MARIANA CAVALCANTE DOS REIS

**Propriedades de filmes finos depositados a plasma e seus efeitos na cor,
crescimento de biofilme e resistência à fadiga de uma porcelana e
compósitos indiretos**

São Paulo

2017

MARIANA CAVALCANTE DOS REIS

**Propriedades de filmes finos depositados a plasma e seus efeitos na cor,
crescimento de biofilme e resistência à fadiga de uma porcelana e
compósitos indiretos**

Versão original

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia (Biomateriais e Biologia oral) para obter o título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Igor Studart Medeiros

Coorientadora: Prof^a. Dra. Elidiane Cipriano Rangel

São Paulo

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Reis, Mariana Cavalcante dos.

Propriedades de filmes finos depositados a plasma e seus efeitos na cor, crescimento de biofilme e resistência à fadiga de uma porcelana e compósitos indiretos / Mariana Cavalcante dos Reis ; orientador Igor Studart Medeiros, coorientadora Elidiane Cipriano Rangel. -- São Paulo, 2017.

216 p. : fig., tab., graf.; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Biomateriais e Biologia oral. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Versão original

1. Tratamento de superfícies. 2. Biofilmes. 3. Materiais dentários. 4. Deposição a plasma e filmes finos. I. Medeiros, Igor Studart. II. Rangel, Elidiane Cipriano. III. Título.

Reis MC. Propriedades de filmes finos depositados a plasma e seus efeitos na cor, crescimento de biofilme e resistência à fadiga de uma porcelana e compósitos indiretos. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: / /2017

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Dedico este trabalho

À Deus por sempre estar ao meu lado, como guia, luz, amor e fortaleza. Sem o Senhor nada seria.

À minha família, meus pais Edgard e Katia, meus irmãos Lucas e Jessica, e minhas avós, Antônia e Valdinar, sem o apoio e amor incondicional de vocês eu não conseguiria.

Ao meu noivo e companheiro, Diego, por ser meu porto seguro, minha paz e alegria.

É impossível descrever em palavras o amor que sinto por vocês, mas saibam que esse trabalho é fruto de cada momento que vivemos juntos. A minha alegria é poder compartilhar esses momentos com vocês. Eu os amo demais! Obrigada!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ser meu guia em todos os momentos da minha vida. Sem suas palavras, e luz tudo seria mais difícil. Por sua proteção em meio aos desafios, pois nunca me abandonastes. E por sempre me proporcionar escolhas, momentos, e pessoas que me auxiliam no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

*Aos meus pais, **Edgard e Kátia**, pelo amor, carinho e por todas as oportunidades que me deram. Em todos os momentos da minha vida vocês me apoiaram, no entanto, o amor, a força e coragem que vocês me deram nesses últimos quatro anos foram além do que eu jamais poderia pedir de alguém. Vocês são os responsáveis por eu estar escrevendo essas palavras. Eu sou o que sou por causa de vocês. Vocês são meus maiores orgulhos e espero ser de vocês. Minha eterna gratidão por tudo!*

*Aos meus irmãos, **Lucas e Jessica**, pela paciência, risadas e o amor que vocês sempre me deram, pois foram essenciais para que tudo fosse mais leve. Por mais que estejamos cada um em um momento e lugar diferente da vida, seremos sempre três. Cada um diferente, cada um igual. Agradeço também ao nosso “irmão” postiço, **Luke**, por sempre me trazer felicidade e calma, e por ser um companheiro fiel e amigo.*

*Ao meu noivo e amigo, **Diego**, pelo amor, companheirismo e força que me deste em todos os momentos destes últimos cinco anos. A paz em seus conselhos, o amor em seu silêncio, a alegria do seu “alô”, o carinho dos seus olhos e a força do seu abraço são minha felicidade. Obrigada por tudo. Eu te amo! À família **Frigo** pelo apoio e acolhimento sempre.*

*Às minhas avós, **Antônia e Valdinar**, por toda a fé, carinho e amor que sempre me deram ao longo da minha vida. As suas bênçãos e orações me fortaleceram enormemente. **Vovó Tontonha**, sei que estais no céu ao lado do vovô, torcendo por mim e sempre me guiando, nossos anjos da guarda. **Vovó Valdinar**, seus conselhos e carinho são minha fortaleza. Que um dia eu me torne uma grande mulher como vocês.*

