

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IAN ANDERSON GUIMARÃES KONOPCZYK MALUF FARHAT

Modificação de superfícies de Zircônia empregada a
restaurações sem metais

ARARAQUARA

2013

IAN ANDERSON GUIMARÃES KONOPCZYK MALUF FARHAT

Modificação de superfícies de Zircônia empregada a
restaurações sem metais

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Antonio Carlos Guastaldi

ARARAQUARA

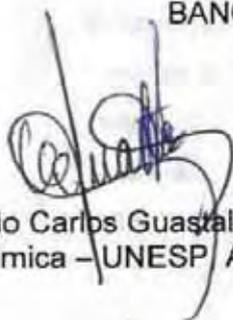
2013

IAN ANDERSON GUIMARÃES KONOPCZYK MALUF FARHAT

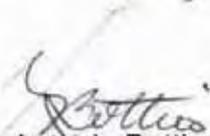
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 04 de março de 2013.

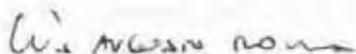
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi (Orientador)
Instituto de Química – UNESP Araraquara - SP



Prof. Dr. Marco Antonio Bottino
Instituto de Ciências e Tecnologia – UNESP, São José dos Campos - SP



Prof. Dr. Luís Augusto Sousa Marques da Rocha
Universidade do Ninho – Campus de Azurém, Guimarães - Portugal

DADOS CURRICULARES

Formação acadêmica/titulação

- 2011 – 2013** **Pós Graduação – Stricto Sensu – Mestrado em Química.**
Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP – Campus Araraquara).
Título: Modificação de superfícies de Zircônia empregada a restaurações sem metais.
Orientador: Antonio Carlos Guastaldi.
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).
- 2006 – 2009** **Graduação – Bacharelado em Química.**
Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP – Campus Araraquara).
- **Iniciação Científica:**
- 2008** – Título: Preparação e caracterização de complexos de Mn(II) coordenado a ligantes pseudohaletos e diaminas.
- 2009** – Título: Preparação e investigação de complexos de Zinco, Cádmio e Mercúrio coordenados à 2'-hidroxichalcona.
Orientador: Vânia Martins Nogueira

Atividades Acadêmicas

- 2010 – 2010** Estágio-Docência.
Local: Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP – Campus Araraquara).
Disciplina: Físico-Química I para alunos do 5º semestre do curso de Licenciatura em Química.

Formação complementar

- 2006 – 2009** Extensão universitária em Química Jr. Projetos e Consultoria.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,
São Paulo, Brasil.
- 2007 – 2007** Curso de curta duração em Química Verde.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,
São Paulo, Brasil.
- 2006 – 2006** Curso de curta duração em Formação de Professores de
Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,
São Paulo, Brasil.
- 2006 – 2006** Curso de curta duração em Química Forense.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,
São Paulo, Brasil.
- 2006 – 2006** Curso de curta duração em Empreendedorismo.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,
São Paulo, Brasil.

Projetos de desenvolvimento

- 2010 – 2011** Utilização de Polímeros para aplicações especiais.
Descrição: Projeto de Pesquisa Inovativa na Pequena e Média
Empresa - PIPE - Fase II - Fundação de Amparo à Pesquisa do
Estado de São Paulo - FAPESP. O projeto é desenvolvido
dentro do PIPE/FAPESP visando-se obter uma fibra óptica
polimérica de caráter inovador.
Integrantes: Kíria Serranegra de Arruda / Coordenadora.

Ian Anderson Guimarães Konopczyk Maluf Farhat / Bolsista de
Treinamento Técnico (TT2).

Financiador(es): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de
São Paulo - Auxílio financeiro / MICROTUBE - Cooperação.

*Dedico este trabalho à minha família:
aos meus pais Rafael e Neila, aos meus
irmãos Damian, Vivian e Natasha, e à
minha namorada Caroline, pelo apoio
incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado saúde para enfrentar, com sabedoria, mais esse desafio de minha vida.

À minha família pelo apoio, carinho e amor por todos esses anos, em toda minha trajetória como ser humano. Devo muito a essa família maravilhosa: meus pais Rafael e Neila, e meus irmãos Damian, Vivian e Natasha.

À minha namorada Caroline por estar ao meu lado mais uma vez. Sempre me apoiando com muito amor e carinho.

Aos meus amigos da República Kiquintus Bruno, Chico e Vareta por me acolherem por todos esses anos e serem ótimos companheiros.

Ao Dr. Eurípedes Vedovato por ser o idealizador do projeto.

Ao Laboratório ERO Prótese pela confecção dos espécimes de zircônia.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi pela orientação durante a realização deste trabalho.

Aos Drs. Luis Ricardo Menani e Rodrigo Tiossi por toda a ajuda.

Ao Prof. Dr. Mário Fernando de Góes pelas importantes discussões sobre sistemas adesivos.

Ao pessoal do Grupo de Biomateriais pela amizade e companheirismo.

A todos aqueles que, direta e indiretamente, contribuíram para a execução desse trabalho.

E a CAPES pelo apoio financeiro.

“Eu espero que eu sempre possua firmeza e virtude suficientes para manter o que eu considero o mais invejável de todos os títulos, o caráter de um homem honesto.”

(George Washington)

“Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo...”

(Fernando Pessoa)

RESUMO

A Odontologia ainda não apresenta recomendação específica quanto ao tratamento adequado da superfície de cerâmicas a base de zircônia, a fim de melhorar sua adesão à dentina. Esta pesquisa estudou as propriedades Físico-Químicas dos diferentes tratamentos de superfície aplicados a corpos de prova confeccionados em zircônia estabilizados por ítria (Lava Frame Y-TZP, 3M ESPE), utilizados em restaurações sem metais. Foram aplicados diferentes condicionamentos ácidos (Ácido Fluorídrico entre outros ácidos) em sua superfície e o efeito da irradiação por feixe de laser Yb:YAG. Para a avaliação da união cerâmica/dentina foram realizados ensaios mecânicos de cisalhamento por extrusão, empregando-se corpos de prova cimentados com cimento resinoso (Panavia F, Kuraray Medical Inc., Okayama, Japan), em discos de dentina bovina. Os corpos de prova foram selecionados aleatoriamente para análise de superfície empregando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes de qualquer modificação superficial, após as modificações de superfície e após os ensaios mecânicos, e Difração de raios X, a fim de se observar a fase da zircônia existente em cada amostra.

Palavras-chave: adesão; cimento resinoso; condicionamentos ácidos; resistência ao cisalhamento.

ABSTRACT

Dentistry does not present specific recommendation regarding the appropriate treatment of surface of the zirconia based ceramics in order to improve their adhesion to dentin. This research studied the Physical-Chemical properties of various surface treatments applied to specimens made of yttria-stabilized zirconia (Lava Frame Y-TZP, 3M ESPE), used in metal-free restorations. Will apply different conditioning acids (Hydrofluoric Acid and other acids) on the surface and the effect of irradiation by the laser Yb:YAG beam. To evaluate the ceramic / dentin union were performed mechanical tests shear extrusion, using specimens cemented with resin cement (Panavia F, Kuraray Medical Inc., Okayama, Japan) in bovine dentin discs. Specimens are randomly selected for surface analysis employing electron microscopy (SEM) before any surface modification, after the surface modifications and after the mechanical tests, and X-ray diffraction, to identify the phase of zirconia in each sample.

Keywords: bonding, resin cements, acid conditioning; shear strength.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Formas alotrópicas da zircônia e suas respectivas temperaturas de transição.....	18
Figura 2: Transformação induzida por tensão de partículas de ZrO_2 no campo de tensão elástica da trinca.....	19
Figura 3: Fenômeno do envelhecimento da zircônia.....	22
Figura 4: Representação esquemática de uma coroa cimentada ao remanescente dentário	26
Figura 5: Estrutura do 10-MDP.....	26
Figura 6: Ilustração do Sistema Scanner Lava™	43
Figura 7: Ilustração da aplicação do Software Sistema Lava™	45
Figura 8: Ilustração da Fresadora Lava CNC 500™	45
Figura 9: Ilustração do Lava™ Furnace 200.....	45
Figura 10: Espécimes de Zircônia sinterizada.....	46
Figura 11: Equipamento de Laser utilizado	48
Figura 12: Fragmento de Zircônia pré-sinterizada.....	49
Figura 13: MEV da amostra pré-sinterizada	49
Figura 14: Difratoograma de DRX da amostra pré-sinterizada.....	50
Figura 15: MEV da amostra sinterizada	50
Figura 16: Comparação das amostras (A) Pré-sinterizada e (B) Sinterizada	51
Figura 17: Difratoograma de DRX da amostra sinterizada	51
Figura 18: MEV da amostra condicionada com H_2SO_4	52
Figura 19: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) condicionada com H_2SO_4	52
Figura 20: Difratoograma de DRX da amostra condicionada com H_2SO_4	53
Figura 21: MEV da amostra condicionada com HF 10%.....	54
Figura 22: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) condicionada com HF 10%	55
Figura 23: Difratoograma de DRX da amostra cond. HF 10%.....	55
Figura 24: MEV da amostra condicionada com HF 40% após 90s	56
Figura 25: MEV da amostra condicionada com HF 40% após 210s	57

Figura 26: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) condicionada com HF 40% (90s)	57
Figura 27: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) condicionada com HF 40% (210s)	57
Figura 28: Difratoograma de DRX da amostra cond. HF 40% (210s)	59
Figura 29: Amostra irradiada com laser	59
Figura 30: MEV da amostra irradiada com laser	60
Figura 31: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) irradiada com laser	60
Figura 32: Difratoograma de DRX da amostra irradiada com laser	61
Figura 33: MEV da amostra irradiada com laser e posterior condicionamento com HF 40%	62
Figura 34: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) laser + HF 40%	62
Figura 35: Difratoograma da amostra irradiada com laser + ataque com HF 40%	63
Figura 36: Comparação dos difratogramas de DRX	64
Figura 37: Imagens de MEV A) sinterizada, B) H ₂ SO ₄ (210s), C) HF 10% (240s), D) HF 40% (210s), E) irradiação com laser e F) laser + HF 40% (210s)	65
Figura 38: Estrutura do 10-MDP	67
Figura 39: Modelo de reação sugerida entre o monômero e a superfície zircônia ...	68
Figura 40: Ligação entre o 10-MDP e os íons cálcio da dentina	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas marcas, fabricantes, classificação e composição das cerâmicas de zircônia mais utilizadas comercialmente	21
Tabela 2: Dados provenientes da literatura	42
Tabela 3: Ácidos utilizados para o condicionamento das amostras.....	47
Tabela 4: Parâmetros selecionados para aplicação do Feixe de laser.....	48
Tabela 5: Variação de massa antes e após o ataque com H ₂ SO ₄	53
Tabela 6: Variação de massa antes e após o ataque com HF 10%	56
Tabela 7: Variação de massa antes e após o ataque com HF 40%	58
Tabela 8: Variação de massa antes e após a irradiação de laser	60
Tabela 9: Variação de massa antes e após a irradiação de laser e posterior ataque com HF 10%.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

10-MDP	<i>10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate</i>
Cp	Corpo de prova
CAD/CAM	<i>Computer-Aided-Design / Computer-Assisted Machining.</i>
DRX	Difração de raios X
HF	Ácido fluorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ZrO ₂	Óxido de Zircônio (Zircônia)
Y ₂ O ₃	Óxido de Ítrio (Ítria)
Yb:YAG	Ytterbium-doped Yttrium Aluminum Garnet

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Zircônia na odontologia restauradora.....	17
1.2. Adesão às restaurações de zircônia	22
1.2.1. Estudos relacionados	27
2. OBJETIVOS	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1. Obtenção dos espécimes de zircônia.....	44
3.2. Procedimento experimental para preparação de superfície	46
3.3. Irradiação com laser Yb:YAG	47
3.4. Caracterização das amostras.....	48
3.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.4.2. Difração de Raios X (DRX)	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. Amostra pré-sinterizada	49
4.2. Amostra sinterizada.....	50
4.3. Condicionamento com H ₂ SO ₄	51
4.4. Condicionamento com HF	53
4.4.1. HF 10%	53
4.4.2. HF 40%	56
4.5. Irradiação com feixe de laser Yb:YAG	59
4.5.1. Irradiação com feixe de laser Yb:YAG + condicionamento com HF 40%	61
4.6. Considerações Finais.....	63

5. CONCLUSÕES 70

REFERÊNCIAS 71

1. INTRODUÇÃO

1.1. ZIRCÔNIA NA ODONTOLOGIA RESTAURADORA

A cerâmica destaca-se como uma alternativa que preenche os quesitos estéticos, biológicos, mecânicos e funcionais exigidos de um material odontológico restaurador, e tem sua indicação bem sedimentada na odontologia (VAN NOORT, 2004; ÖZCAN; NIJHUIS; VALANDRO, 2008).

O aumento na demanda por materiais restauradores estéticos tem impulsionado o desenvolvimento de cerâmicas confeccionadas sem a presença de metal ("metal-free"), com propriedades mecânicas otimizadas (ÖZCAN; NIJHUIS; VALANDRO, 2008).

Desta forma, a utilização de cerâmicas de alta densidade à base de óxido de zircônia (ZrO_2) vem sendo proposta, em função deste material apresentar uma excelente biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, além de resistência à flexão e alta tenacidade à fratura (De AZA et al., 2002; ÖZCAN; KERKDIJK; VALANDRO, 2008).

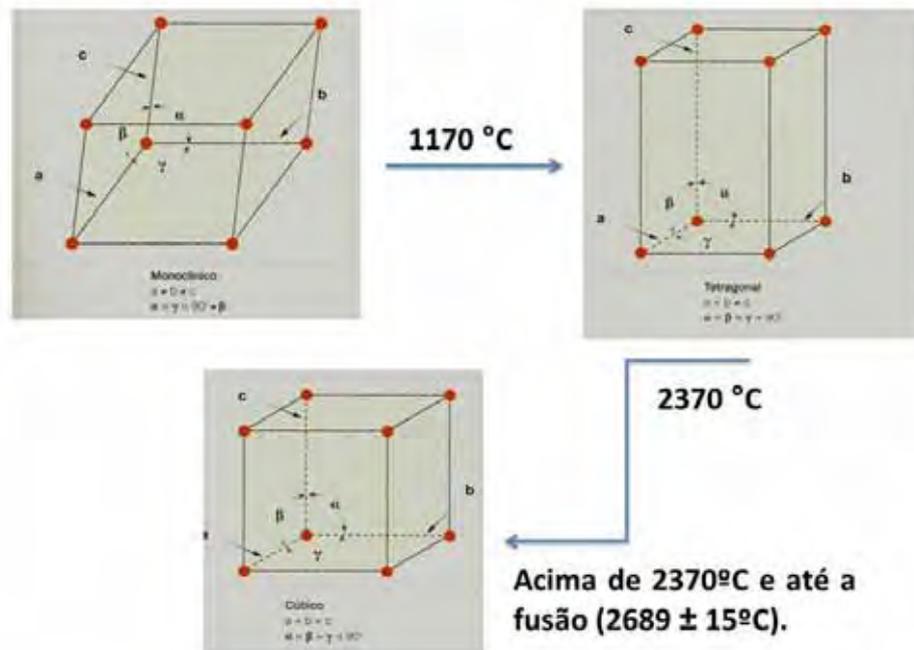
Clinicamente a cerâmica de zircônia é utilizada para reforço intra-radicular (núcleo endodôntico), como *brackets* ortodônticos, como instrumentos de corte cirúrgico, como infra-estruturas que possibilitam a confecção de restaurações protéticas unitárias ou múltiplas, em regiões anteriores e posteriores da arcada, sobre dentes naturais ou implantes, como implantes endósseos e pilares protéticos de implantes (ÖZCAN; KERKDIJK; VALANDRO, 2008)

A zircônia apresenta uma matriz cristalina, densa, e livre da fase vítrea, e por essas características é que se classifica como óxido cerâmico. Ainda apresenta baixa condutibilidade térmica, baixa tendência à corrosão e boa compatibilidade biológica, e apresenta ótimo contraste radiográfico e grande resistência e tenacidade á fratura (PICONI; MACCAURO, 1999; VAN NOORT, 2004).

Pura, a zircônia tem alto ponto de fusão e baixa condutibilidade térmica. É polimórfica em pressão ambiente, apresentando três fases cristalográficas, em diferentes temperaturas até seu ponto de fusão. Na fase tetragonal se apresenta estável entre 1170 °C e 2370 °C. Nesta fase é que a cerâmica apresenta as melhores propriedades mecânicas. A Figura 1 mostra as fases alotrópicas da zircônia com suas respectivas estruturas e temperaturas de transição de fase

(PICONI; MACCAURO, 1999; DENRY; KELLY, 2008; KELLY; DENRY, 2008; CAVALCANTI et al., 2009b; AL-AMLEH; LYONS; SWAIN, 2010).

Figura 1: Formas alotrópicas da zircônia e suas respectivas temperaturas de transição.



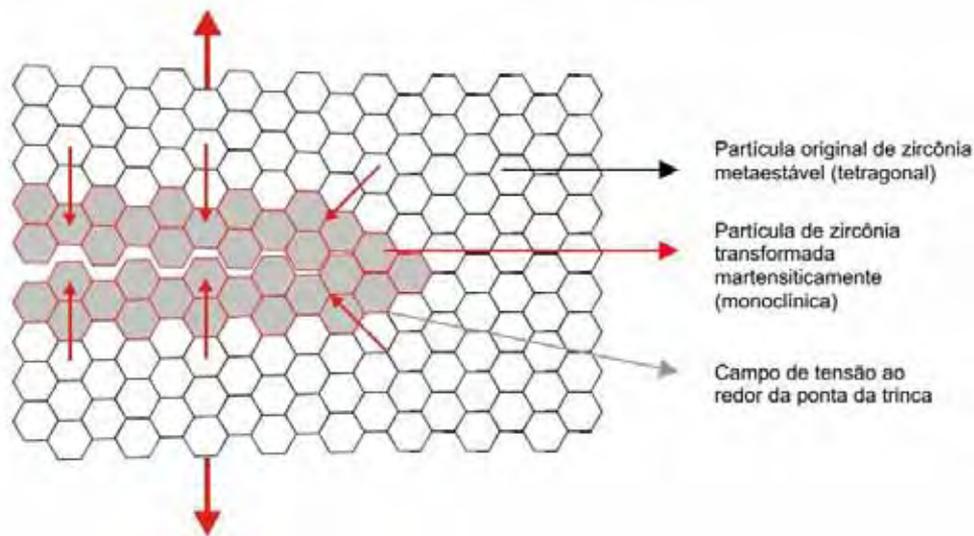
A estabilização da zircônia na fase tetragonal à temperatura ambiente pode ocorrer de maneira parcial ou total, dependendo da quantidade de óxidos estabilizantes adicionados. Muitos óxidos, tais como, óxido de magnésio (MgO), óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de cálcio (CaO) ou óxido de cério (Ce_2O_3), quando adicionados à zircônia permitem estabilizar as fases tetragonal e/ou cúbica em temperatura ambiente (PICONI; MACCAURO, 1999; VAN NOORT, 2004; AL-AMLEH; LYONS; SWAIN, 2010).

A zircônia parcialmente estabilizada por óxido de ítrio (Y-TZP) ocorre quando há a adição de 2 a 3 mol%, resultando em um material que exibe baixa porosidade e alta densidade (CAVALCANTI et al., 2009b). Este é o método mais utilizado e também o mais descrito na literatura para a fabricação de cerâmica de zircônia para fins odontológicos, usado em sistemas como o Lava (3M ESPE, St. Paul, Minnesota, EUA), Cercon (DeguDent, Hanau, Alemanha), Procera (Nobel Biocare, Gotemburgo, Suécia) e Vita In Ceram YZ (VITA Zahnfabrik, BadSackingen, Alemanha) (DENRY; KELLY, 2008; CAVALCANTI et al., 2009b; AL-AMLEH; LYONS; SWAIN, 2010).

