mecanismos de fratura interfacial fornecem uma estrutura que pode ser usada para avaliar a integridade estrutural das interfaces que são relevantes nas restaurações dentárias. Neste estudo, espécimes Brazil-nut foram utilizados para determinar a tenacidade à fratura interfacial através de toda a gama de modos de falhas mistas entre o modo de falha puro I (tração) e o modo de falha puro II (cisalhamento). A tenacidade à fratura interfacial é uma propriedade inerente que mede a resistência da interface à propagação de trincas. Os modos mistos são alcançados variando o ângulo de inclinação da interface entre 0° e 25°. É importante medir a tenacidade à fratura sob condições que simulem essas variações dos modos mistos que podem ocorrer na cavidade oral (Zhou et al., 2006; Melo et al., 2011; Mesmar, Ruse, 2017).

Como as falhas dos materiais já estão relacionadas à iniciação/propagação de trincas, os valores de tenacidade à fratura interfacial são úteis para a determinação do comportamento do material e predizer o seu comportamento clínico. Existem alguns métodos para determinar a tenacidade à fratura de materiais, e

especificamente para mensurar a tenacidade à fratura interfacial, mas metodologias são geralmente delicadas e os espécimes difíceis de serem confeccionados por causa da fabricação do entalhe ou defeito inicial (Mesmar, Ruse, 2017; Chai et al., 2015). O espécime Brazil-nut, além da medida da tenacidade à fratura interfacial através da gama completa dos modos de falha, também possui um entalhe padrão que será o ponto inicial do crescimento da trinca. Neste estudo, o entalhe elíptico no centro da amostra Brazil-nut foi usinado em máquina de alta precisão, tornando este método mais confiável.

Para a maioria dos materiais, a tenacidade à fratura aumenta à medida que os modos mistos aumentam, com exceção de alguns adesivos odontológicos. Neste estudo, esta tendência de comportamento foi observada para todos os grupos e condições, exceto para o grupo controle após o envelhecimento. Esse aumento em função dos modos mistos é atribuído principalmente à presença de forças superficiais que inibem o deslizamento das trincas superficiais, ou seja, esse aumento também está relacionado às interações entre a trinca e a microestrutura do material (Rahbar et al., 2010).

Geralmente, os valores de tenacidade à fratura (G_c) são muito superiores aos valores reportados em trabalhos de adesão. Zhou et al. (2006) explicaram o fato de que há uma energia adicional necessária para a deformação plástica e danos nos materiais que estão próximos da interface. Os tipos de falha corroboraram o teste mecânico, o tipo de falha I (dentro do cimento) foi predominante no grupo de infiltrado de vidro, onde a tenacidade interfacial foi maior que os demais. Portanto, a tenacidade do cimento foi menor que a tenacidade da interface cerâmica-cimento, causando uma falha coesiva do cimento resinoso. Nos grupos sol-gel e controle, as falhas foram principalmente adesivas. E não importa se a trinca mudou de interface, se houve *kinking* ou não, as falhas sempre ocorreram na interface adesiva entre a cerâmica e o cimento resinoso.

7 CONCLUSÃO

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

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

REFERÊNCIAS*

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

Baldassarri M, Stappert CF, Wolff MS, Thompson VP, Zhang Y. Residual stresses in porcelain-veneered zirconia prostheses. Dent Mater. 2012 Aug;28(8):873-9.

Benetti P, Della Bona A, Kelly JR. Evaluation of thermal compatibility between core and veneer dental ceramics using shear bond strength test and contact angle measurement. Dent Mater. 2010 Aug;26(8):743-50.

Benetti P, Kelly JR, Sanchez M, Della Bona A. Influence of thermal gradients on stress state of veneered restorations. Dent Mater. 2014 May;30(5):554-63.

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

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

Campos TM, Ramos NC, Machado JP, Bottino MA, Souza RO, Melo RM. A new silica-infiltrated Y-TZP obtained by the sol-gel method. J Dent. 2016 May;48:55-61.

Castro Y, Aparicio M, Moreno R, Durán A. Silica-zirconia sol–gel coatings obtained by different synthesis routes. J Solgel Sci Technol. 2005 Mar;35:41-50.

Chai H, Kaizer M, Chughtai A, Tong H, Tanaka C, Zhang Y. On the interfacial fracture resistance of resin-bonded zirconia and glass-infiltrated graded zirconia. Dent Mater. 2015 Nov;31(11):1304-11.

Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. J Am Ceram Soc. 2009; 92(9):1901-20.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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