*Ao prof. **Igor Studart Medeiros**, por toda a paciência e aprendizado ao longo desses quase oito anos de parceria. A sua confiança em meu trabalho me possibilitou criar asas e voar por caminhos que jamais pensei que pudesse. Agradeço por toda sua abertura para me guiar, desde a iniciação científica até o doutorado, e ao mesmo tempo aprender junto comigo sobre assuntos tão diferentes. Todos os seus incentivos e ensinamentos foram fundamentais para eu me tornar a profissional que sou hoje. Vencemos inúmeros desafios ao longo dessa caminhada inovadora, difícil e surpreendente, e lhe agradeço por tudo!*

*À Profª **Elidiane Cipriano Rangel**, por toda a disponibilidade, confiança e carinho em aceitar o desafio enorme de coorientar uma dentista e até então leiga no assunto de plasma. Obrigada pelas inúmeras reuniões, pedidos de socorro no laboratório e milhões de e-mails sempre respondidos com muita atenção e disponibilidade. Sua visão e inteligência sobre os processos científicos é lindo de ver.*

Obrigada por nos representar tão bem como mulher, educadora, pesquisadora e profissional. Orgulho demais!

Às minhas famílias Cavalcante e Reis por sempre me apoiarem aonde quer que eu esteja. Eu sou tão grata e abençoada por pertencer a duas grandes famílias, em que todos se respeitam e se amam. Obrigada por serem meus! Em especial, agradeço à **minha madrinha Fátima Reis**, por sempre me ajudar incondicionalmente, em diversas etapas da minha vida. **Dindinha**, obrigada por ser tão especial em minha vida. Sua força e dedicação são fontes de inspiração para mim. Agradeço também **Hendrik (Jimi)** por toda a amizade e suporte!

Às minhas primas Cavalcante, Nathalia, Camila, Amanda e Bianca, por toda a amizade, carinho e compreensão. É um orgulho imenso poder ter primas como vocês. **Nath e Camila**, vocês são minhas companheiras de vida! **Amanda**, obrigada por além de prima ter sido minha room mate e amiga da pós-graduação. Todos os desafios que passamos nos fortaleceu demais. Obrigada pela incansável ajuda nessa reta final! **Biancota**, obrigada por todas as conversas e aprendizados em nossa área!

Às minhas amigas Suely e Amanda, por toda a amizade e amor desde dos nossos 13 anos de idade. Uma das minhas maiores alegrias é saber que mesmo “longe” a nossa amizade nunca se abalou! Obrigada pela compreensão dos meus momentos em falta, e também da torcida pelas minhas vitórias. Eu amo ser sua amiga e tia de seus filhos.

Aos meus amados que a USP me deu: Yvette, Ezequias, Juliana, Sandra, Mariel e Livia pela amizade, companheirismo e ajuda em tantos momentos difíceis e felizes nessa caminhada da pós-graduação. As longas horas do laboratório, ficaram muito mais lindas, divertidas e iluminadas com a presença de cada um de vocês. Obrigada por serem meus amigos de trabalho, mas mais importante, da vida! Desejo todo o sucesso para vocês e que estejamos sempre unidos! **Às minhas amigas, Karina e Fernanda**, pela cumplicidade e amizade sempre! Nossas amizades vieram em momentos tão distintos, mas com tanta força. Obrigada pelos conselhos, apoio, amor e risadas!

Às minhas amigas e ao amigo da JULA, Marina, Kate, Carol, Atilana e Rafael, pela amizade durante todos esses anos em SP. Vocês me mostraram como podemos ser imensamente felizes em nosso trabalho! Aprender e ensinar com vocês foi uma das maiores alegrias da minha vida. Obrigada!

Ao Prof. Paulo Francisco Cesar pelos seus ensinamentos e disponibilidade em sempre me ajudar e guiar. Obrigada por compartilhar sua visão da ciência e pesquisa de uma forma tão leve e interessante! Desde a graduação vejo o quanto o senhor marcou a minha trajetória profissional.