Também apresenta outras propriedades interessantes, como: alta resistência e tenacidade à fratura, resistência ao desgaste e à corrosão em ácidos e álcalis, baixa condutividade elétrica e condutibilidade térmica, boa fricção e comportamento não magnético, módulo de elasticidade semelhante ao aço e coeficiente de expansão térmica similar ao ferro, sendo esta forma a mais utilizada atualmente na odontologia (ÖZCAN; CURA; VALANDRO, 2011).

Sob estresse, a fase tetragonal (T) parcialmente estabilizada pode retornar à fase monoclinica (M), com expansão volumétrica entre 3% e 5%. Esta alteração dimensional, ao mesmo tempo em que produz uma trinca, pode interrompê-la (não impedi-la) por criar uma força compressiva ao redor das partículas que inibem a progressão da fratura. A este fenômeno dá-se o nome de tenacificação por transformação ou transformação martensítica (PICONI; MACCAURO, 1999; VAN NOORT, 2004; DENRY; KELLY, 2008; KELLY; DENRY, 2008; AL-AMLEH; LYONS; SWAIN, 2010). A Figura 2 ilustra esse fenômeno.

Figura 2: Transformação induzida por tensão de partículas de ZrO_2 no campo de tensão elástica da trinca (DELLA BONA, 2009).



Existem diferentes técnicas para a fabricação de infra-estruturas odontológicas em zircônia e estas geralmente estão relacionadas à tecnologia CAD (Computer-Aided-Design) / CAM (Computer-Assisted Machining) (DENRY; KELLY, 2008; CAVALCANTI et al., 2009b; AL-AMLEH; LYONS; SWAIN, 2010).

Uma das técnicas mais utilizadas é aquela em que os blocos de zircônia parcialmente sinterizados são usinados de acordo com a forma da restauração, 20-

30% maiores, para compensar a contração que ocorre após a sinterização. Em seguida, o material cerâmico é sinterizado a uma temperatura de aproximadamente 1500°C e a estrutura contrai até a sua densidade máxima e dimensão final. Cada bloco pré-sinterizado apresenta um código de barras que identifica sua densidade para o computador, de forma que a usinagem seja perfeitamente compensada pela contração do mesmo na etapa de sinterização (CAVALCANTI et al., 2009b; AL-AMLEH; LYONS; SWAIN, 2010).

Numa segunda metodologia de fabricação são utilizados blocos de zircônia já totalmente sinterizados. Logo, não há necessidade de sinterização adicional, não havendo contração da peça pós-usinada. No entanto, a usinagem de uma infraestrutura para coroa unitária leva cerca de 2 horas, contra apenas 15 minutos para os blocos parcialmente sinterizados. A necessidade de um maior número de brocas e equipamento mais robusto são pontos desfavoráveis (DENRY; KELLY, 2008; SADAN; BLATZ; LANG, 2005; CAVALCANTI et al., 2009b).

Outra técnica utiliza uma imagem digitalizada do preparo dental, sendo posteriormente confeccionado um troquéel magnificado 20-30% da dimensão do preparo real. Sobre este troquéel é prensado um pó cerâmico de zircônia que é parcialmente sinterizado para permitir sua usinagem. Depois, a infra-estrutura é sinterizada, reduzindo sua dimensão volumétrica em 20-30% para atingir sua densidade máxima (SADAN; BLATZ; LANG, 2005).

A quarta técnica de fabricação utiliza blocos parcialmente sinterizados que são usinados sem aumento e no formato desejado da peça protética. Posteriormente, estes blocos são infiltrados por vidro de lantânio. Uma das vantagens deste sistema é que não há variação dimensional da peça por não haver a etapa de sinterização da prótese esculpida. Contudo, a porosidade deste material é maior (8-11%) que a dos sistemas sinterizáveis. Isto explica sua resistência mecânica inferior. Além do fato do mesmo ser constituído de alumina, vidro e apenas 33% zircônia, sendo outros sistemas constituídos de zircônia em sua quase totalidade e uma pequena quantidade de ítria para estabilizar a zircônia em sua fase tetragonal (SADAN; BLATZ; LANG, 2005; DENRY; KELLY, 2008). Na Tabela 1 relaciona-se os sistemas comerciais mais citados com seus respectivos métodos de fabricação e composição básica.

Tabela 1: Algumas marcas, fabricantes, classificação e composição das cerâmicas de zircônia mais utilizadas comercialmente (Adaptado de CAVALCANTI et al., 2009b).

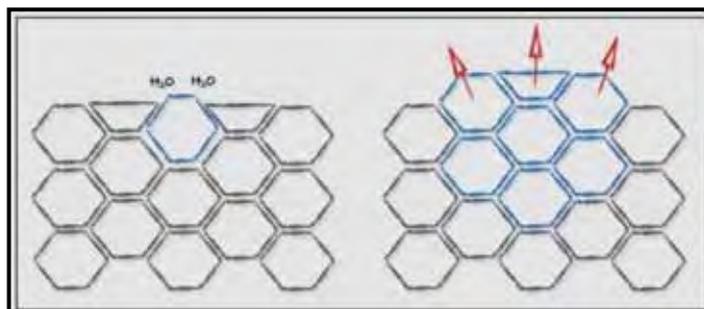
Marca Comercial (Fabricante)	Fabricação	Composição*
Cercon Smart Ceramics (Degudent, Hanau, Alemanha)	CAM de blocos Y-TZP parcialmente sinterizados	5% Y ₂ O ₃ TZP
Lava All-Ceramic System (3M ESPE, Seefeld, Alemanha)	CAM de blocos Y-TZP parcialmente sinterizados	3% Y ₂ O ₃ TZP
Procera Zirconia (Nobel Biocare, Göteborg, Suécia)	CAM de blocos Y-TZP parcialmente sinterizados	4,5-5,4% Y ₂ O ₃ TZP
DCZirkon (DCS Dental AG, Allschwil, Suíça)	CAM de blocos totalmente sinterizados	5% Y ₂ O ₃ TZP
Vita In-Ceram YZ Cubes (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha)	CAM de blocos Y-TZP parcialmente sinterizados	5% Y ₂ O ₃ TZP
Vita In-Ceram Zirconia (Vita Zahnfabrick)	Processamento de infiltração de vidro	33% t-ZrO ₂ (Estabilizado por Ce) 67% Al ₂ O ₃

*De acordo com a informação proveniente do fabricante

Em todas as técnicas, as infra-estruturas são recobertas com uma porcelana para recriar a estética do dente (CAVALCANTI et al., 2009b; THOMPSON et al., 2011; KOMINE et al., 2012). O material de recobrimento desempenha um papel importante no comportamento mecânico das infra-estruturas em zircônia, uma vez que afeta a distribuição de tensão sobre as próteses e também contém falhas críticas que a partir das quais podem ser iniciadas propagação de trincas (KOMINE et al., 2012)

Na presença de água a zircônia fica sujeita ao fenômeno denominado por envelhecimento (Figura 3), que acarreta na degradação superficial com aumento da rugosidade e geração de microtrincas, podendo causar perda das propriedades mecânicas da cerâmica (CHEVALIER, 2006).

Figura 3: Fenômeno do envelhecimento da zircônia (ANDREIUOLO; GONÇALVES; DIAS, 2011).



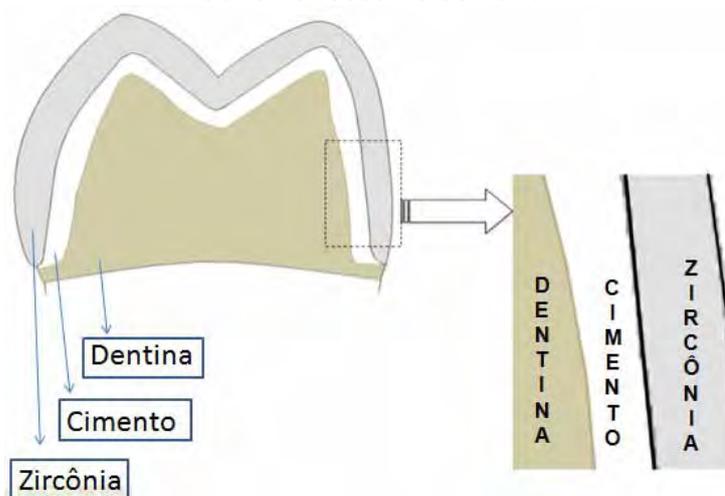
Está bem descrito que o envelhecimento ocorre através de uma lenta transformação de fase tetragonal – fase monoclinica de grãos mais superficiais em contato com a água. Isto gera rugosidade superficial e formação de microtrincas, abrindo possibilidade para a água penetrar nas camadas sub superficiais e gerar trincas maiores, causando conseqüente perda de resistência mecânica (CHEVALIER, 2006).

1.2. ADESÃO ÀS RESTAURAÇÕES DE ZIRCÔNIA

O sucesso em longo prazo das restaurações cerâmicas depende das propriedades estéticas, mecânicas e adesivas dos materiais. A adesão às restaurações de zircônia tem sido um tópico de grande interesse nos últimos anos (BLATZ et al., 2004; AMARAL et al., 2006; YOSHIDA; TSUO; ATSUTA, 2005; THOMPSON et al., 2011).

Embora o uso de cerâmicas à base de zircônia para aplicações odontológicas esteja amplamente consolidado, a melhor metodologia para promover uma união durável entre a estrutura da cerâmica e dente ainda é desconhecida (ÖZCAN; NIJHUIS; VALANDRO, 2008; MIRAGAYA et al., 2011; SOUZA; THOMPSON; BRAGA, 2011). A Figura 4 ilustra as interfaces envolvidas no processo de adesão.

Figura 4: Representação esquemática de uma coroa cimentada ao remanescente dentário.



Uma grande diversidade de materiais para a cimentação de restaurações livres de metais está comercialmente disponível. Estes incluem cimentos de fosfato de zinco, ionômero de vidro convencional e modificado por resina, e cimentos resinosos (PIWOWARCZYK, LAUER e SORENSEN, 2005; DELLA BONA, 2009).

Apesar da cimentação de restaurações de zircônia com cimentos tradicionais (fosfato de zinco ou ionoméricos modificados) garantir adequada fixação clínica, a cimentação adesiva é preferível por assegurar maior retenção e adaptação marginal, garantindo maior resistência à fratura e também melhor resultado estético (KERN; WEGNER, 1998; OYAGÜE et al., 2009).

Os cimentos resinosos têm apresentado melhor capacidade de união com a zircônia que outros cimentos, por causa de sua fluidez, capacidade de molhamento e composição (BLATZ et al., 2004; LINDGREN; SMEDS, 2008; YUN et al., 2010); sendo materiais de primeira escolha para a cimentação de próteses cerâmicas às estruturas dentárias, uma vez que apresentam baixa solubilidade e característica estética melhorada. Estes cimentos possuem composições e características similares aos compósitos restauradores e consistem de componentes inorgânicos embebidos em uma matriz orgânica (exemplos: Bis-GMA, TEGDMA, UDMA) (PIWOWARCZYK; LAUER; SORENSEN, 2005; LÜTHY; LOEFFEL; HAMMERLE, 2006; DELLA BONA, 2009; THOMPSON et al., 2011).

A adesão entre as cerâmicas dentárias e os cimentos resinosos é resultado da interação físico-química na interface entre o cimento (adesivo) e a cerâmica (substrato). A contribuição física para o processo de adesão depende do tratamento

de superfície e da topografia do substrato e pode ser caracterizada por sua energia de superfície. A alteração da topografia de superfície pelo condicionamento ácido ou por jateamentos de partículas resulta em modificações na área total de superfície e na molhabilidade do substrato (DELLA BONA, 2009).

A sílica está presente nas porcelanas convencionais ou feldspáticas em altas concentrações sendo a responsável pela rugosidade superficial obtida após o condicionamento com ácido fluorídrico (em concentração de 9 à 10%), o que favorece a formação de micro-retenções que melhoram a união com os materiais cimentantes. Na zircônia a escassez de sílica compromete o processo de condicionamento ácido e posterior silanização, pois o agente silano, componente com afinidade química por sílica, não encontra meios de estabelecer ligação molecular com a cerâmica (CAVALCANTI et al., 2009a; SOUZA et al., 2010; THOMPSON et al., 2011). Desta forma, a aplicação de ácido fluorídrico nestas concentrações, aliada a aplicação de silanos não garantem adesão satisfatória à zircônia, em função do seu alto teor cristalino e ausência ou limitada presença de vidro (CASUCCI et al., 2009; SOUZA et al., 2010; THOMPSON et al., 2011; KOMINE et al., 2012).

Tendo em vista o problema exposto acima, muitos pesquisadores e fabricantes têm despendido esforços para modificar as propriedades da superfície da zircônia, mecânica ou quimicamente, por diversos tratamentos de superfície (YUN et al., 2010).

O jateamento com partículas de óxido de alumínio é rotineiramente realizado nas superfícies das cerâmicas para remover as camadas de contaminantes, aumentando assim a retenção micromecânica entre o agente cimentante e a restauração (DERAND; DERAND, 2000; CURTIS; WRIGHT; FLEMING, 2006; WOLFART et al., 2007). Normalmente, as unidades de abrasão usam partículas de óxido de alumínio com tamanhos que vão desde 25 μm a 250 μm .

O efeito dos jateamentos sobre as propriedades mecânicas da cerâmica de zircônia tem sido repetidamente discutido na literatura e resultados positivos e negativos foram descritos (KOSMAC et al., 1999; ZHANG et al., 2004; CURTIS; WRIGHT; FLEMING, 2006).

Autores afirmam que o jateamento aumenta a resistência à flexão da zircônia porque induz transformações de fase tetragonal-monoclínica, criando camadas compressivas sobre a superfície (KOSMAC et al., 1999; CURTIS;

WRIGHT; FLEMING, 2006). De acordo com estes estudos, a profundidade dos defeitos criados na superfície da zircônia pelo jateamento com óxido de alumínio não excede a espessura das camadas de compressão, justificando a melhora das propriedades nas superfícies jateadas.

Por outro lado, outros pesquisadores (ZHANG et al., 2004) afirmam que tratamentos de superfície mecânicos aplicados às cerâmicas de zircônia, tais como jateamento com óxido de alumínio e abrasão com brocas, podem aumentar a degradação desta ao longo do tempo.

Os tratamentos triboquímicos (silicatização) consistem no jateamento da superfície cerâmica com pó de óxido de alumínio coberto por sílica (os sistemas mais utilizados são o Rocatec e Cojet, ambos da empresa 3M ESPE, Seefeld, Alemanha). O impacto das partículas deste pó gera irregularidades superficiais e aumento localizado da temperatura, fazendo com que a sílica depositada se funda à superfície cerâmica (ATSU et al., 2006; KUMBULOGLU et al., 2006).

Desta forma, a cerâmica passa a ser coberta por uma fina camada de sílica, permitindo união química por meio de silanos (ligações siloxânicas). Os agentes silanizadores aumentam a energia de superfície da cerâmica, melhoram seu molhamento e permitem que materiais hidrofóbicos (cimento resinoso) possam aderir a superfícies hidrofílicas (cerâmicas) (KOSMAC et al., 1999).

Tratamentos triboquímicos são menos eficazes para as cerâmicas de zircônia do que para as cerâmicas vítreas (KERN; WEGNER, 1998), pois as primeiras apresentam maior dureza, o que impede a efetiva impregnação de sílica na sua superfície. Por este motivo, os agentes silanizadores não se ligam adequadamente às cerâmicas de zircônia (KERN; WEGNER, 1998), embora alguns estudos tenham demonstrados bons resultados utilizando o tratamento triboquímico (BOTTINO et al., 2005; ATSU et al., 2006; KUMBULOGLU et al., 2006). Apesar disso, levanta-se a questão se a melhora nos resultados foi em função das ligações siloxânicas ou em função da retenção micromecânica criada pela camada de sílica, sendo isso objeto de estudos futuros.

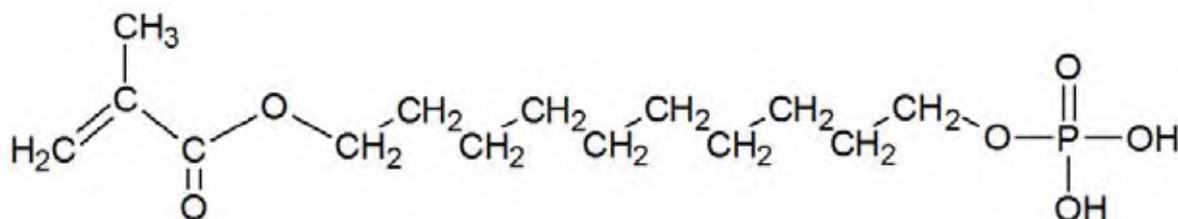
O laser de tem sido proposto para diversas aplicações clínicas de odontologia, incluindo processos cirúrgicos, remoção de tecido afetado por cárie, preparo de cavidades e modificações de superfícies de restaurações cerâmicas (URAL et al., 2010; NODA et al., 2010; FOXTON et al., 2011) .

O principal efeito da energia laser é a conversão de energia da luz em calor, e a interação mais importante entre o laser e o substrato é a absorção da energia do laser pelo substrato (SUBAŞI; INAN, 2012). Assim, a irradiação a laser se torna outra possibilidade para promover o aumento da rugosidade superficial das cerâmicas de zircônia previamente aos processos de cimentação destas restaurações (AKYIL; UZUN; BAYINDIR, 2010).

Como mencionado previamente, na maioria dos sistemas a composição das cerâmicas de zircônia são desprovidas de sílica e isto dificulta a retenção destas à estrutura dentária usando os tradicionais cimentos resinosos. Em uma pesquisa pioneira, Kern e Thompson (1995) mostraram que o uso de um cimento resinoso à base de Bis-GMA não obteve sucesso na adesão de cerâmicas de alumina jateadas com óxido de alumínio. No entanto, quando foi usado um cimento resinoso contendo um monômero fosfatado obteve-se uma durável adesão à alumina.

Algumas evidências demonstram que pode ocorrer uma boa ligação entre cimentos resinosos em conjunto com a utilização *primers* contendo monômeros funcionais tais como o MDP (monômero funcional fosfatado) (Figura 5), às cerâmicas de zircônia. (BLATZ et al., 2004; YOSHIDA; TSUO; ATSUTA, 2006; ÖZCAN; NIJHUIS; VALANDRO, 2008; CAVALCANTI et al., 2009a; LEHMANN; KERN, 2009; SOUZA et al., 2010; KITAYAMA et al., 2010; MIRAGAYA et al., 2011; SOUZA; THOMPSON; BRAGA, 2011).

Figura 5: Estrutura do 10-MDP (MATINLINNA, 2006).



Outros monômeros presentes em cimentos resinosos também podem ter afinidade química com os óxidos de metais (PIWOWARCZYK; LAUER; SORENSEN, 2005; KUMBULOGLU et al., 2006; LÜTHY; LOEFFEL; HAMMERLE, 2006). Por exemplo, o grupo anidro 4 META e o éster metacrilato fosfórico podem também ligar-se quimicamente às cerâmicas de zircônia (KUMBULOGLU et al., 2006). Estes *primers* também podem conter em sua composição VBATDT (6-[4-vinylbenzyl-*n*-

propyl] amino-1,3,5-tri-azine-2,4-dithione), MEPS (*thiophosphoric methacrylate*) e MTU 6(*6-methacryloyloxyhexyl-2-thiouracil-5-carboxylate*) (CAVALCANTI et al., 2009a, SOUZA et al., 2010, SOUZA; THOMPSON; BRAGA, 2011).

Tendo em vista a permanência da preocupação quanto à identificação de uma melhor metodologia de cimentação para as cerâmicas com elevado conteúdo cristalino, faz-se importante avaliar a influência de tratamentos de superfície na resistência de união entre a zircônia estabilizada por ítrio e os cimentos resinosos. Em seguida são mostrados alguns trabalhos que buscaram estudar estas modificações nas superfícies das cerâmicas de zircônia, visando favorecer o aumento da retenção dos agentes cimentantes às mesmas.