Ao grupo GBD, a Maristela, Juliana, Fernando e em especial ao **Ricardo** e todos os integrantes que fazem parte da história desse grupo que caminha em prol do conhecimento e ciência. Agradeço toda a ajuda e ensinamentos que vocês me deram. **Ricardo**, obrigada também pela amizade e orientação desde a iniciação científica. Um dos motivos que estou aqui foi devido ao seu incentivo.

Aos meus colegas do Laboratório de plasmas tecnológicos, LapTec, meu muitíssimo obrigada por toda a ajuda física, mental e espiritual no laboratório. Sem a ajuda de todos vocês, eu não conseguiria alcançar os objetivos aqui propostos. Obrigada ao **Prof. Nilson Cruz** pelos ensinamentos, conversas e ajuda sempre!! À **Jamille** por toda as imagens de MEV e auxílio no laboratório. Em especial, eu agradeço meus amigos **Rafael Parra Ribeiro** e **Rita Rangel** pelo incansável auxílio que sempre me deram nesses quatro anos. Eu não tenho palavras para descrever toda a disponibilidade, atenção e carinho que fora me dado. Tudo que aprendi sobre as caracterizações, plasma, gráficos, entre outras mil coisas eu devo a vocês. Obrigada por serem profissionais exemplares!

Thank you Prof. Sharukh S. Khajotia, for your guidance, intelligence and kindness during my stay in Oklahoma and at OUHSC. The moments we shared talking about biofilms, statistics and our crazy profession meant so much to my career and me. Thank you for being a part of my dream, of studying abroad during my PhD. Thanks to **Prof. Fernando** for all his availability in helping me when needed. Thanks to **Mrs. Luellen Chenoweth** for her assistance. Special thanks to **my dear friends from Oklahoma, Shelley and Priya,** and fellow researcher, **Roberto.** Girls, you taught me so much about microbiology, microscopy and science, but the most important thing you both taught was how important friendship and kindness are in life. I will cherish forever in my heart all the moments we had, especially the laughs and delicious cupcakes and marshmallows! **Roberto,** amigo, obrigada pelo carinho e conselhos! Foi muito importante sua amizade durante minha estadia fora. Obrigada de coração.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação: Pedrones e Erick, pela amizade e carinho em todos os momentos da nossa jornada na pós-graduação; **aos colegas Alexander, Flavinha, Ana Carol, Bruno, Flávio, Ranulfo, Karen, Thaty, Lucas Rian, André De Vito, Mariana, Kelly, Stéphanie, Pavel, Sabrina, Cintia, Alice, Talita, Marcelo, Marina e Diego** por toda a ajuda, companhia, aulas apresentadas, construção do conhecimento, perrengues, alegrias e risadas nos corredores do departamento de Biomateriais e Biologia Oral.

Às minhas orientadas da iniciação científica, Monica, Gabriela e Vilmara, pela paciência, aprendizagens e desafios vencidos. Obrigada por estarem ao meu lado nesses anos e por me ajudarem em tantos detalhes desse trabalho. Parte desse doutorado é totalmente graças a vocês. Continuem brilhando no caminho profissional de vocês.

Ao amigo e mestre do laboratório, Antônio Lascala, por todo o auxílio, competência, paciência e disponibilidade ao longo da minha trajetória no departamento. Sem as suas ideias e amizade seria impossível realizar esse trabalho. Você foi um anjo da guarda em minha vida! Obrigada!

Aos funcionários tão especiais do departamento, à D. Fran, que sempre me alegra, conversa comigo e torce para minha felicidade. Saiba, **D. Fran,** que lhe adoro e lhe desejo tudo de mais lindo! Obrigada pela inúmeras conversas e companhia. **À Rosinha e à Eli,** que sempre me receberam com carinho e atenção, oferecendo o apoio fundamental para que os nossos trabalhos sejam feitos na melhor qualidade. **Ao Douglas** pela ajuda e disponibilidade no laboratório.

Aos professores do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral: Fernando Neves, Josete Meira, Roberto Braga, Walter Mirando, Paulo Capel, Aline Simões, Rafael Ballester, Leonardo Rodrigues Filho, Carlos Eduardo Francci e Victor-Arana-Chave. Obrigada pela convivência, respeito, conversas e principalmente pelas inúmeras aprendizagens que foram compartilhadas ao longo desses anos. Vocês marcaram minha vida.

Aos meus amigos da CLIMO, obrigada pela paciência e apoio nesses anos, em especial **à Eli**, você é uma amiga iluminada que carrego em meu coração e ao **Dr. Guilherme**, obrigada sempre pela confiança no meu trabalho e amizade.

À Glauci Elaine Damásio Fidelis pelo auxílio e dedicação na correção dessa tese.

Ao CNPEM, em especial **ao Carlos**, por toda a ajuda e execução das imagens de Microscopia de força atômica e também **à Bruna** pela análise e dados de XPS.

À 3M ESPE pela doação do material Lava Ultimate utilizados nessa pesquisa.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

*“Não há ensino sem pesquisa e pesquisa sem ensino [...]
Enquanto ensino continuo buscando, reprocurando.
Ensino porque busco, porque indaguei, porque indago e me indago.
Pesquiso para constatar, constatando, intervenho, intervindo educo e me educo.
Pesquiso para conhecer o que ainda não conheço
e comunicar ou anunciar a novidade.”*

Paulo Freire

RESUMO

Reis MC. Propriedades de filmes finos depositados a plasma e seus efeitos na cor, crescimento de biofilme e resistência à fadiga de uma porcelana e compósitos indiretos [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2017. Versão Original.

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito de filmes finos depositados por plasma nas propriedades de superfície, ópticas, microbiológicas e mecânicas de materiais restauradores indiretos. Utilizou-se discos de porcelana (PC) (VM9, VITA, Zahnfabrik) e compósitos indiretos (Enamic (EN) <VITA> e Lava Ultimate (LU) <3M ESPE>) (12 x 1,1 mm). Diferentes metodologias de deposição dos filmes foram estabelecidas: polimerização a plasma (PECVD) com 70%HMDSO/30%argônio (PAr); PECVD com 70%HMDSO/30%oxigênio (PO₂); implantação iônica e deposição por imersão em plasma usando 70%HMDSO/30%argônio (PIDP). Um grupo sem filme foi usado como grupo controle (CTL) O reator de plasma foi bombeado até 2,0 Pa e HMDSO, oxigênio ou argônio foram admitidos no reator estabelecendo a pressão de 20 e 24 Pa. O plasma foi estabelecido pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz, 50-150 W, 30 ou 10 min) à um porta amostra em um sistema capacitivamente acoplado. A rugosidade e a espessura do filme foram determinadas por perfilometria; a molhabilidade foi medida pelo ângulo de contato. A morfologia foi avaliada utilizando microscopia eletrônica de varredura e de força atômica e a composição química foi investigada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. A razão de contraste e diferenças de cor foram estudadas pela espectrofotometria no visível. As propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes foram determinadas por nanoindentação e nanoriscos. O crescimento do biofilme foi avaliado por microscopia confocal de varredura a laser. As propriedades mecânicas foram determinadas pela resistência à flexão biaxial e fadiga. Todos os dados foram analisados estatisticamente ($\alpha=0,05$). A rugosidade não foi alterada para a maioria dos grupos com filme, exceto para PC-PAr ($p=0,023$) e EN-PIDP ($p=0,001$), que tiveram uma diminuição e aumento, respectivamente. As espessuras dos filmes foram de 620 nm (PAr), 540 nm (PO₂) e 70 nm (PIDP). A molhabilidade para todos os grupos com filmes

diminuiu, exceto o grupo LU-PIDP ($p < 0,001$). A análise morfológica demonstrou que os filmes revestiram os substratos uniformemente sem descontinuidades. Os filmes PO2 apresentaram estruturas granulares que se apresentaram em menor tamanho e quantidade para PAr e PIDP. A composição química dos filmes revelou três elementos principais: silício, oxigênio e carbono. PAr apresentou uma composição mais orgânica, enquanto PO2 e PIDP mostraram uma natureza mais inorgânica. A razão de contraste diminuiu apenas em LU-PIDP ($p < 0,001$) e os valores de ΔE ficaram abaixo de 3,3 para todos os grupos com filme. As propriedades mecânicas e tribológicas foram alteradas com a presença dos filmes, de acordo com cada substrato. Os filmes PAr demonstraram a menor dureza e o maior coeficiente de atrito. Os filmes PO2 e PIDP apresentaram maior dureza e menor coeficiente de atrito. Os filmes alteraram o biofilme formado e a viabilidade das colônias em parâmetros específicos. Não houve mudança na resistência e probabilidade de falha dos materiais com filmes. Conclui-se que os filmes finos depositados alteraram as propriedades de superfície e a formação do biofilme, mantendo a cor e rugosidade abaixo de valores críticos e não influenciaram na resistência mecânica ou probabilidade de falha dos materiais restauradores.