1.2.1. ESTUDOS RELACIONADOS

Awliya et al. (1998), condicionaram a superfície da cerâmica à base de alumina com ácido fluorídrico (HF) 9,6% durante 2 minutos. Os resultados mostraram que o ácido apresentou baixos valores de resistência de união em relação ao jateamento com partículas de Al_2O_3 , outro método de condicionamento de superfície utilizado no trabalho, após teste mecânico.

Kern e Wegner (1998) avaliaram o efeito de diferentes métodos de união, antes e após termociclagem (envelhecimento artificial), sobre a superfície de uma cerâmica de zircônia e testaram a hipótese nula de que os métodos de união apropriados para a cerâmica à base de sílica também poderiam ser utilizados para as cerâmicas de alta densidade (como exemplo a zircônia). Os autores aplicaram jateamento com óxido de alumínio em todas as amostras. Os grupos de cimentação formados foram: sistema resinoso convencional à base de Bis-GMA, silano anterior a aplicação do mesmo cimento, tratamento triboquímico (sistema Rocatec, 3M ESPE) seguido da utilização do cimento de Bis-GMA, acrilização seguido da utilização do cimento de Bis-GMA, cimento resinoso modificado à base de MDP (Panavia EX, Kuraray), cimento resinoso modificado à base de MDP (Panavia 21 EX, Kuraray), cimento resinoso modificado por ácidos. Os autores concluíram que os cimentos Panavia EX (Kuraray) e Panavia 21 (Kuraray), que possuem em sua composição MDP não apresentaram diferenças na resistência de união com a cerâmica de zircônia, sendo estes superiores antes e após a termociclagem. Também, que os tratamentos triboquímicos em associação com os agentes silanizadores não

apresentam a mesma eficácia para as cerâmicas de zircônia como para as cerâmicas vítreas.

Kosmac et al. (1999), relataram que, quando uma cerâmica de zircônia é submetida ao jateamento com óxido de alumínio e/ou à abrasão com pontas diamantadas (com partículas grossas), efeitos opostos sobre a resistência à flexão deste material são observados. Os autores do estudo observaram que durante a abrasão da cerâmica com pontas diamantadas, uma vasta quantidade de material foi removido e faíscas foram frequentemente observadas, apesar do uso de refrigeração de água constante. Isto indica que o estresse mecânico e a temperatura foram elevados durante a operação. Por outro lado, o jateamento com óxido de alumínio aumentou a resistência à flexão da cerâmica testada. Os pesquisadores sugerem que isto aconteceu, pois o jateamento induziu transformações de fase tetragonal-monoclínica na superfície do material, o que provavelmente criou camadas compressivas sobre este.

Derand e Derand (2000) obtiveram resultados não semelhantes ao estudo de Wegner e Kern (2000). Os autores avaliaram a resistência de união ao cisalhamento, com diferentes tempos de armazenagem, entre uma cerâmica de zircônia e 3 cimentos resinosos (Panavia 21, Kuraray; Twinlook, Kulzer; Superbond C&B, Sun Medical). Foram testados também 4 tratamentos de superfície aplicados à zircônia: jateamento com óxido de alumínio com partículas de 50 μ m e 250 μ m, jateamento com óxido de alumínio de 50 μ m associado ao condicionamento com ácido fluorídrico (38%) e asperização com ponta diamantada. Os autores concluíram que o condicionamento com ácido fluorídrico não aumentou os valores de retenção de maneira significativa e a armazenagem por uma semana em água aumentou os valores de adesão em cerca de 20% em relação aos demais grupos. Os maiores valores de resistência de união foram apresentados pelo cimento Superbond C&B, que não é provido de MDP em sua composição e sim do grupo anidro 4-META. Ao final, autores afirmaram que ainda não era possível estabelecer um tratamento padrão para cerâmicas de elevado conteúdo cristalino e, por apresentarem redução da fase vítrea, são ácido-resistentes.

Madani et al. (2000), utilizaram HF 5 e 9,5%, por 2 minutos, para condicionar a superfície de uma cerâmica à base de alumina. Concluíram que houve sucesso na ligação do cimento com a cerâmica após ser usado esse método de tratamento de

superfície, após ensaio mecânico. Os valores de resistência ao cisalhamento das amostras In-Ceram diminuíram com o aumento da concentração de HF.

Wegner e Kern (2000), ao avaliarem, antes e após termociclagem, a resistência de união entre cimentos contendo monômeros funcionais fosfatados (MDP) à cerâmica de zircônia, concluíram que estes formam uma união durável com a cerâmica, pois apresentam grande resistência à degradação da água. Baseados nestes resultados, estes autores recomendaram que fosse usado clinicamente para cimentação de cerâmicas de zircônia cimentos que possuem MDP em sua composição.

Michida et al. (2003), utilizaram cerâmica aluminizada, condicionando-a com H_2SO_4 , porém não foi mencionado o tempo nem a concentração utilizada. Os autores afirmaram que, após ensaios mecânicos, o condicionamento com ácido sulfúrico não teve eficácia em proporcionar união entre cerâmicas aluminizadas com baixo teor de sílica aos cimentos resinosos.

Blatz et al. (2004), avaliaram a resistência de união de diferentes silanos e cimentos, antes e após termociclagem, utilizados nas restaurações de cerâmicas zircônia. Todos os grupos formados receberam jateamento com óxido de alumínio na superfície da cerâmica anteriormente aos procedimentos de cimentação. Os grupos foram ordenados da seguinte forma: sistema silano/adesivo Clearfil SE Bond (Kuraray) + Porcelain Bond Activador (Kuraray) cimentado com Panavia F (Kuraray), Sistema adesivo Clearfil SE Bond + Porcelain Bond Activador cimentado com RelyX ARC (3M ESPE), Silano Ceramic primer (3M ESPE) + adesivo Single Bond (3M ESPE) cimentado com RelyX ARC (3M ESPE), Cimento Panavia F sem aplicação de nenhum agente silano. Os autores observaram que a termociclagem reduziu significativamente a resistência de união e que, o sistema silano/adesivo (Clearfil SE Bond) que contém MDP em sua composição proporciona uma adesão superior, sendo que esta união não é influenciada pelo agente cimentante resinoso usado.

Piwowarczyk, Lauer e Sorensen (2004), condicionaram a superfície de uma cerâmica à base de alumina por 20 e 90 segundos, com HF 5%. Os autores afirmam que o condicionamento com ácido fluorídrico é um método estabelecido para resistência de união cada vez maior. Este processo resulta em uma área de superfície maior e uma maior rugosidade da superfície, que oferece a oportunidade de aumentar a interação física e retenção mecânica melhorada, após testes mecânicos.

Zhang et al. (2004), demonstraram que a resistência mecânica de uma cerâmica de zircônia a qual foi aplicado um jateamento com óxido de alumínio diminuiu significativamente quando as amostras testadas foram submetidas à fadiga. Segundo os autores, isto pode ser indicativo da presença de defeitos na superfície após o ato do jateamento, que são exacerbados com a carga cíclica afetando negativamente as propriedades do material. Assim, qualquer outra ação de raspagem ou abrasão realizada durante o procedimento de cimentação pode aumentar as falhas superficiais criadas pelo jateamento podendo resultar na propagação de uma trinca.

Bottino et al. (2005), avaliaram o efeito da silicatização na resistência à microtração de uma cerâmica de zircônia que foi submetida a diferentes tratamentos de superfície e cimentadas com um cimento resinoso. Os grupos formados foram: somente jateamento com partículas de óxido de alumínio (grupo controle), tratamento triboquímico 1 (jateamento com partículas de óxido de alumínio de 110µm e jateamento com partículas de óxido de alumínio modificada por sílica de 110µm além de aplicação de silano – sistema Rocatec, 3M ESPE) e tratamento triboquímico 2 (utilização dos mesmos procedimentos do grupo anterior com o segundo passo modificado onde as partículas modificadas por sílica possuem uma granulação de 30µm - sistema CoJet , 3M ESPE). Com base nos resultados os autores afirmam que os tratamentos triboquímicos apresentaram valores estatisticamente maiores que o grupo controle, confirmando a hipótese testada de que a silicatização aumentaria a resistência de união nas cerâmicas de zircônia.

Piowarczyk, Lauer e Sorensen (2005), avaliaram a resistência ao cisalhamento, antes e após termociclagem, de diferentes tipos de agentes cimentantes a uma cerâmica de zircônia, após a utilização de dois tratamentos de superfície: jateamento com partículas de óxido de alumínio e tratamento triboquímico (sistema Rocatec, 3M ESPE). Para cada tratamento foram utilizados 11 cimentos, variando conforme a classe: cimento de fosfato de zinco (Fleck's zinc cement, Mizzy Inc.), 2 cimentos de ionômero de vidro convencionais (Fuji I, GC; Ketac-Cem, 3M ESPE), 3 cimentos de ionômero de vidro modificados por resina (Fuji Plus, GC; Fuji Cem, GC; RelyX Luting, 3M ESPE), 4 cimentos resinosos convencionais (RelyX ARC, 3M ESPE; Panavia F, Kuraray; Variolink II, Ivoclar Vivadent; Compolute, 3M ESPE) e 1 cimento resinoso auto-adesivo (RelyX UniCem, 3M ESPE). Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que a união da zircônia com o

cimento de fosfato de zinco, cimento de ionômero de vidro convencional e modificado por resina, não foi estável após a termociclagem. Nos grupos dos cimentos resinosos os valores variaram bastante, sendo que o RelyX Unicem apresentou os maiores valores de resistência adesiva. Os autores ressaltam que a presença de monômeros funcionais na composição deste cimento contribui para uma maior resistência com a zircônia.

Amaral et al. (2006), em um estudo semelhante ao de Bottino, Valandro, Scotti e Buso (2005) concluíram também que ambos os sistemas de silicatização (Cojet e Rocatec, 3M ESPE) foram superiores para a melhoria da resistência adesiva de cimentos resinosos a uma cerâmica de zircônia, quando comparados ao grupo jateado somente com óxido de alumínio. No entanto, neste estudo foi discutida uma possível perda de material em detrimento do tratamento de superfície, o que poderia resultar em possíveis falhas na margem das próteses confeccionadas em zircônia, principalmente quando partículas maiores são utilizadas no jateamento.

Atsu et al. (2006), testaram se haveria aumento na resistência de união entre uma cerâmica de zircônia e um cimento resinoso quando à superfície da cerâmica fossem aplicados tratamento triboquímico juntamente com a aplicação de um silano e um adesivo que contém MDP. Os autores observaram que quando foi aplicado o tratamento triboquímico houve um aumento significativo nos valores de resistência e isto foi explicado devido à ligação química entre as partículas de sílica na superfície da cerâmica e o agente silanizador. Dessa forma, obteve-se o maior valor quando se associou o sistema de silicatização aos agentes adesivos e ao silano, confirmando a hipótese testada.

Curtis, Wright e Fleming (2006), estudaram os efeitos da interação entre jateamento com partículas de óxido de alumínio e abrasão com pontas diamantadas de grãos finos (20 μm a 40 μm) quando foram comparadas com à utilização de pontas com diamantes mais grosseiros (125 μm a 150 μm). Observou-se que os tratamentos feitos com pontas diamantadas de menores diâmetros reduzem a rugosidade da superfície e providenciam a formação de camadas de compressão sobre a superfície. Por outro lado, as pontas diamantadas grossas reduzem a resistência à flexão e confiabilidade das cerâmicas de zircônia.

Kumbuloglu et al. (2006), avaliaram a resistência de união, antes e após termociclagem, entre uma cerâmica de zircônia e de dois sistemas de cimentação após a utilização de duas formas de tratamento de superfície. As cerâmicas foram

submetidas ao jateamento com partículas de óxido de alumínio ou ao tratamento triboquímico. Combinado ao tratamento, foram utilizados dois cimentos resinosos (RelyX Unicem, 3M ESPE e Panavia F, Kuraray), ambos com uma composição ácida. Os autores encontraram uma maior resistência de união quando da utilização do tratamento triboquímico associado ao cimento RelyX Unicem e os menores valores foram vistos quando utilizaram o cimento Panavia F adicionalmente ao jateamento com óxido de alumínio.

Lüthy, Loeffel e Hammerle (2006), avaliaram a resistência adesiva, antes e após termociclagem, de diferentes cimentos a uma cerâmica de zircônia jateada previamente com partículas de 110µm de óxido de alumínio. Para isso utilizaram um cimento de ionômero de vidro (Ketac-Cem, 3M ESPE), um cimento resinoso à base de Bis-GMA (Nexus, Kerr), um resinoso à base de anidro 4-META (Superbond C&B, Sun Medical) e três cimentos resinosos à base de monômero fosfatado (Panavia 21, Kuraray; Panavia F, Kuraray; Rely X Unicem, 3M ESPE). Para o cimento Nexus, foi formado outro grupo, utilizando como tratamento a silicatização (sistema Rocatec, 3M ESPE). Com base nos resultados, os autores concluíram que o cimento de ionômero de vidro e o cimento resinoso à base de Bis-GMA apresentaram os menores valores de resistência de união com a cerâmica. Não houveram diferenças estatisticamente significantes entre o cimento Superbond C&B e o cimento RelyX Unicem, sendo que a termociclagem diminuiu a resistência de ambos. Em relação aos cimentos Panavia, ambos sofreram aumento na resistência após termociclagem, sendo que o Panavia 21 foi o cimento que teve maior valor de resistência adesiva.

Yoshida, Tsuo e Atsuta (2006), afirmaram que a resistência de união entre um cimento resinoso e duas diferentes estruturas de cerâmicas de zircônia aumenta significativamente quando as superfícies são condicionadas com um *primer* para metal experimental à base de MDP. No entanto, os autores comentam que este vínculo não resiste ao envelhecimento térmico. Mostraram também que uma mistura deste *primer* de metal experimental com um agente experimental à base de zirconato (Zirconate Primer) reforça a ligação entre o cimento resinoso e a cerâmica de zircônia. Concluem que esta mistura pode ser uma forma clinicamente eficaz para melhorar a ligação destes materiais e deveria ser mais investigada.

Wolfart et al. (2007), avaliaram a força e a durabilidade, antes e após termociclagem, da união de dois cimentos resinosos, um contendo MDP em sua base (Panavia F, Kuraray) e outro à base de Bis-GMA (Variolink II, Ivoclar Vivadent)

a uma cerâmica de zircônia. Também avaliaram dois tratamentos de superfície na zircônia: jateamento com partículas de óxido de alumínio e limpeza por 15 segundos com jato de hidrocarboneto de sódio. Os melhores resultados de resistência de união frente aos testes de cisalhamento foram vistos com o uso do material à base de MDP, para a zircônia que foi tratada através de jateamento abrasivo (óxido de alumínio), enquanto as demais amostras apresentaram forças adesivas muito baixas.

Lindgren e Smeds (2008), observaram o desempenho de tratamentos de superfície e do armazenamento em água sobre a resistência ao cisalhamento de uma cerâmica de zircônia. Foram formados três grupos, sendo todos cimentados com RelyX Unicem (3M ESPE): aplicação do cimento sem nenhum tratamento na superfície da cerâmica, aplicação de um *primer* para metal (Metal Primer II, GC) e cimento e aplicação de um *primer* para cerâmica (Ceramic Primer, 3M ESPE) e cimento. Após os testes, os corpos de prova foram submetidos ao jateamento com partículas de óxido de alumínio de 110µm e foram repetidas as cimentações e os testes de cisalhamento após as devidas estocagens em água. Os autores concluíram que nos grupos testados 24 horas após a cimentação a resistência de adesão do cimento resinoso à cerâmica foi aumentada pelo jateamento com óxido de alumínio e pelo tratamento com ambos os *primers*, quando comparados ao grupo que não foi aplicado nenhum *primer*. Após 180 dias, o grupo em que foi aplicado o *primer* metálico teve uma resistência maior do que o grupo do *primer* cerâmico e do grupo sem *primer*. Segundo os pesquisadores, a estocagem não afetou a resistência de união dos grupos que foram jateados com óxido de alumínio e receberam tratamento com *primer* de metal. Os autores consideraram que o jateamento com óxido de alumínio e o tratamento superficial com um *primer* metálico é um método eficiente para aumentar a resistência de união em superfícies cerâmicas à base de zircônia.

Vasconcellos et al. (2007), condicionaram a superfície de uma cerâmica à base de alumina com HF 10% durante 5 minutos, e concluíram que não houve resistência de união satisfatória, após ensaio mecânico.

Özcan, Kerkdijk e Valandro (2008), realizaram uma avaliação de alguns cimentos resinosos (Panavia F 2.0, Kuraray; Multilink, Ivoclar Vivadent; SuperBond, Sun Medical) com composições químicas diversas, seguindo as respectivas instruções dos fabricantes, para testar suas qualidades na resistência de união com

uma cerâmica de zircônia, antes e após termociclagem. O cimento Panavia F 2.0 foi superior na resistência adesiva quando os testes de cisalhamento foram feitos logo após a cimentação. No entanto, todos os sistemas testados foram incapazes de oferecerem resistência de união à cerâmica quando os ensaios foram feitos após a termociclagem, até mesmo o cimento Panavia F 2.0.

Özcan, Nijhuis e Valandro (2008), avaliaram os efeitos de vários métodos para condicionamento da superfície de uma cerâmica de zircônia visando o aumento da resistência de união com cimento resinoso Panavia F 2.0 (Kuraray) contendo MDP, antes e após termociclagem. Os grupos foram formados de acordo com os tratamentos de superfície feitos na cerâmica: jateamento com óxido de alumínio 50µm + aplicação de Alloy Primer (Kuraray); jateamento com óxido de alumínio 50µm + aplicação de Cesead II Opaque Primer (Kuraray); jateamento com óxido de alumínio 50µm + aplicação de Silano-Pen + agente silanizador (Bredent); tratamento triboquímico (sistema Rocatec, 3M ESPE) + aplicação de agente silanizador ESPE-sil (3M ESPE). Os autores relataram que os grupos que foram jateados com óxido de alumínio com partículas de 50µm, que são métodos viáveis para serem utilizados no consultório diretamente pelo dentista, são uma alternativa viável para o tratamento superficial das restaurações em cerâmica de zircônia previamente à cimentação. Isso pois, neste estudo não foram encontradas diferenças estatísticas na resistência de união da cerâmica com o cimento resinoso quando foram comparados com métodos de tratamentos geralmente aplicados em laboratórios de prótese.

Re et al. (2008), avaliaram a resistência ao cisalhamento de dois cimentos resinosos contendo MDP (Panavia F 2.0, Kuraray; RelyX Unicem, 3M ESPE) para superfícies de duas cerâmicas de zircônia quando foram submetidas a três tratamentos de superfície (jateamento com dois tipos de partículas de óxido de alumínio, e tratamento triboquímico com sistema Rocatec, 3M ESPE). Com base nos resultados, os autores concluíram que a rugosidade da superfície dada pelo jateamento aumentou a resistência de união dos cimentos para a zircônia, sendo que o Panavia F 2.0 foi menos influenciado pelos tratamentos que o RelyX Unicem.

Spohr et al. (2008), avaliou as possíveis melhorias na resistência de união de um cimento resinoso com um cerâmica de zircônia quando esta é submetida a diferentes tratamentos de sua superfície. Todos os grupos foram jateados com óxido de alumínio e condicionados com um *primer*. Um grupo recebeu adicionalmente

irradiação a laser Nd-YAG e outro jateamento com partículas de sílica. Ao final os autores afirmaram que houve diferenças estatísticas entre os grupos, sendo que o irradiado por laser foi o que ofereceu maior resistência de união, seguido por aquele que recebeu jateamento partículas sílica.