Palavras-chave: Tratamentos de superfície. Biofilmes. Materiais dentários. Deposição a plasma. Filmes finos.

ABSTRACT

Reis MC. Properties of plasma deposited thin films and their influence on color, biofilm growth and fatigue resistance of a porcelain and indirect composites [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2017. Versão Original.

The aim of this study was to investigate the effect of plasma deposited thin films on surface, optical, microbiological and mechanical properties of indirect restorative materials. A porcelain (VM9, VITA, Zahnfabrik) and indirect composite disks (Enamic, VITA; Lava Ultimate, 3M ESPE), were used (12 x 1.1 mm). Different methodologies of film deposition were established: plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) with 70%HMDSO/30%argon (PAr); PECVD with 70%HMDSO/30%oxygen (PO2); plasma immersion ion implantation and deposition using 70%HMDSO/30%argon (PIDP). Samples with no films were used as control group (CTL). The plasma reactor was pumped down to 2.0 Pa and HMDSO, oxygen or argon were admitted to the reactor establishing the pressure of 20 and 24 Pa. The plasma was ignited by the application of radiofrequency power (13.56 MHz, 50-150 W, 30 or 10 min) to the lowermost sample holder of a capacitively-coupled system. Surface roughness and film thickness were determined by profilometry. Wettability was measured with a goniometer. Morphological analysis was evaluated using scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Surface chemical composition was investigated by energy-dispersive and x-ray photoelectron spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy. Optical properties were studied by contrast ratio and color differences. Mechanical and tribological properties of the coatings were determined by nanoindentation and scratching test. Biofilm growth was evaluated by confocal laser scanning microscopy. Mechanical properties were determined by biaxial flexural strength and fatigue test. Data were analyzed by statistically ($\alpha=0.05$). Surface roughness was not changed for most of groups after film deposition, PC-PAr and EN-PIDP groups, showed a decrease ($p=0.023$) and an increase ($p=0.001$), respectively. The films' thicknesses were 620 nm (PAr), 540 nm (PO2) and 70 nm (PIDP). A decrease in wettability for all film groups was detected, except LU-PIDP ($p<0.001$). Morphological analysis demonstrated that films coated the substrates uniformly without any discontinuities. For all materials in PO2, granular structures

covered the surface. For PAr and PIDP, these structures decreased. The films' chemical composition revealed three main elements: silicon, oxygen and carbon. PAr presented a more organic behavior. PO₂ and PIDP showed an inorganic nature. For contrast ratio there was only a decrease for LU-PIDP ($p < 0.001$) and color differences continued below 3.3. Mechanical and tribological properties were changed with the presence of the coatings, according to each substrate. PAr films demonstrated the lowest hardness and highest friction coefficient. PO₂ and PIDP films had higher hardness and lower friction coefficient values. The films, in different parameters, altered biofilm structure and colony viability. There was no change in strength and failure probability for all coated groups. It can be concluded that plasma-deposited thin films altered specific surface characteristics and biofilm growth, maintaining color properties and surface roughness below established thresholds and strength and failure probability didn't differ with the presence of the thin films.