Casucci et al. (2009), aplicaram diversas modificações do tipo químico-mecânicas para aumentar a rugosidade na superfície de uma cerâmica de zircônia. Foram testados: jateamento com óxido de alumínio, aplicação de ácido fluorídrico 9,5% por 90 segundos, condicionamento por infiltração seletiva (proposto por ABOUSHELIB; KLEVERLAAN; FEILZER, 2007) e uma solução experimental aquecida à base de etanol, ácido clorídrico à 37% e cloreto de ferro, em diferentes tempos de aplicação. Após obterem as médias das rugosidades das superfícies através de microscopia de força atômica, os autores concluíram que todas as soluções testadas foram capazes de criar um significativo aumento na rugosidade da superfície da cerâmica de zircônia, exceto o ácido fluorídrico, o qual não apresentou imagens com diferenças significativas comparadas às do grupo controle (ausência de tratamento).

Lehmann e Kern (2009), realizaram um estudo para avaliar resistência de união de cimentos resinosos a uma cerâmica de zircônia jateadas com óxido de alumínio antes e após termociclagem, utilizando dois diferentes *primers*. Os grupos testados foram: cimento Multilink Automix (Ivoclar Vivadent) sem aplicação de *primer*; cimento Multilink Automix, com aplicação do Metal/Zircônia Primer (Ivoclar Vivadent); cimento Multilink Automix, com aplicação do Alloy Primer (Kuraray); cimento Panavia F (Kuraray) que foi utilizado como controle. Os autores relataram que a aplicação de *primers* para o cimento Multilink Automix melhorou significativamente a resistência de união, quando comparados aos grupos sem aplicação de *primers*; após a termociclagem, no grupo do Multilink Automix sem *primer*, os corpos de prova desuniram espontaneamente. Já o grupo que foi aplicado o Alloy Primer não mostrou diferença estatisticamente significativa em relação ao grupo controle. Concluíram que o uso de *primers* na superfície da zircônia melhora a resistência de união.

Cavalcanti et al. (2009a), avaliaram a influência de tratamentos de superfície e *primers* metálicos na resistência de união de uma cerâmica de zircônia. Os grupos foram formados de acordo com os tratamentos mecânicos de superfície: sem tratamento de superfície, jateamento com partículas de óxido de alumínio e

irradiação com laser Er-YAG. Depois, os grupos foram subdivididos em quatro grupos: sem tratamento, aplicação de um *primer* à base de MDP (Alloy Primer, Kuraray), aplicação de um *primer* à base de MEPs (Metal Primer II, GC) e aplicação de *primer* à base 6-MTU (Metalite, TokuyamaCorp). Após os tratamentos de superfície e aplicação dos *primers*, cada grupo foi dividido de acordo com o cimento utilizado: cimento à base de MDP (Panavia F 2.0, Kuraray) e cimento à base de Bis-GMA (Calibra, Dentsply). Os autores observaram que o jateamento aumentou a resistência de união para ambos os cimentos e os corpos de prova jateados e irradiados com laser apresentaram maiores valores para o cimento à base de Bis-GMA, quando comparados ao cimento que possui MDP em sua composição. Nas superfícies que não foram feitos tratamentos, os cimentos se comportaram de maneira semelhante. Os *primers* metálicos aumentaram a resistência de união, independente do cimento e do tratamento de superfície mecânico. Concluíram que o jateamento com óxido de alumínio em associação com *primers* metálicos aumentam a resistência de união dos cimentos resinosos testados com a cerâmica de zircônia.

Oyagüe et al. (2009), avaliaram a influência do condicionamento de superfície e da seleção do cimento resinoso na resistência à micro-tração de uma cerâmica de zircônia. Os tratamentos de superfície foram o jateamento com partículas de óxido de alumínio e tratamento triboquímico (Rocatec, 3M ESPE). Os cimentos utilizados foram: Calibra (Dentsply), Clearfil Esthetic Cement (Kuraray) e o RelyX Unicem (3M ESPE). Os autores perceberam que o cimento Clearfil Esthetic Cement apresentou valores de união estatisticamente superior aos outros cimentos. Relacionaram o fato à presença de MDP no sistema silano/cimento, mostrando a capacidade do monômero ácido de reagir com o substrato. Desse modo, a seleção do cimento pareceu ser um fator relevante para adesão das cerâmicas de zircônia.

Noda et al. (2010), caracterizaram através de várias metodologias os danos e modificações estruturais causados à superfície de uma cerâmica de zircônia após esta ser irradiada por laser Nd-YAG. Ao final, com base nos resultados e na metodologia aplicada, os autores não recomendam a irradiação com este laser na zircônia, pois induz a formação de micro-trincas e reduz a quantidade de oxigênio presente na estrutura da cerâmica, ocorrendo uma diminuição de resistência mecânica do material.

Ural et al. (2010), comparam a resistência de união de uma cerâmica de zircônia com diferentes tratamentos superficiais com um cimento resinoso. As

superfícies foram modificadas através do uso de irradiação com laser de CO₂, jateamento com óxido de alumínio e condicionamento com ácido fluorídrico à 9,6%. Quando estes espécimes foram comparados ao grupo controle, os autores concluíram que somente o grupo que foi condicionado com laser obteve valores estatisticamente superiores na resistência de união do cimento com a cerâmica.

Akyil, Uzun e Bayindir (2010), estudaram diversas combinações de tratamentos superficiais aplicados na cerâmica de zircônia com intuito de aumentar sua resistência de união a um cimento resinoso. Os tratamentos comparados foram: jateamento com óxido de alumínio, tratamento triboquímico com partículas de sílica e lasers de CO₂, Er-YAG, Nd-YAG. Também testaram a combinação do jateamento com óxido de alumínio com os lasers citados. Ao final concluíram que o jateamento com óxido de alumínio e o tratamento triboquímico dados à cerâmica foram mais efetivos no aumento da resistência de união com o cimento resinoso. Também, os lasers de Er-YAG e CO₂ podem aumentar a resistência de união e que o laser Nd-YAG pode diminuir a força de adesão. Os condicionamentos com lasers de Er-YAG e CO₂ em associação com o jateamento com óxido de alumínio podem diminuir a resistência de união com o agente cimentante, porém esta associação no caso de irradiação com laser de Nd-YAG pode ser benéfica para o aumento da adesão.

Shahin e Kern (2010), avaliaram a retenção, antes e após termociclagem, de coroas de zircônia cimentadas com dois cimentos convencionais (cimento de ionômero de vidro Ketac Cem Maxicap, 3M ESPE e cimento de fosfato de zinco Hoffmann Quick, Setting/Hoffman) e um cimento resinoso (Panavia 21, Kuraray). Cada grupo foi subdividido em dois subgrupos: com e sem jateamento com partículas de óxido de alumínio. Os autores observaram que o jateamento aumentou a retenção da coroa, enquanto que a termociclagem diminuiu. Perceberam também que, o cimento resinoso apresentou valores de retenção estatisticamente maior quando comparados aos cimentos convencionais. Relataram ainda que a utilização de cimentos resinosos contendo MDP em superfícies cerâmicas jateadas podem ser recomendados como o método de cimentação mais retentivo.

Souza et al. (2010), a partir da afirmação que os métodos de jateamento causam danos na superfície das cerâmicas de zircônia, ressaltaram que uma técnica ideal para aumentar a união das cerâmicas de zircônia aos cimentos resinosos, seria através de interação química entre estes. Desta forma, analisaram o efeito de *primers*, sistemas de cimentação disponíveis comercialmente e termociclagem na

resistência adesiva da zircônia. As amostras de zircônia foram tratadas quimicamente com Alloy Primer (Kuraray) ou com Epiguard Primer (Kuraray), ambos contendo o MDP, sendo que o primeiro possui outro monômero (VBATDT) em sua composição, o qual apresenta uma ligação direta com metais nobres. O grupo controle não recebeu nenhum tratamento. As amostras foram cimentadas com RelyX Unicem (3M ESPE) ou com o Panavia 21 (Kuraray). Após os ensaios de microtração os autores observaram que os grupos tratados com o Alloy Primer apresentaram valor de união mais alto que os grupos tratados com o Epiguard Primer e que os grupos controles tiveram os valores de união menor. Quanto ao agente de cimentação, o RelyXUnicem promoveu resistência de união maior quando comparado com o Panavia 21. A média de resistência de união diminuiu após o processo de termociclagem. Ainda, que a aplicação de *primer* contendo MDP pode aumentar a resistência de união entre a zircônia e o sistema de cimentação, sem nenhum tratamento mecânico, dependendo do sistema de cimentação utilizado. Ao final, enfatizam que o tratamento químico pode resultar em uma alternativa confiável para alcançar resistência de união.

Yun et al. (2010), estudaram a influência do jateamento com óxido de alumínio (partículas de 90µm) e de *primers* metálicos na resistência ao cisalhamento de três diferentes cimentos resinosos para uma cerâmica de zircônia, antes e após termociclagem. As amostras foram divididas em 12 grupos, de acordo com o tratamento (controle, jateamento, aplicação de *primer* metálico, jateamento mais aplicação de *primer* metálico) e com o cimento resinoso (dupla polimerização: Panavia F 2.0, Kuraray; polimerização química: Superbond C&B, Sun Medical; auto-adesivo: M Bond, Tokuyama Corp.). Os *primers* utilizados foram produzidos e recomendados pelos mesmos fabricantes para cada cimento resinoso. Os autores concluíram que o tratamento da superfície somente com *primers* metálicos pode não garantir união durável da zircônia à cimentos resinosos e que o jateamento associado a *primers* foi eficaz para os três cimentos testados, especialmente para Panavia F 2.0.

Magne, Paranhos e Burnett (2010), testaram o efeito de um novo *primer* experimental, uma mistura de monômeros de ácido carboxílico e organofosfatos na resistência adesiva da zircônia. As amostras de zircônia foram jateadas com partículas de óxido de alumínio de 50µm e divididas em oito grupos (n=5), de acordo com *primer* e o sistema de cimentação (BisCem, Bisco; Duo-Link, Bisco; Panavia F

2.0, Kuraray). Estes cimentos foram aplicados em superfícies sem tratamento e tratadas com o *primer* experimental. Em outro grupo, utilizaram o Panavia F 2.0 como cimento, sendo a superfície da zircônia tratada com outro *primer* (Clearfil Ceramic Primer) que contém MDP. As amostras foram armazenadas por 24h e submetidas ao ensaio de cisalhamento. Os autores observaram que os grupos que utilizaram o *primer* experimental apresentaram os maiores valores de união. Quando utilizaram o Panavia F 2.0 com o Clearfil Ceramic Primer os valores foram baixos, similares aos grupos sem aplicação de *primer*, indicando que, quando o agente de cimentação apresenta MDP em sua composição, pode não ser necessário utilizar um *primer* que o contenha.

Kitayama et al. (2010), compararam a influência de diferentes *primers* e cimentos resinosos na resistência à tração de uma cerâmica à base de sílica e uma cerâmica de zircônia. Todas as amostras de cerâmica foram jateadas com partículas de óxido de alumínio de 70µm. Para cada agente cimentante, existia um grupo sem utilização de *primer* e o outro com a aplicação de *primer* do mesmo fabricante do cimento, da seguinte forma: Bistite II + Tokuso Ceramic Primer (Tokuyama Corp.), Linkmax + CG Ceramic Primer (GC), RelyX ARC + RelyX Ceramic Primer (3M ESPE), Panavia F 2.0 + Clearfil Ceramic Primer (Kuraray) e Resicem + Shofu Porcelain Primer ou AZ Primer (Shofu). Após os ensaios de tração, os autores observaram que os *primers* contendo agente silano são efetivos para cerâmica à base de sílica e que os *primers* contendo MDP e monômero éster fosfato aumentam a resistência de união dos cimentos resinosos a zircônia, fato que pode ser explicado devido ao jateamento prévio na superfície da zircônia.

Miragaya et al. (2011), avaliaram a influência de alguns tratamentos de superfície dado a uma cerâmica de zircônia na resistência de união com dois cimentos resinosos (RelyX Arc, convencional, 3M ESPE; RelyX UCem, auto-adesivo, 3M ESPE). Os grupos formados foram: controle (sem tratamento), jateamento com partículas de óxido de alumínio de 50µm, aplicação de um *primer* contendo MDP, tratamento triboquímico com sistema Rocatec (3M ESPE). Os resultados mostraram valores superiores na resistência de união nos grupos cimentados com RelyX UCem e que foram aplicados o *primer* ou feito o tratamento triboquímico. Também concluíram que independentemente do tratamento superficial adotado, o cimento auto-adesivo apresentou melhores resultados na resistência de união com a cerâmica do que o cimento convencional.

Foxton et al. (2011), avaliaram a durabilidade após seis meses da união adesiva entre cimentos resinosos e cerâmicas de alumina e zircônia, quando estas foram submetidas a tratamentos superficiais com jateamento com óxido de alumínio ou laser Er-YAG previamente à cimentação com dois cimentos de cura dual. Os autores concluíram que no caso da cerâmica de zircônia o tratamento prévio com laser diminuiu a resistência de união na avaliação após seis meses quando comparado aos espécimes que foram jateados com óxido de alumínio.

Souza, Thompson e Braga (2011), testaram a influência da aplicação de *primers* (Metaltite, Tokuyama Corp; Alloy Primer, Kuraray; Totalbond, Sun Medical; Metal Primer II, GC) na superfície de uma cerâmica de zircônia quando avaliada a resistência adesiva com dois cimentos resinosos (Panavia F 2.0, Kuraray; RelyX Unicem, 3M ESPE), antes e após termociclagem. Os autores concluíram que uso do Alloy Primer aumentou a resistência adesiva entre a cerâmica e o cimento RelyX Unicem. Os valores de resistência de adesão obtidos antes da termociclagem foram significativamente mais altos com o cimento Panavia F 2.0 porém, após este procedimento, ambos os agentes cimentantes apresentaram-se de maneira similar.

Demir, Subaşı e Ozturk (2012), avaliaram a rugosidade e a morfologia da cerâmica de zircônia após o jateamento com óxido de alumínio ou a irradiação com laser de Er-YAG em diferentes intensidades (200, 300 e 400 mJ). Através de estudo estatístico e análises microscópicas, os autores concluíram que a maior intensidade de energia de laser aplicada e o jateamento com óxido de alumínio pode ser aplicada previamente à cimentação de restaurações de zircônia, porém o jateamento com óxido de alumínio foi o método de tratamento superficial mais efetivo neste estudo.

Subaşı e Inan (2012), estudaram a morfologia e rugosidade das superfícies de uma cerâmica de zircônia quando esta foi modificada através de alguns condicionamentos: jateamento com óxido de alumínio com partículas de 110µm, irradiação com laser Er-YAG e tratamento triboquímico com partícula de óxido de alumínio revestidas por sílica. De acordo com resultados estatísticos da rugosimetria e imagens de microscopia de força atômica (AFM) e eletrônica de varredura (SEM), os autores concluíram que todos os tratamentos de superfície testados aumentam a rugosidade e produzem retenções micromecânicas na superfície da cerâmica de zircônia e podem ser usados previamente à cimentação, no entanto, o jateamento

com óxido de alumínio foi o tratamento que mais apresentou retenções micromecânicas.

Akin et al (2012), investigaram a influência do tratamento superficial de uma cerâmica de zircônia com laser Er-YAG em testes de resistência adesiva e microinfiltração. Os autores concluíram que o tratamento com laser aumenta a qualidade de retenção e diminui a microinfiltração na interface cimento resinoso/cerâmica.

Komine et al. (2012), buscaram avaliar a força de adesão entre uma cerâmica de zircônia e um compósito restaurador estético indireto. Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas dos diversos tratamentos superficiais feitos na cerâmica afim de aumentar a adesão entre os materiais. Ao final, imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) similares entre amostras controle (sem nenhum tratamento superficial) e amostras tratadas com ácido fluorídrico 9,5% por 60 segundos foram observadas.

Como dito anteriormente, a alteração da topografia de superfície pelo condicionamento ácido resulta em modificações na área total de superfície e na molhabilidade do substrato (DELLA BONA, 2009). A seguir é apresentada a Tabela 2, na qual são relacionados os dados provenientes de trabalhos mencionados na revisão acima, em que foram utilizados ácidos no condicionamento de cerâmicas com alto teor cristalino (alumina e zircônia).

Tabela 2: Dados provenientes da literatura.

Ácido utilizado	Concentração do ácido (%)	Tempo de condicionamento (s)	Tipo de cerâmica	Referência
HF	9,6	120	Alumina	AWLIYA et al. (1998)
HF	5,0	120	Alumina	MADANI (2000)
	9,5			
H ₂ SO ₄	---	---	Alumina	MICHIDA et al. (2003)
HF	5,0	20	Alumina	PIWOWARCZYK, LAUER E SORENSEN (2004)
		90		
HF	10	300	Alumina	VASCONCELLOS et al. (2007)
HF	38	720	Zircônia	DERAND, DERAND (2000)
HF	9,5	90	Zircônia	CASUCCI et al. (2009)
HF	9,6	60	Zircônia	URAL et al. (2010)
HF	9,5	60	Zircônia	KOMINE et al. (2012)

Com base nas informações extraídas da Tabela 2 foi possível inferir os tipos de ácidos e tempos de condicionamento para o presente projeto de pesquisa e são apresentados na Tabela 3 no item 3.2.

2. OBJETIVOS

Estudaram-se as propriedades Físico-Químicas das diferentes superfícies de zircônia condicionadas. Foram testados diferentes condicionamentos ácidos, a irradiação com feixe de laser Yb:YAG e sua associação ao condicionamento ácido, para provocar modificações na superfície da cerâmica, visando favorecer o processo de adesão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. OBTENÇÃO DOS ESPÉCIMES DE ZIRCÔNIA

Os espécimes da cerâmica à base de Zircônia foram obtidos com auxílio do Laboratório de Prótese ERO (ERO PRÓTESE ODONTOLÓGICA S/S LTDA. Rua Oscar Freire, nº 1784 – São Paulo – SP).

Os espécimes foram obtidos a partir de blocos cerâmicos do sistema na sua forma pré-sinterizada, os quais foram projetados e usinados através do método CAD/CAM. Foi utilizado um sistema de CAD provido de um escâner específico (Scanner Lava™, 3M ESPE) (Figura 6), para a leitura das dimensões do cp proposto; em seguida, estas imagens capturadas foram repassadas para um software também específico do sistema (Lava™ Software, 3M ESPE) (Figura 7).

Figura 6: Ilustração do Sistema Scanner Lava™.



Figura 7: Ilustração da aplicação do Software Sistema Lava™.



A informação processada e estruturada com o auxílio do referido software foi repassada para uma unidade de fresagem - CAM: Fresadora Lava CNC 500™ (Lava, 3M ESPE) (Figura 8). Após o processo de fresagem do bloco pré-sinterizado, foram obtidos os espécimes na sua forma pré-sinterizada.

Figura 8: Ilustração da Fresadora Lava CNC 500™.



Em seguida, os espécimes foram sinterizados em forno específico do sistema (Lava™ Furnace 200, 3M ESPE) (Figura 9), por 3 horas à temperatura de aproximadamente 1500 °C.

Figura 9: Ilustração do Lava™ Furnace 200.



Assim, foram obtidos 20 espécimes do sistema Lava™ (Lava, 3M ESPE), na forma sinterizada, tal qual é utilizada clinicamente, com formato de paralelepípedo e com dimensões de 10 x 7 x 5 mm (Figura 10).

Figura 10: Espécimes de Zircônia sinterizada.



3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Os espécimes foram lavados em ultrassom (Ultra Sonic Cleaner, Unique, Indaiatuba, SP, Brasil) por 5 minutos e posteriormente, secos e pesados em balança analítica (Quimis Aparelhos Científicos LTDA., Diadema, SP, Brasil) e as suas superfícies foram condicionadas com ácido fluorídrico 10% (Condac Porcelana, FGM, Joinville, SC, Brasil) na forma de gel, ácido fluorídrico 40% (Êxodo Científica,

Indaiatuba, SP, Brasil) e ácido sulfúrico 95-98% (Synth Diadema, SP, Brasil) - ambos na forma líquida - em concentrações e tempos diferentes, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Ácidos utilizados para o condicionamento das amostras.

Ácido	Concentração (%)	Tempos de condicionamento (s)
HF	10	240
HF	40	90 210
H ₂ SO ₄	95-98	210

O condicionamento para o H₂SO₄ se procedeu colocando-se o espécime no fundo de um béquer e acrescentou-se ácido até que ficasse totalmente submerso cronometrando-se o tempo estipulado. As superfícies foram então limpas com água destilada e novamente lavadas em ultrassom (Ultra Sonic Cleaner, Unique) e, posteriormente, foram secas. O procedimento para o HF 40% foi o mesmo empregado para o H₂SO₄, porém em um recipiente de polietileno, e para o HF 10% aplicou-se o ácido, na forma de gel, em uma das superfícies da cerâmica.

3.3. IRRADIAÇÃO COM LASER Yb:YAG

Espécimes foram irradiados com laser Yb:YAG (Laser System Omnimark 20F, OmniTek Tecnologia, São Paulo, SP, Brasil), a fim de se analisar o efeito que a irradiação do laser provoca na superfície da cerâmica. Depois de condicionados os espécimes foram limpos com água destilada, lavados em cuba ultrassônica (Ultra Sonic Cleaner, Unique) e secos. O equipamento e os parâmetros utilizados estão apresentados na Figura 11 e na Tabela 4, respectivamente.

Figura 11: Equipamento de Laser utilizado.**Tabela 4:** Parâmetros selecionados para aplicação do Feixe de laser.

Parâmetro	Fluência (J.cm⁻²)
A	280
B	56

3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para a análise morfológica da superfície da Zircônia nas diferentes condições experimentais, todas as amostras foram levadas a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Os Microscópios utilizados foram os modelos T-330 A e 7500 F da JEOL (JEOL, Tóquio, Japão).

3.4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os corpos de prova foram examinados por difratometria de raios-X (D5000 X-Ray Diffractometer, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison WI, USA), a fim de se observar a fase da zircônia existente em cada amostra. A identificação de fase foi realizada utilizando o banco de dados Search-Match e o software Crystallographica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AMOSTRA PRÉ-SINTERIZADA

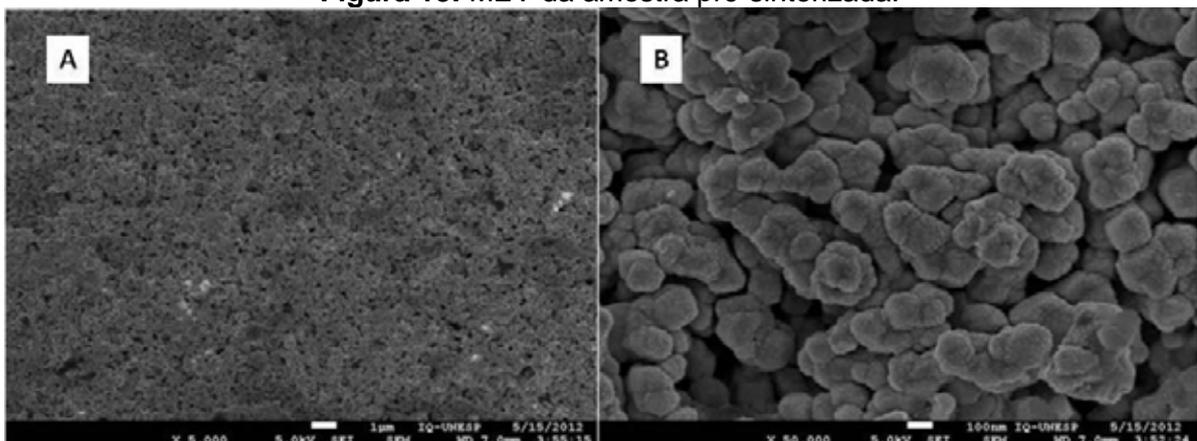
Foram inicialmente analisados fragmentos (Figura 12) deste material na fase pré-sinterizada, a fim de serem realizadas imagens preliminares empregando-se MEV.

Figura 12: Fragmento de Zircônia pré-sinterizada.



A Figura 13 representa a imagem de MEV da amostra pré-sinterizada em diferentes aumentos.

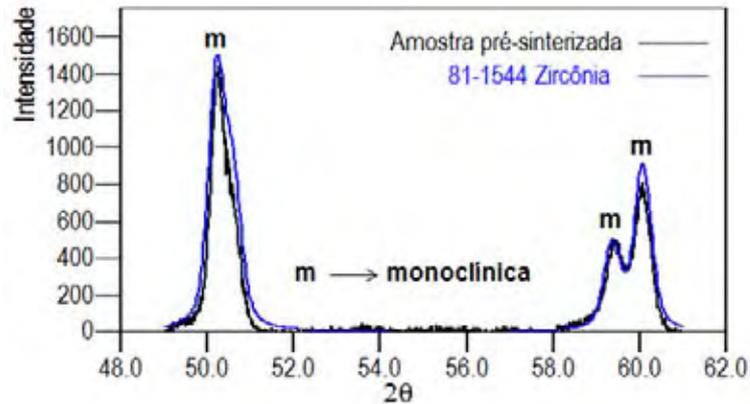
Figura 13: MEV da amostra pré-sinterizada.



Na Figura 13 observa-se que a zircônia possui em sua superfície estrutura porosa nos aumentos mostrados.

A Figura 14 apresenta o difratograma de DRX da amostra pré-sinterizada. Pode ser observada a semelhança dos picos experimentais e teóricos segundo a ficha catalográfica nº 81-1544 da base de dados, indicando a fase monoclinica.

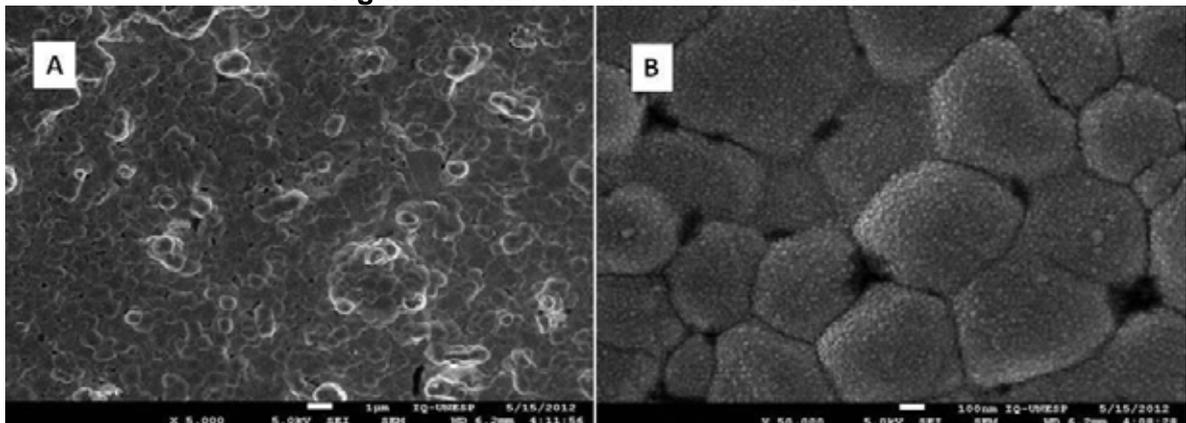
Figura 14: Difratograma de DRX da amostra pré-sinterizada.



4.2. AMOSTRA SINTERIZADA

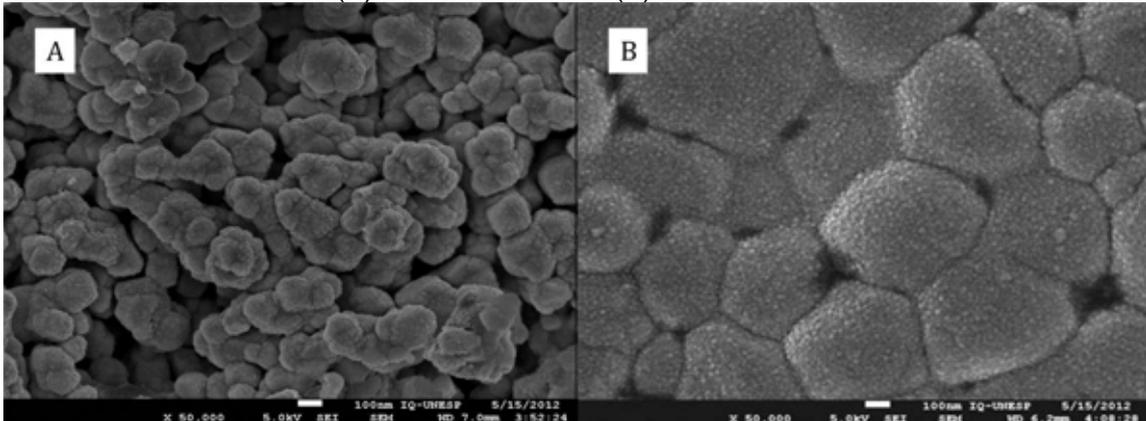
A amostra sinterizada foi analisada no MEV e a Figura 15 apresenta sua morfologia em diferentes aumentos.

Figura 15: MEV da amostra sinterizada.



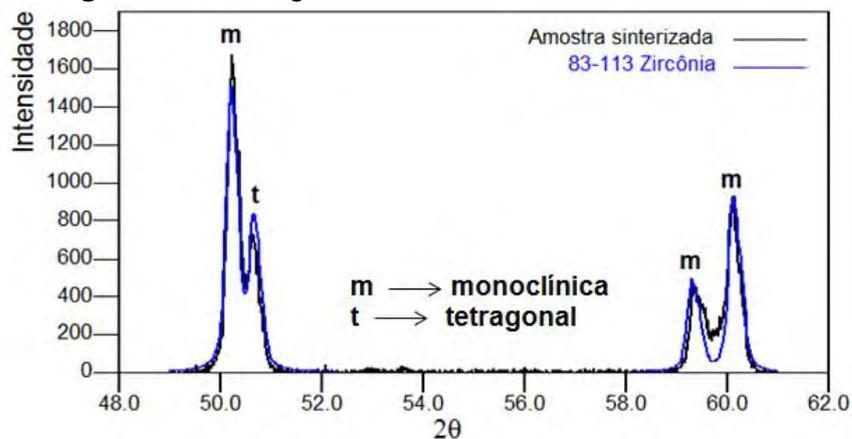
Após a amostra ser sinterizada, pode-se observar, através da Figura 15, que os cristais de Zircônia estão de forma mais contraída, resultando em uma estrutura mais compacta, confirmando o que relatam DELLA BONA (2009). Esse fato pode ser observado se comparada à imagem da amostra pré-sinterizada (Figura 16).

Figura 16: Comparação das amostras
(A) Pré-sinterizada e (B) Sinterizada.



O difratograma de DRX para este espécime é apresentado na Figura 17. Observa-se que a fase tetragonal, é indicada comparando-se os picos experimentais e teóricos, provenientes da ficha catalográfica nº 83-113.

Figura 17: Difratograma de DRX da amostra sinterizada.

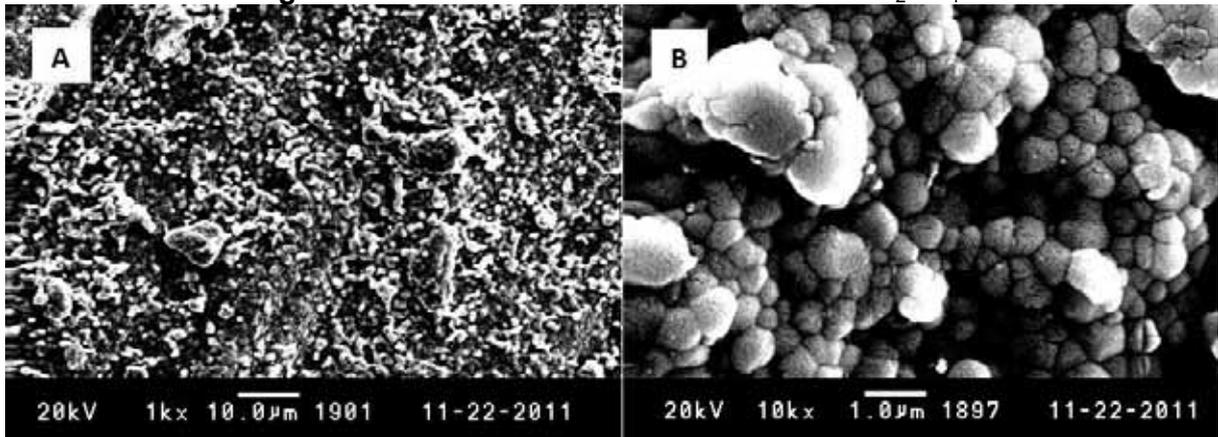


Nota-se que no difratograma acima, houve uma mistura das fases monoclinica e tetragonal.

4.3. CONDICIONAMENTO COM H_2SO_4

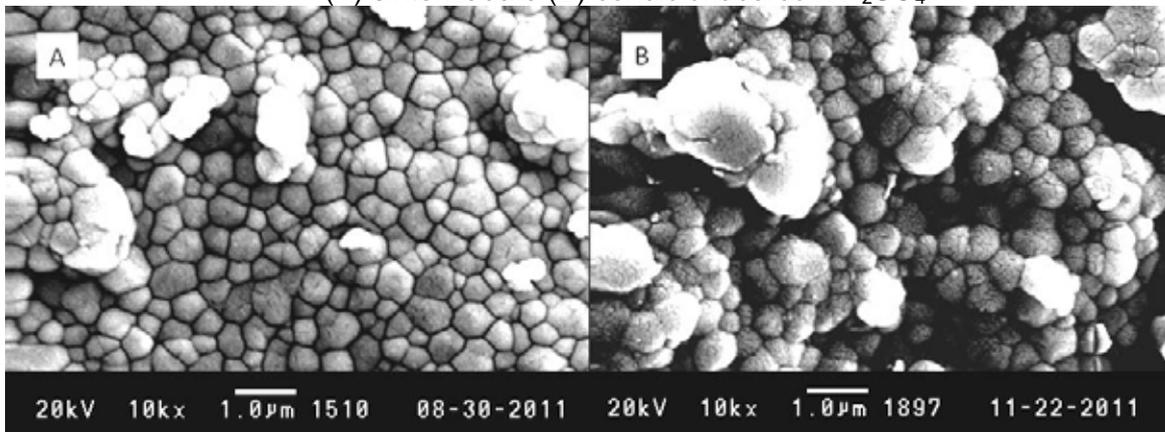
A amostra sinterizada foi condicionada através do procedimento descrito anteriormente com H_2SO_4 . Após isso, esta foi analisada em MEV em diferentes aumentos (Figura 18).

Figura 18: MEV da amostra condicionada com H₂SO₄.

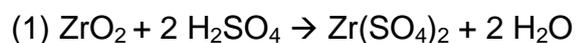


A imagem acima apresentou superfície atacada, indicando alteração em sua morfologia, diferindo do que afirmara DELLA BONA (2009), no qual o mesmo diz que a Zircônia é classificada como cerâmica resistente ao ataque ácido, ou seja, são chamadas de ácido-resistentes. A Figura 19 apresenta as diferenças morfológicas quando comparadas as amostras (A) sinterizada e (B) após condicionamento com H₂SO₄.

Figura 19: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) condicionada com H₂SO₄.



A reação química (1) que ocorre na superfície da cerâmica é apresentada a seguir e a Tabela 5 apresenta a variação de massa da amostra antes e após o condicionamento com o ácido sulfúrico.



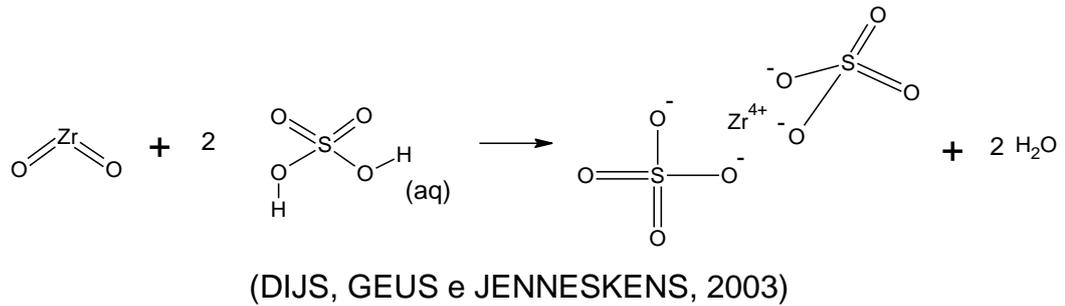


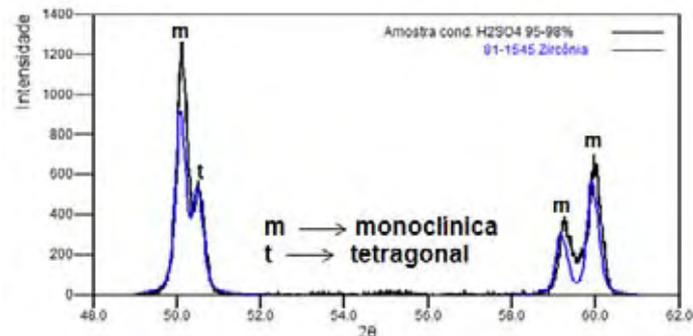
Tabela 5: Variação de massa antes e após o ataque com H_2SO_4 .

Antes (g)	Após (g)	Varição (mg)
2,7920	2,7916	0,4 (0,014%)

A variação de massa descrita na Tabela 5 era esperada, pois após a reação química (1), a superfície apresentou morfologia atacada, apresentada pelas imagens de MEV (Figura 18).

Após o ataque químico, foi realizada a Difração de Raios X (Figura 20) para a confirmação da fase cristalina. Comparando-se os picos experimentais e teóricos, houve a confirmação da fase tetragonal através da ficha catalográfica nº 81-1545.

Figura 20: Difratograma de DRX da amostra condicionada com H_2SO_4 .



4.4. CONDICIONAMENTO COM HF

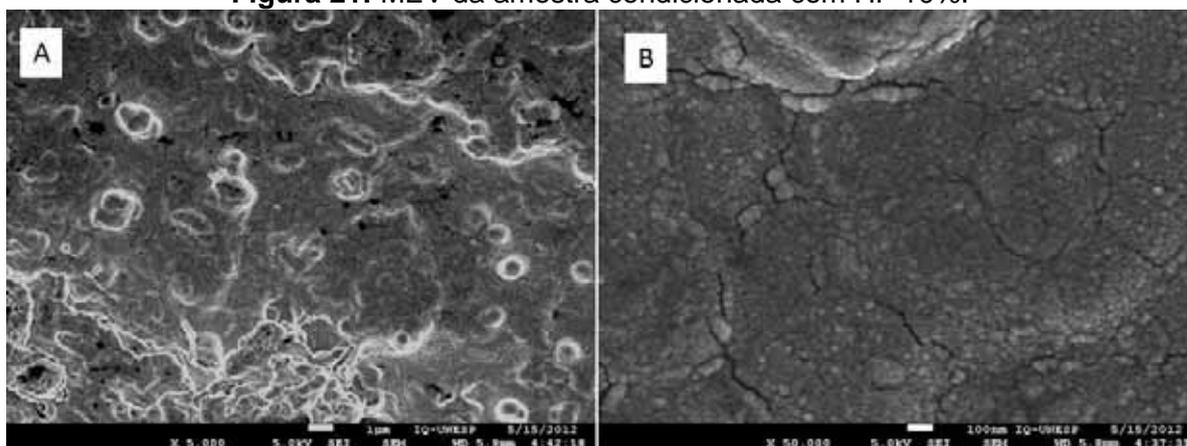
4.4.1. HF 10%

Neste projeto de pesquisa o HF 10% foi utilizado para condicionar a superfície da cerâmica à base zircônia, a fim de se analisar qual o efeito desse ácido na superfície da mesma. Foi relatada na literatura a utilização do HF com

concentrações próximas a 10% (CASUCCI et al., 2009; URAL et al., 2010; KOMINE et al., 2012).

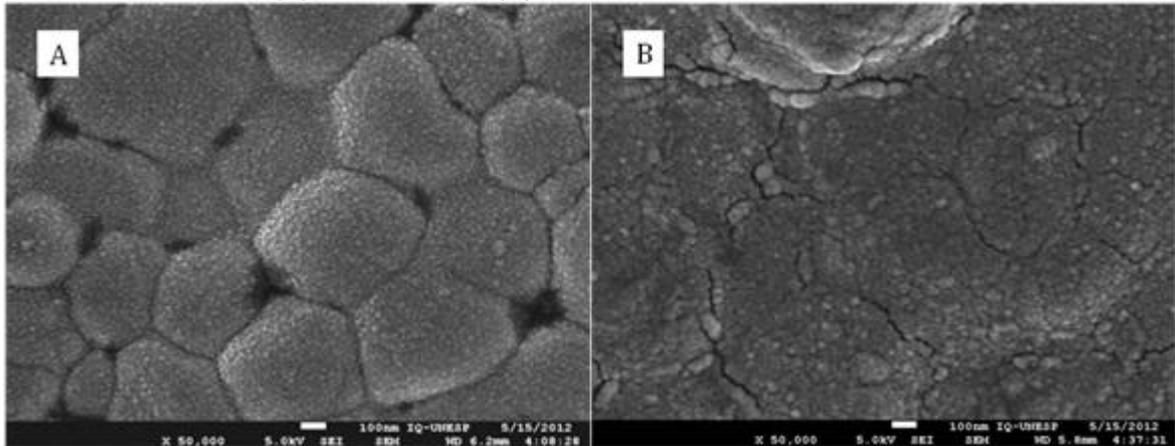
Após o condicionamento no tempo de 240 segundos, a amostra foi levada para análise de MEV, e observa-se na Figura 21 a morfologia da Zircônia após o ataque.

Figura 21: MEV da amostra condicionada com HF 10%.



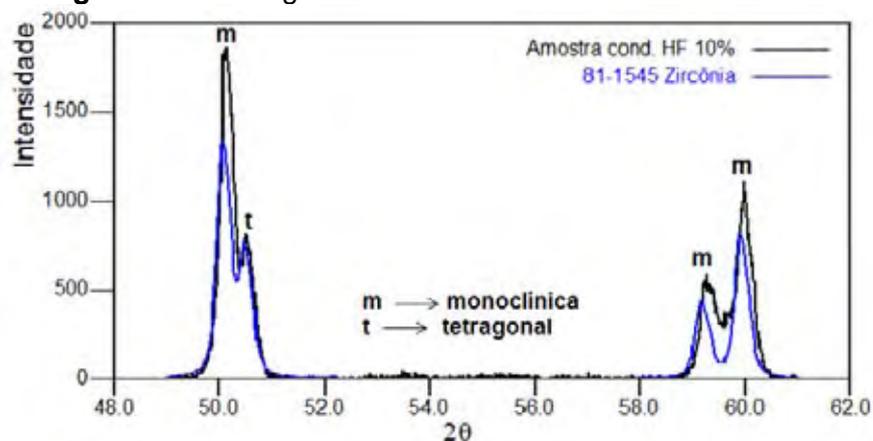
A morfologia da Figura 21 apresentou aspecto levemente atacado, confirmando os resultados obtidos por CASUCCI et al. (2009). Os autores relatam que, após o condicionamento com HF 9,5%, durante 90 segundos, a superfície da cerâmica apresentou aspecto suave (“liso”) e que a aplicação de ácido não produziu qualquer alteração morfológica ou aumento da rugosidade média da superfície, não sendo recomendado para condicionamento de cerâmicas à base de zircônia. O valor da rugosidade média encontrada pelos autores foi $R_a = 5,23$ nm. Esse valor indica que houve alteração morfológica, se comparado com o valor do grupo controle (sem tratamento superficial), $R_a = 6,94$. No presente trabalho, mesmo não realizando a medida de rugosidade é possível observar que há uma pequena variação na morfologia através das imagens de MEV (Figura 22) em comparação com a amostra sinterizada.

Figura 22: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) condicionada com HF 10%.



Após o ataque ácido com HF 10% na superfície da zircônia, realizou-se análise de DRX (Figura 23) a fim de observar se, após o condicionamento, a fase tetragonal da zircônia foi alterada. Tal fase foi confirmada comparando-se os picos experimentais com os teóricos da ficha catalográfica nº 81-1545.

Figura 23: Difratograma de DRX da amostra cond. HF 10%.

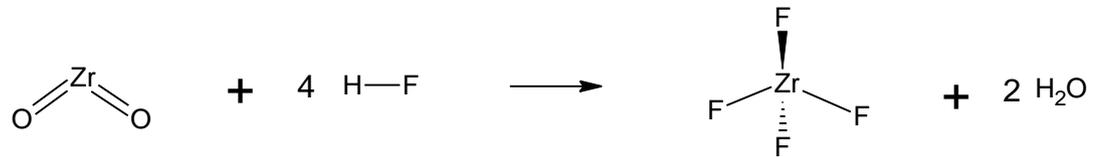
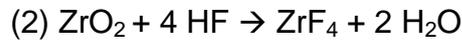


URAL et al. (2010) afirmaram que o tratamento com ácido fluorídrico não alterou a estrutura superficial da cerâmica à base de zircônia. Esse fato também é comprovado no presente trabalho, pois houve a manutenção da fase tetragonal após o condicionamento.

A Tabela 6 apresenta a variação de massa da amostra após o condicionamento com HF 10% e a reação química (2) que ocorre na superfície da cerâmica são observadas a seguir.

Tabela 6: Variação de massa antes e após o ataque com HF 10%.

Antes (g)	Após (g)	Varição (mg)
2,5701	2,5699	0,2 (0,008%)



4.4.2. HF 40%

Depois de condicionadas com concentração de 40%, as amostras foram analisadas por MEV e a Figura 24 mostra a morfologia da Zircônia após 90 segundos de condicionamento e a Figura 25 após o condicionamento no tempo de 210 segundos, em diferentes aumentos.

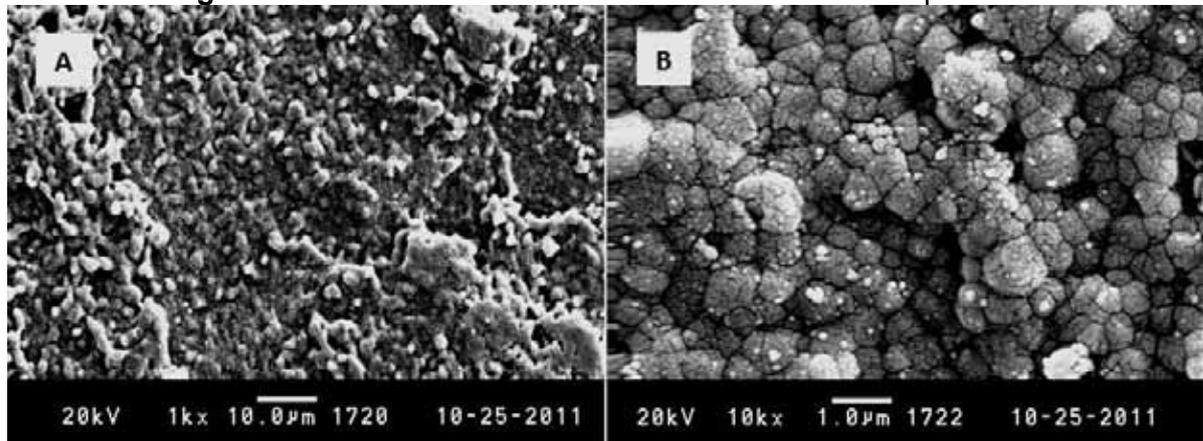
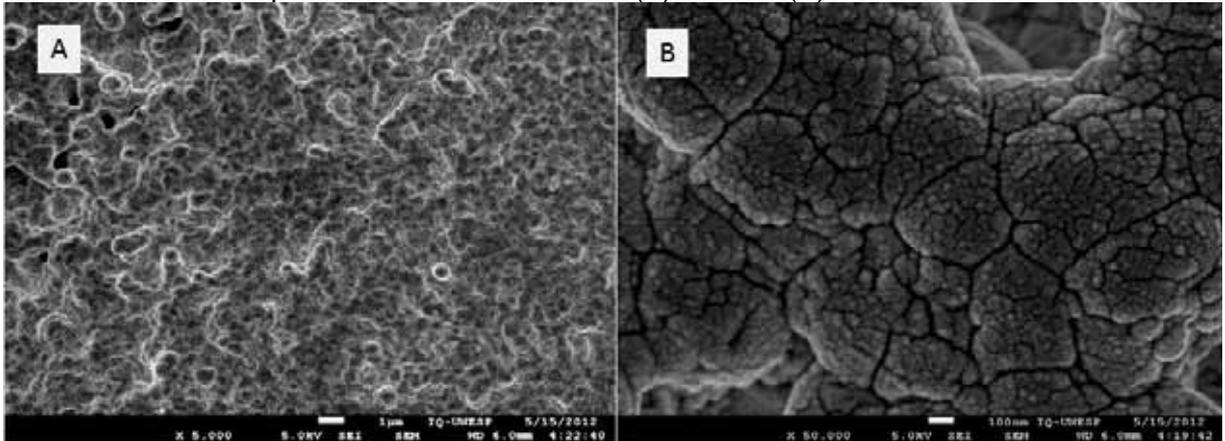
Figura 24: MEV da amostra condicionada com HF 40% após 90s.

Figura 25: MEV da amostra condicionada com HF 40% após 210s nos aumentos de (A) 5.000 e (B) 50.000 X.



Nota-se que em todas as imagens a superfície foi atacada (aspecto rugoso), em comparação com as imagens da amostra sem ataque (Figuras 26 e 27).

Figura 26: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) condicionada com HF 40% (90s).

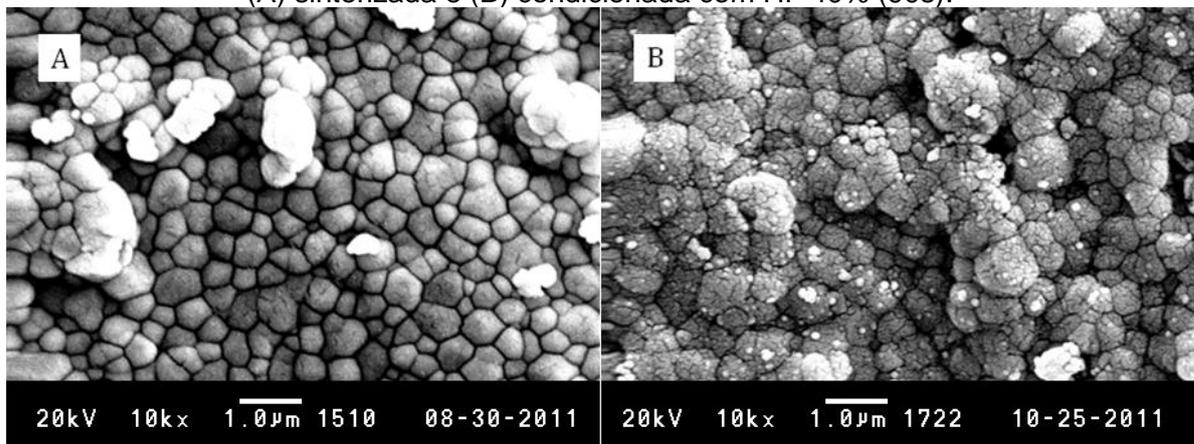
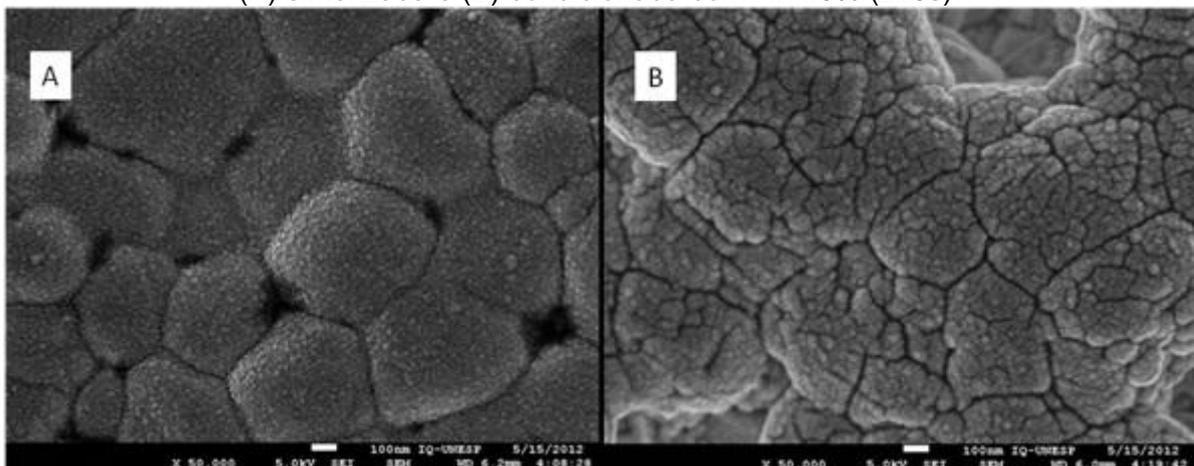


Figura 27: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) condicionada com HF 40% (210s).



A reação química (2) que ocorre na superfície da cerâmica é apresentada a seguir e Tabela 7 mostra a variação de massa antes e após o condicionamento.

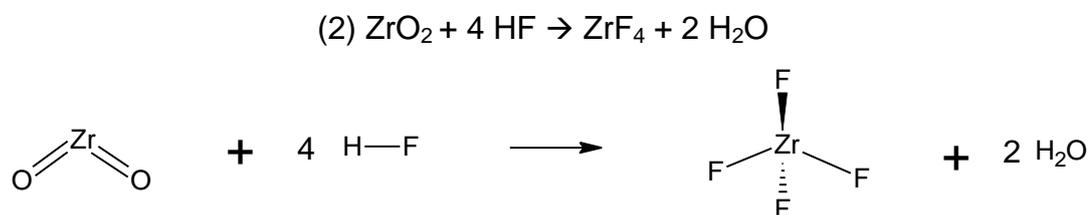


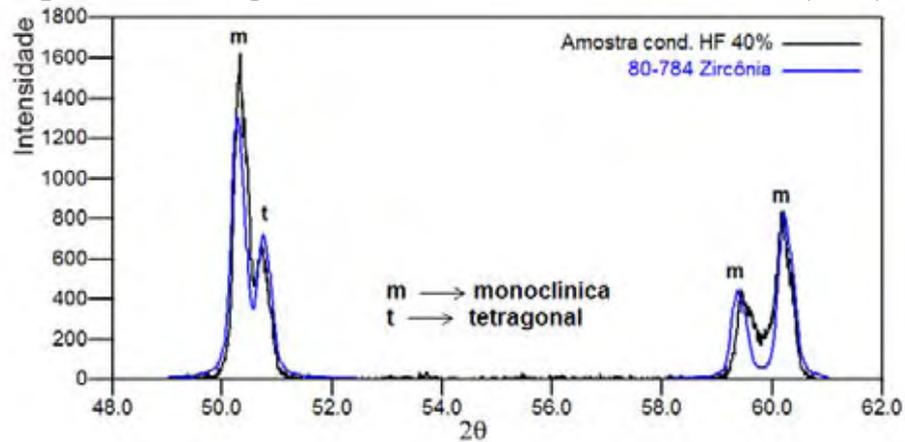
Tabela 7: Variação de massa antes e após o ataque com HF 40%.

Tempo (s)	Antes (g)	Após (g)	Varição (mg)
90	3,1126	3,1124	0,2 (0,006%)
210	2,5240	2,5236	0,4 (0,016%)

Houve variação de massa em ambas as situações, sugerindo que o condicionamento com ácido fluorídrico 40% efetivamente atacou a superfície e foi proporcional ao tempo de condicionamento, de acordo com a reação química acima. Esse fato difere novamente ao que afirma o trabalho de DELLA BONA (2009), no qual o mesmo diz que a Zircônia é classificada como cerâmica resistente ao ataque ácido, ou seja, são chamadas de ácido-resistentes. Os trabalhos de CASUCCI et al. (2009) e URAL et al. (2010) relatam ainda que a aplicação de ácido não produziu qualquer alteração morfológica ou aumento da rugosidade da superfície e não é recomendado para condicionamento de cerâmicas com alto teor cristalino. Nesse trabalho constatou-se que houve mudança na morfologia, fato confirmado pelas imagens de MEV, através da reação química (2), que implica na variação de massas em ambos os condicionamentos (Tabela 7).

Para o espécime após o condicionamento de 210s, foi feita análise de DRX, para confirmar as fases presentes. Na Figura 28 é apresentado o difratograma em comparação com a ficha catalográfica nº 80-784. Nota-se que a presença da fase tetragonal foi confirmada.

Figura 28: Difratoograma de DRX da amostra cond. HF 40% (210s).



A manutenção da fase tetragonal após condicionamento, confirma o que URAL et al. (2010) relatam. Eles afirmaram que o tratamento com ácido fluorídrico não alterou a estrutura superficial da cerâmica à base de zircônia.

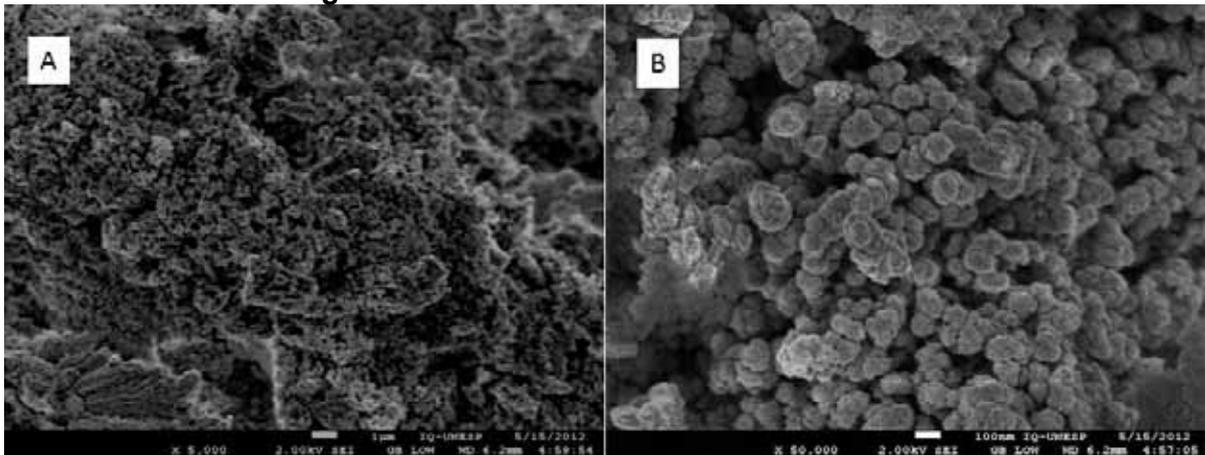
4.5. IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE LASER Yb:YAG

Após a irradiação com laser das amostras no parâmetro A (Fluência = 280 J.cm⁻²), o aspecto de sua superfície é apresentado na Figura 29.

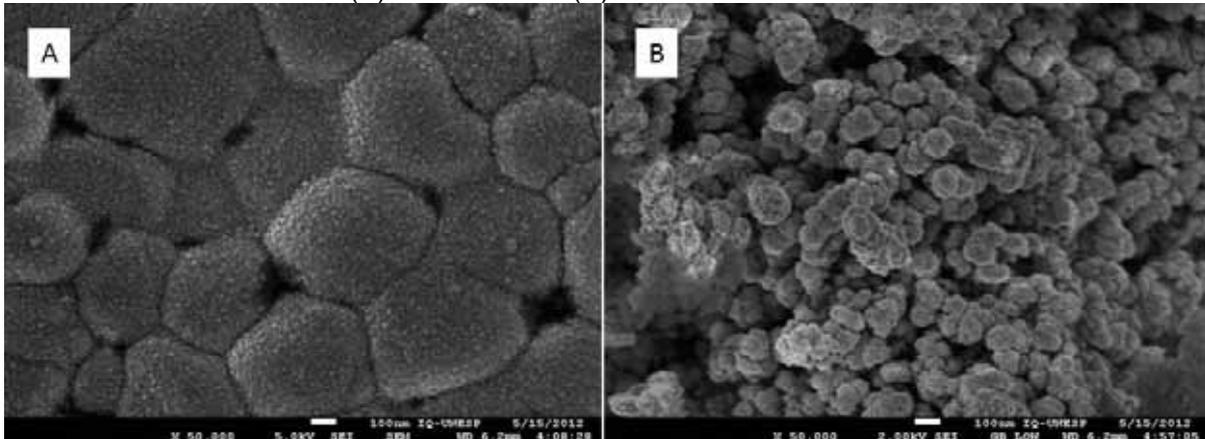
Figura 29: Amostra irradiada com laser.



Foi realizada análise de MEV para a amostra irradiada com laser nos parâmetros A (Fluência= 280 J.cm⁻¹), apresentada na Figura 30 em diferentes aumentos.

Figura 30: MEV da amostra irradiada com laser.

As imagens acima mostraram que a superfície da cerâmica foi efetivamente atacada pelos feixes do laser de Yb. Esse fato é evidenciado com maior clareza quando comparadas imagens das amostras sinterizada e irradiada com laser (Figura 31).

Figura 31: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) irradiada com laser.

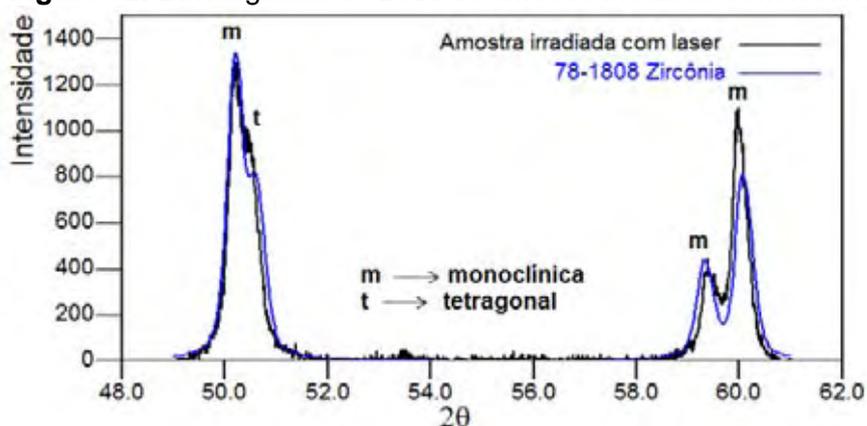
Essa mudança mais acentuada na morfologia resultou em uma variação de massa mais elevada, se comparado com os condicionamentos ácidos, apresentada na Tabela 8.

Tabela 8: Variação de massa antes e após a irradiação de laser.

Antes (g)	Após (g)	Varição (mg)
2,3450	2,3296	15,4 (0,66%)

Para a mesma amostra foi realizada análise de DRX, para comprovar se o ataque com laser modificou a fase cristalina da zircônia. Como pode ser visto na Figura 32, de acordo com a ficha catalográfica nº 78-1808, houve a confirmação da fase tetragonal.

Figura 32: Difratoograma de DRX da amostra irradiada com laser.



NODA et al. (2010) afirmam que a irradiação com laser Nd-YAG (feixe diferente do utilizado no presente trabalho) alterou a resistência mecânica do material e que houve danos estruturais. Além disso, pode induzir a formação de micro-trincas. No presente projeto de pesquisa, não houve variação de estrutura, pois na análise do difratograma de DRX, houve a manutenção da fase tetragonal. Observa-se também que, nas imagens de MEV, a superfície não apresentou a formação de trincas.

4.5.1. IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE LASER Yb:YAG + CONDICIONAMENTO COM HF 40%

Para a amostra irradiada com laser de parâmetros B (Fluência= 56 J.cm^{-1}), foi realizado posterior condicionamento com HF 40% durante 210s, para observar o comportamento da superfície da cerâmica após dois condicionamentos diferentes. A Figura 33 mostra as imagens de MEV em diferentes aumentos e a Figura 34 a comparação entre as imagens das amostras sinterizada e irradiada com laser e posterior condicionamento com HF 40%.

Figura 33: MEV da amostra irradiada com laser e posterior condicionamento com HF 40%.

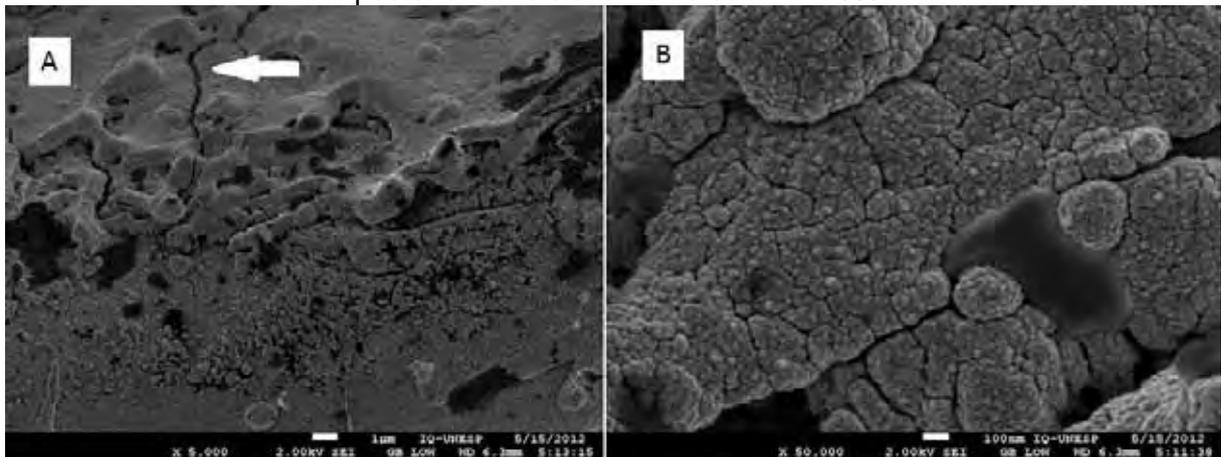
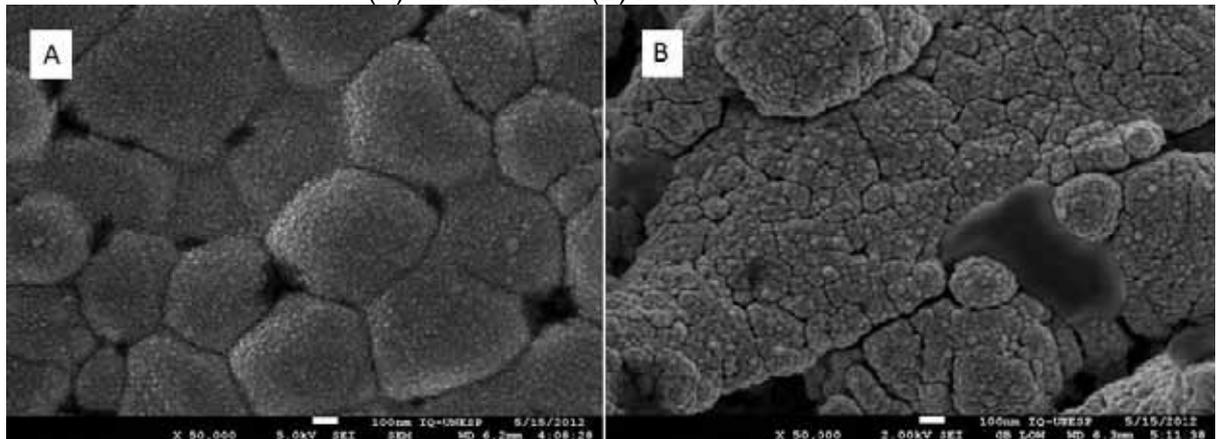
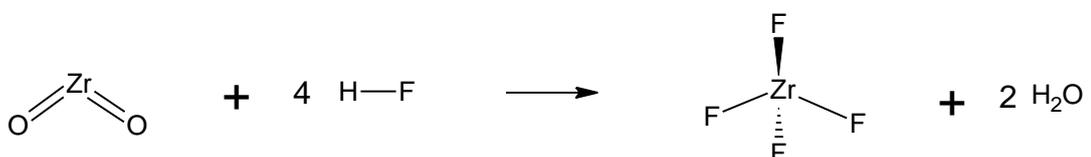
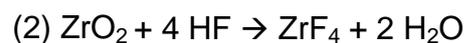


Figura 34: Comparação das amostras (A) sinterizada e (B) laser + HF 40%.



A seta na Figura 33a representa a formação de trincas na superfície. Fato esse que é indesejável para materiais que serão empregados em próteses odontológicas, devido ao estado de tensão que essas peças estarão submetidas. Essas trincas podem propagar-se, enfraquecendo o material, tornando esse método de condicionamento inviável.

A reação química (2) que ocorre na superfície da cerâmica é apresentada a seguir



A Tabela 9 apresenta a variação de massa ocorrida do condicionamento com HF 40% após a irradiação do feixe de laser.

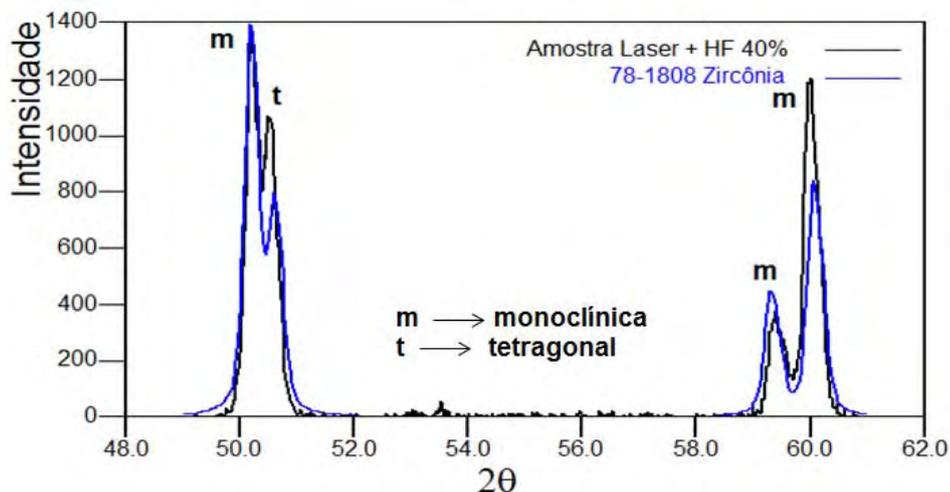
Tabela 9: Variação de massa antes e após a irradiação de laser e posterior ataque com HF 40%.

Antes (g)	Após (g)	Varição (mg)
2,7293	2,7270	2,3

Observou-se na Tabela 9 que a variação de massa da amostra irradiada com laser e posterior ataque com HF 40%, foi maior se comparada com a amostra apenas atacada com o mesmo ácido, de mesma concentração e no mesmo intervalo de tempo (Tabela 7). Isso se deve ao fato, de a irradiação proporcionar morfologia favorável anteriormente ao ataque. É provável que com isso a energia de superfície nessa amostra seja maior.

Para essa amostra, foi realizada Difração de raios x (Figura 35). Os picos experimentais são comparados com a ficha catalográfica nº 78-1808, havendo a confirmação da fase tetragonal.

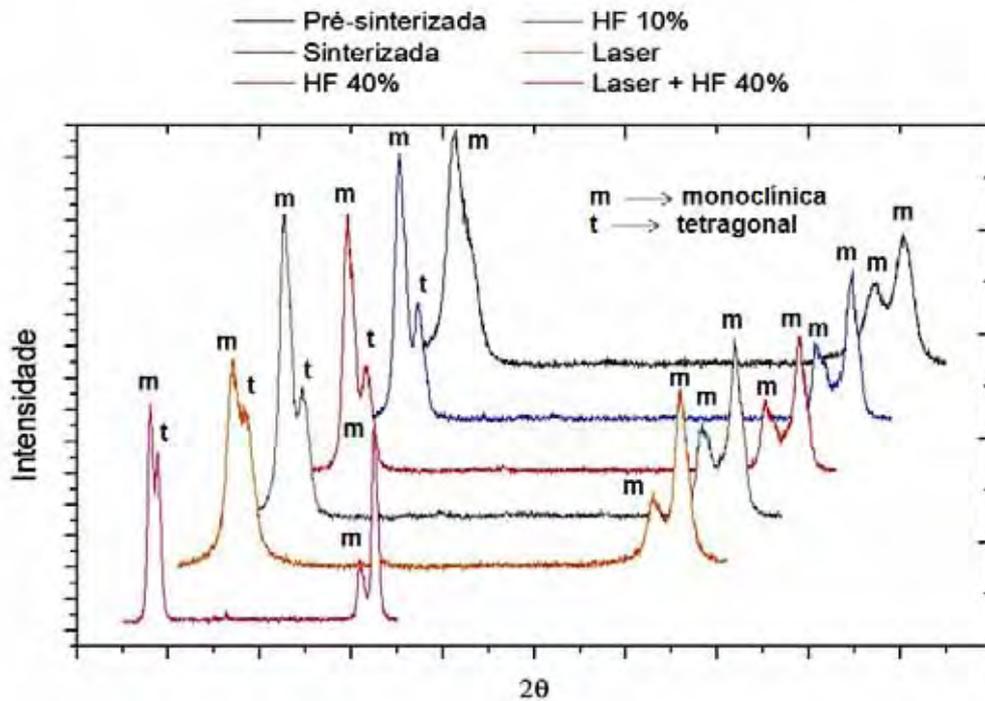
Figura 35: Difratoograma da amostra irradiada com laser + ataque com HF 40%.



4.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Figura 36 mostra uma comparação entre os difratogramas de DRX das amostras.

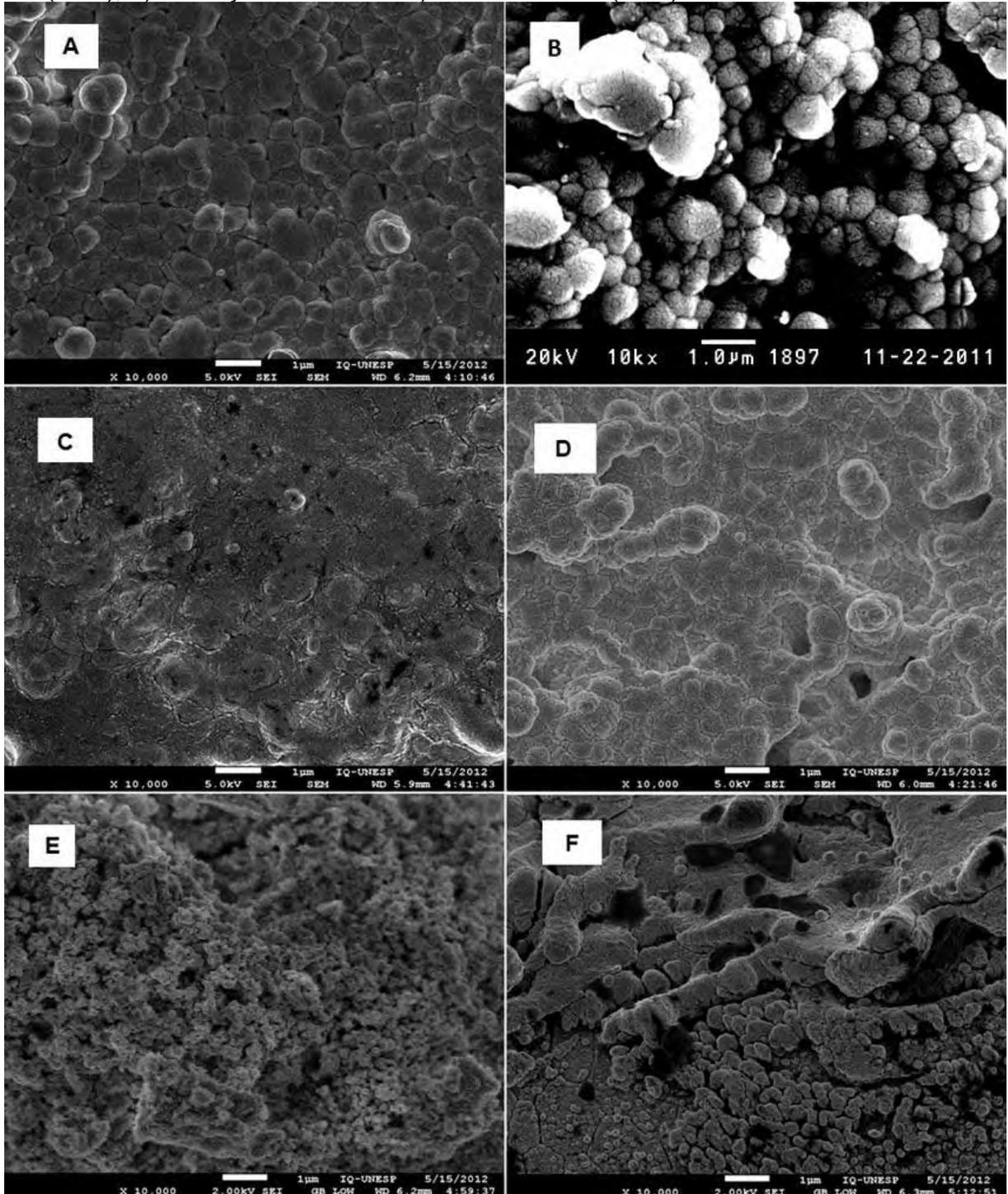
Figura 36: Comparação dos difratogramas de DRX.



Os difratogramas acima comprovam que a amostra pré-sinterizada (curva de coloração preta) apresenta apenas a fase monoclinica, enquanto as outras amostras de apresentam uma mistura das fases tetragonal e monoclinica. Após os diferentes condicionamentos, foi possível observar que não houve alteração na estrutura cristalina da zircônia (demais curvas).

A Figura 37 apresenta a comparação das imagens de MEV antes e após os diferentes condicionamentos testados no presente projeto de pesquisa.

Figura 37: Imagens de MEV A) sinterizada, B) H_2SO_4 (210s), C) HF 10% (240s), D) HF 40% (210s), E) irradiação com laser e F) laser + HF 40% (210s) no aumento de 10.000 X.



Através dos valores de variação de massa, dos difratogramas de DRX e das imagens de MEV anteriormente apresentadas, foi possível extrair as seguintes informações:

- Comparando-se os condicionamentos com H₂SO₄ e HF 40% (210s), durante o mesmo intervalo de tempo, o valor de variação de massa do ataque com HF é maior.
- Quanto maior o tempo de condicionamento, também maior será a massa perdida.
- A irradiação com laser proporcionou uma superfície com morfologia bastante modificada, porém a Figura 29 mostrou que houve escurecimento da amostra (fazendo com que a estética do material fosse danificada) e perda de massa elevada, o que sugere que o material possa perder suas dimensões originais.
- As imagens de MEV da amostra irradiada com laser e posterior condicionamento com HF 40% (210s) mostram a presença de trincas e aspecto suave, indicando ser um método não desejável nas condições (fluências) empregadas.

Dentre os tratamentos de superfície utilizados nesse projeto de pesquisa, pode-se considerar que o condicionamento com HF 40% (210s) foi mais adequado para cerâmicas à base de zircônia, com base nas observações das imagens de MEV e dos difratogramas de DRX. Os espécimes irradiados com laser apresentaram morfologia com aspecto mais atacado, porém esse tratamento de superfície foi considerado inviável pelas considerações relatadas anteriormente.

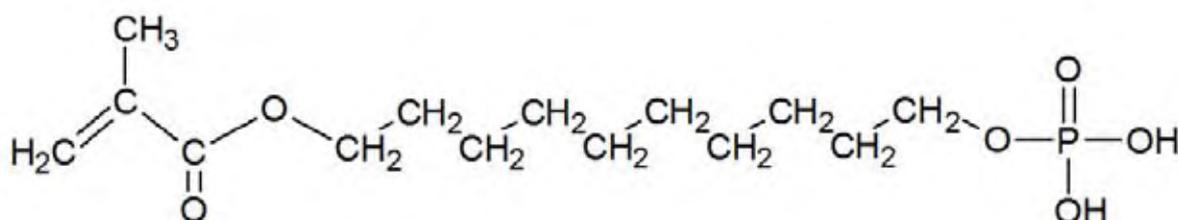
MENANI (2012) relata que o condicionamento com HF 40% durante 210s aumentou a resistência de união entre a zircônia e a dentina bovina. A média de resistência de união ao cisalhamento do grupo condicionado com HF foi estatisticamente significante superior aos outros grupos testados (CO – controle; PR – *primer*; HP – HF 40% + *primer*).

Houve boa interação do cimento com a superfície condicionada com o ácido proposto, melhorando a resistência de união entre cerâmica e o agente cimentante. Foi utilizado um cimento resinoso de dupla polimerização provido do monômero 10-MDP. Justifica-se a utilização deste cimento, pois segundo a literatura o 10-MDP tem capacidade para reagir com óxidos da superfície da zircônia podendo facilitar a união do cimento com a zircônia. KERN; WEGNER, 1998; WEGNER; KERN, 2000;

BLATZ et al., 2004; PIWOWARCZYK, LAUER e SORENSEN, 2005; LÜTHY; LOEFFEL; HAMMERLE, 2006; WOLFART et al., 2007; ÖZCAN; KERKDIJK; VALANDRO, 2008; RE et al., 2008; OYAGÜE et al., 2009; SHAHIN; KERN, 2009).

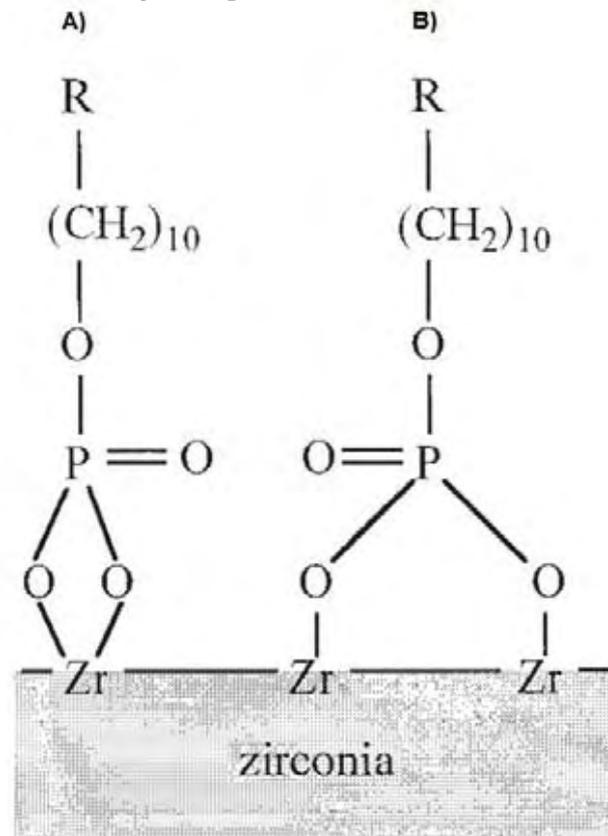
Segundo D'AMARIO et al. (2010) e WOLFART et al. (2007), o grupo éster fosfato do monômero 10-MDP (Figura 38) liga-se diretamente à superfície das cerâmicas de alumina e zircônia. Por isso, estudos sugerem uma ligação química entre o monômero e óxidos de alumínio e de zircônio, no entanto não existem dados suficientes na literatura sobre o verdadeiro mecanismo da reação do monômero de MDP. “Pode ser que ocorra uma verdadeira ligação química” com a zircônia ou se assente basicamente com micro-retenções (interações físicas) fornecida pelo tratamento superficial (D'AMARIO et al., 2010; WOLFART et al., 2007).

Figura 38: Estrutura do 10-MDP (MATINLINNA, 2006).



YOSHIDA, TSUO e ATSUTA (2006) sugerem alguns modelos de reação entre o monômero e a superfície da zircônia (Figura 39).

Figura 39: Modelo de reação sugerida entre o monômero e a superfície zircônia.



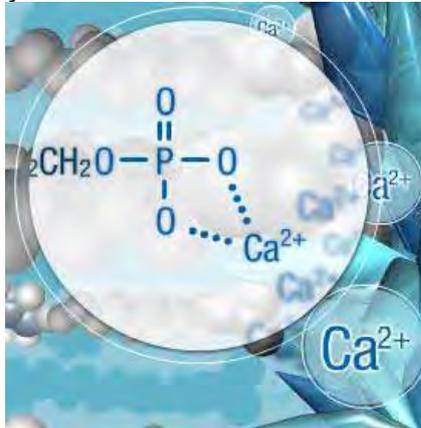
O modelo de reação A pode não ocorrer, já que a conformação do ligante é grande, fazendo com que não haja ligação química. Se o mecanismo A for ocorrer, supõe-se que seja então por interações físicas fornecidas pelo tratamento superficial. O modelo B, é mais suscetível de acontecer, já que apenas uma molécula do monômero liga-se a duas estruturas da zircônia na superfície.

MENANI (2012) ainda relata que os grupos condicionados com *primer* apresentaram valores inferiores ao grupo CO. SOUZA et al., (2010), afirmam que possivelmente existe um nível de saturação para o MDP, a partir do qual a interação com a camada de óxidos presentes na zircônia não é mais viável. DIAS et al. (2012) afirmam que o cimento possui em sua composição o peróxido de benzoíla. Esse composto funciona como iniciador de cadeia para formar radicais livres (MARINHO, 2005). Supõe-se que essa saturação se dê pela ausência de iniciadores de cadeia na composição do *primer*, fazendo com que a cadeia polimérica não se propague. Com isso, não há a presença de radicais livres na parte condicionada pelo *primer*.

É relatado na literatura ainda, que o 10-MDP também é responsável pela interação com a dentina. Esse monômero ácido desmineraliza e infiltra nos tecidos

dentais simultaneamente. Há penetração de forma eficaz na dentina “criando uma ligação química” com a hidroxiapatita natural, formando uma ligação de quelação com os íons cálcio (Figura 40) (LAXE et al., 2007).

Figura 40: Ligação entre o 10-MDP e os íons cálcio da dentina.



O monômero se comporta como ligante de coordenação, ligando-se aos íons Ca^{2+} .

5. CONCLUSÕES

De acordo com a metodologia empregada nesse estudo, pode-se concluir que:

- A efetividade dos ataques ácidos varia de acordo com o tipo, a concentração e os tempos de condicionamentos. Isso pôde ser observado através das imagens de MEV e pelas tabelas de variação de massa.
- A irradiação com laser proporcionou uma superfície com morfologia bastante modificada, porém houve escurecimento da amostra (fazendo com que a estética do material fosse danificada) e perda de massa elevada, o que sugere que o material possa perder suas dimensões originais.
- É possível concluir também, que os ataques ácidos, as irradiações com laser e o posterior ataque à irradiação com laser, não causaram transformações de fases da zircônia, ou seja, mudança de tetragonal para monoclinica.
- Portanto, o condicionamento com HF 40% (210s) foi considerado, no presente trabalho de pesquisa, como o método mais adequado de condicionamento em cerâmicas à base de zircônia.

REFERÊNCIAS

- ABOUSHELIB, M. N.; KLEVERLAAN, C. J.; FEILZER, A. J. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 98, n. 5, p. 379-388, 2007.
- AKIN, H. et al. Effect of Er: YAG laser application on the shear bond strength and microleakage between resin cements and Y-TZP ceramics. **Lasers in Medical Science**, v. 27, n. 2, p. 333-338, 2012.
- AKYIL, M. S.; UZUN, I. H.; BAYINDIR, F. Bond strength of resin cement to yttrium-stabilized tetragonal zirconia ceramic treated with air abrasion, silica coating, and laser irradiation. **Photomedicine and Laser Surgery**, v. 28, n. 6, p. 801-808, 2010.
- AL-AMLEH, B.; LYONS, K.; SWAIN, M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 37, n. 8, p. 641-652, 2010.
- AMARAL, R. et al. Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: the effect of surface conditioning. **Dental Materials**, v. 22, n. 3, p. 283-290, 2006.
- ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A zircônia na odontologia restauradora. **Revista Brasileira de Odontologia**, v. 68, n.1, p.49-53, 2011.
- ATSU, S. S. et al. Effect of zirconium-oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 95, n. 6, p. 430-436, 2006.
- AWLIYA, W. et al. Shear bond strength of a resin cement to densely sintered high-purity alumina with various surface conditions. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 56, p. 9-13, 1998.
- BLATZ, M. B. et al. *In vitro* evaluation bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 91, n. 4, p. 356-362, 2004.
- BORGES, G. A. et al. Extrusion shear strength between an alumina-based ceramic and three different cements. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 98, n. 3, p. 208-215, 2007.
- BOTTINO, M. A. et al. Effect of surface treatments on the resin bond to zirconium-based ceramic. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 18, n. 1, p. 60-65, 2005.
- BRAGA, R. R.; BALLESTER, R.Y.; DARONCH, M. Influence of time and adhesive system on the extrusion shear strength between feldspathic porcelain and bovine dentin. **Dental Materials**, v. 16, n. 4, p. 303-310, 2000.

CASUCCI, A. et al. Influence of different surface treatments on surface zirconia. **Journal of Dentistry**, v. 37, n. 11, p. 891-897, 2009.

CAVALCANTI, A. N. et al. Bond Strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments. **Operative Dentistry**, v. 34, n. 3, p. 280-287, 2009a.

CAVALCANTI, A. N. et al. Y-TZP ceramics: key concepts for clinical application. **Operative Dentistry**, v. 34, n. 3, p. 344-351, 2009b.

CHAIYABUTR, Y. et al. The effect of hydrofluoric acid surface treatment and bond strength of a zirconia veneering ceramic. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 100, n. 3, p. 194-202, 2008.

CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, v. 27, n. 4, p. 535-543, 2006.

CURTIS, A. R.; WRIGHT, A. J.; FLEMING, G. J. The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic. **Journal of Dentistry**, v. 34, n. 3, p. 195-206, 2006.

D'AMARIO, M. et al. Effect of thermocycling on the bond strength between dual-cured resin cements and zirconium-oxide ceramics. **Journal of Oral Science**, v. 52, n. 3, p. 425-430, 2010.

DE AZA, A. H. et al. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. **Biomaterials**, v. 23, n. 3, p. 937-945, 2002.

DELLA BONA, A. **Adesão às cerâmicas**: evidências científicas para o uso clínico. São Paulo: Artes Médicas, 2009.

DEMIR, N.; SUBAŞI, M. G.; OZTURK, A. N. Surface roughness and morphologic changes of zirconia following different surface treatments. **Photomedicine and Laser Surgery**, v. 30, n. 6, p. 339-345, 2012.

DENRY, I.; KELLY, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, v. 24, n. 3, p. 299-307, 2008.

DERAND, P.; DERAND, T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 13, n. 2, p. 131-135, 2000.

DIAS, T. M. et al. Avaliação do efeito da aplicação de primers para metal e do tipo de cimento resinoso na resistência de união à zircônia. **Revista Brasileira de Odontologia**, v. 69, n. 1, p. 15 -20, 2012.

DIJS, I. J.; GEUS, J. W.; JENNESKENS, L. W. Effect of size and extent of sulfation of bulk and silica-supported ZrO₂ on catalytic activity in gas- and liquid-phase reactions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 48, p. 13403-13413, 2003.

FOXTON, R. M. et al. Durability of resin cement bond to aluminium oxide and zirconia ceramics after air abrasion and laser treatment. **Journal of Prosthodontics**, v. 20, n. 2, p. 84-92, 2011.

KELLY, J. R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dental Materials**, v. 24, n. 3, p. 289-298, 2008.

KERN, M.; THOMPSON, V. P. Bonding to glass infiltrated alumina ceramic: adhesive methods and their durability. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 73, n. 3, p. 240-249, 1995.

KERN, M.; WEGNER, S. M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. **Dental Materials**, v. 14, n. 1, p. 64-71, 1998.

KITAYAMA, S. et al. Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic. **Dental Materials**, v. 26, n. 5, p. 426-432, 2010.

KOMINE, F. et al. Effect of surface treatment on bond strength between an indirect composite material and a zirconia framework. **Journal of Oral Science**, v. 54, n. 1, p. 39-46, 2012.

KOSMAC, T. et al. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. **Dental Materials**, v. 15, n. 6, p. 426-433, 1999.

KUMBULOGLU, O. et al. Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air-particle abrasion methods. **Operative Dentistry**, v. 31, n. 2, p. 248-255, 2006.

LAXE, L. A. C. et al. Sistemas adesivos autocondicionantes. **International Journal of Dentistry**, v. 6, n. 1, p. 25-29, 2007.

LEE, J. D. Propriedades gerais dos elementos. In: _____. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Editora Blucher, 1999. Cap. 6. p. 75-98.

LEHMANN, F.; KERN, M. Durability of resin bonding to zirconia ceramic using different primers. **Journal of Adhesive Dentistry**, v. 11, n. 6, p. 479-483, 2009.

LINDGREN, J.; SMEDS, J.; SJÖGREN, G. Effect of surface treatments and aging in water on bond strength to zirconia. **Operative Dentistry**, v. 33, n. 6, p. 675-681, 2008.

LÜTHY, H.; LOEFFEL, O.; HAMMERLE, C. H. F. Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. **Dental Materials**, v. 22, n. 2, p. 195-200, 2006.

MADANI, M. et al. Effects of surface treatments on shear bond strengths between a resin cement and an alumina core. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 83, n. 6, p. 644-647, 2000.

MAGNE, P.; PARANHOS, M. P. G.; BURNETT, L. H. Jr. New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements. **Dental Materials**, v. 26, n. 4, p. 345-352, 2010.

MARINHO, J. R. D. Preparação e purificação de polímeros. In: _____ . **Macromoléculas e polímeros**. Barueri: Manole, 2005. v. 1, cap. 3, p. 118-187.

MATINLINNA, J. P. et al. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. **Dental Materials**, v. 22, p. 824–831, 2006.

MENANI, L. R. Estudo da resistência de união entre cerâmica à base de zircônia e dentina bovina após tratamentos de superfície. **Relatório de Pós-doutorado Júnior - Justificativa para Renovação de Bolsa**. Araraquara: CNPQ – Brasil. 2012. Processo nº 150943/2011-3.

MICHIDA, S. M. A. et al. Efeito do tratamento de superfície de uma cerâmica alumínica infiltrada de vidro sobre a resistência à microtração. **Journal of Applied Oral Science**, v. 11, n. 4, p. 361-6, 2003.

MIRAGAYA, L. et al. Evaluation of self-adhesive resin cement bond strength to yttria-stabilized zirconia ceramic (Y-TZP) using four surface treatments. **Journal of Adhesive Dentistry**, v. 13, n. 5, p. 473-480, 2011.

NODA, M. et al. Surface damages of zirconia by Nd: YAG dental laser irradiation. **Dental Materials Journal**, v. 29, n. 5, p. 536-541, 2010.

OYAGÜE, R. C. et al. Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely-sintered zirconium-oxide ceramics. **Dental Materials**, v. 25, n. 2, p. 172-179, 2009.

ÖZCAN, M.; CURA, C.; VALANDRO, L. F. Early bond strength of two resin cements to Y-TZP ceramic using MPS or MPS/4-META silanes. **Odontology**, v. 99, n. 1, p. 62-67, 2011.

ÖZCAN, M.; KERKDIJK, S.; VALANDRO, L. F. Comparison of resin cement adhesion to Y-TZP ceramic following manufacturers' instructions of the cements only. **Clinical Oral Investigations**, v. 12, n. 3, p. 279-282, 2008.

ÖZCAN, M.; NIJHUIS, H.; VALANDRO, L. F. Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. **Dental Materials Journal**, v. 27, n. 1, p. 99-104, 2008.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 1-25, 1999.

PIWOWARCZYK, A.; LAUER, H. C.; SORENSEN, J. A. *In vitro* shear bond strength of cementing gents to fixed prosthodontics restorative materials. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 92, n. 3, p. 265-273, Sept. 2004.

PIWOWARCZYK, A.; LAUER, H. C.; SORENSEN, J. A. The shear bond strength between luting cements and zirconia ceramics after two pre-treatments. **Operative Dentistry**, v. 30, n. 3, p. 382-388, 2005.

RE, D. et al. The effect of surface treatment on the adhesion of resin cements to Y-TZP. **The European Journal of Esthetic Dentistry**, v. 3, n. 2, p. 186-196, 2008.

SADAN, A.; BLATZ, M. B.; LANG, B. Clinical considerations for densely sintered alumina and zirconia restorations: Part 1. **The International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry**, v. 25, n. 3, p. 213-219, 2005.

SHAHIN, R.; KERN, M. Effect of air-abrasion on the retention of zirconia ceramic crowns luted with different cements before and after artificial aging. **Dental Materials**, v. 26, n. 9, p. 922-928, 2010.

SOUZA, G. M. D.; THOMPSON, V. P.; BRAGA, R. R. Effect of metal primers on microtensile bond strength between zirconia and resin cements. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 105, n. 5, p. 296-303, 2011.

SOUZA, G. M. D. et al. Bond strength to high-crystalline content zirconia after different surface treatments. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 93, n. 2, p. 318-323, 2010.

SPOHR, A. M. et al. Surface modification of In-Ceram Zirconia ceramic by Nd:YAG laser, Rocatec system, or aluminum oxide sandblasting and its bond strength to a resin cement. **Photomedicine and Laser Surgery**, v. 26, n. 3, p. 203-208, 2008.

SUBAŞI, M. G.; İNAN, Ö. Evaluation of the topographical surface changes and roughness of zirconia after different surface treatments. **Lasers Medical Science**, v. 27, n. 4, p. 735-742, 2012.

THOMPSON, J. Y. et al. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? **Dental Materials**, v. 27, n. 1, p. 71-82, 2011.

URAL, Ç. et al. The effect of laser treatment on bonding between zirconia ceramic surface and resin cement. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 68, n. 6, p. 354-359, 2010.

VAN NOORT, R. Introdução aos materiais dentários. In: _____. **Cerâmicas dentais**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. p. 269-287.

VASCONCELLOS, W. et al. Effects of surface treatment on the microtensile bond strength of ceramic materials to dentin. **Acta Odontológica Latinoamericana**, v. 20, n. 2, p. 103-107, 2007.

WANG, Z. et al. Surface modification and mechanism for performance improvements of cathode material for Li-ion batteries. In: MURDOCH, J. Y. **Diffusion and reactivity of solids**. New York: Nova Science Publishers, 2007. Cap. 1, p. 1-68.

WEGNER, S. M.; KERN, M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 2, n. 2, p. 139-147, 2000.

WOLFART, M. et al. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. **Dental Materials**, v. 23, n. 1, p. 45-50, 2007.

YOSHIDA, K.; TSUO, Y.; ATSUTA, M. Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 77, n. 1, p. 28-33, 2006.

YUN, J. Y. et al. Effect of sandblasting and various metal primers on the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic. **Dental Materials**, v. 26, n. 7, p. 650-658, 2010.

ZHANG, Y. et al. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 71, n. 2, p. 381-386, 2004.