Keywords: Surface treatments. Biofilm. Dental materials. Plasma deposition. Thin-films.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Imagem representativa dos modos carregamento para cálculo da tenacidade à fratura (Modos I, II e III) (60)47
- Figura 2.2 - Curva S-N ou amplitude de tensão (σ) em função do número de ciclos até a falha por fadiga (N). (A) Um material que apresenta limite de resistência à fadiga e (B) um material que não apresenta limite de resistência à fadiga (60)58
- Figura 2.3 - Representação esquemática da reação entre a água e uma ligação Zr-O-Zr tensionada na ponta da trinca. As etapas envolvem: (1) adsorção de água a ligação Zr-O, (2) reação envolvendo transferência simultânea de prótons e elétrons, e (3) formação de grupos hidroxila na superfície. Imagem adaptada do trabalho de Aza et al. (144).....60
- Figura 2.4 - Curva v-k. Na região I a velocidade da propagação das trincas (v) aumenta exponencialmente com o fator de intensidade de tensão (K_I); na região II, o v não se altera com o aumento de K_I ; e na região III, v aumenta novamente exponencialmente com (K_I), que atinge velocidades ultrassônicas e finaliza a fratura do material. Imagem adaptada do trabalho de Aza et al., 2002 (144)61
- Figura 2.5 - Representação das etapas de formação do biofilme em uma superfície. A bactéria de uma forma livre (planctônica) em contato inicial (1); adesão inicial (2); crescimento e divisão das microcolônias (3); biofilme maduro (4) e desprendimento celular (5). Imagem adaptada do estudo de Stoodley et al. (155)63
- Figura 2.6 - Esquema de um reator de plasma em que os elétrons primários são acelerados, devido à presença do campo, proporcionando colisões com átomos do gás que se encontra em baixas pressões. Fonte: Elaborado pela autora.....68

Figura 2.7 - Figura ilustrativa do processo de emissão de luz dos átomos ao serem excitados. 1) A colisão de uma partícula em movimento excitando o átomo. 2) Um elétron salta de uma camada interior para a sua próxima camada armazenando energia. 3) O elétron retorna a sua camada de origem liberando a energia acumulada em forma de fóton (luz). Fonte: Elaborado pela autora.....	69
Figura 2.8 - Representação esquemática do processo de <i>sputtering</i> e <i>etching</i> presentes no processo de ablação a plasma. Fonte: Elaborado pela autora.....	71
Figura 2.9 - Representação de uma reação de polimerização a plasma (PECVD) e formação de um filme polimérico em um reator a vácuo, em baixa pressão e à temperatura próxima do ambiente. Fonte: Elaborado pela autora.	72
Figura 2.10 - Representação da reação de implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP). Em maior aumento destacam-se as reações de implantação iônica e deposição a plasma ocorrendo simultaneamente. (A) Radical que fará parte do filme polimérico, (B) Radical sendo retirado da superfície do filme após colisões dos íons na superfície, (C) Íon implantado no substrato, modificando sua estrutura e (D) íon implantado na estrutura do filme. Fonte: Elaborado pela autora	74
Figura 4.1 - A) Matriz com seus componentes e montada B) Dispositivos e insumos utilizados na elaboração dos corpos verdes: porcelana VM9, matriz, água destilada, lâmina de barbear e uma matriz de aço. C) Compactação da suspensão pó de porcelana/água destilada para produção dos corpos a verde.....	84
Figura 4.2 - Forno Kerampress (Kota, São Paulo, Brasil) utilizado para a sinterização e glazeamento dos corpos de prova de porcelana	84
Figura 4.3 - A) Cortadeira metalográfica de alta precisão Isomet 1000 (Buehler Ltd, Lake Buff, EUA) com o bloco torneado em posição. B) Detalhe do conjunto bloco + suporte metálico fixado na máquina de corte C) Bloco de compósito Lava Ultimate (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) como recebido e após arredondamento. D) Sequência do processo para produção dos espécimes de compósitos.....	86

Figura 4.4 - Politriz automática Ecomet 3 (Buehler, Lake Buff, EUA) utilizada no polimento de todos os espécimes	87
Figura 4.5 - (A) Esquemática do aparato experimental para tratamento a plasma. (B) Sistema de plasma instalado no LaPTec	89
Figura 4.6 - A) Processo de ablação; B) Grupo PAr pelo processo de PECVD; C) Grupo PO2 pelo processo de PECVD e D) Grupo PIDP, pelo processo de IIDIP	93
Figura 4.7 - Perfilômetro Dektak D150 (Veeco, Nova Iorque, EUA) utilizado para realizar a espessura dos filmes e a rugosidade média, instalado no LaPTec.....	94
Figura 4.8 - Ilustração adaptada do estudo de Faria (219) sobre o processo de confecção do degrau de filme para determinar a sua espessura. A) máscara cobrindo parte do substrato, B) deposição de filme sobre o conjunto, C) conformação final após remoção da máscara, em que h é a espessura do filme que será medida	95
Figura 4.9 - Goniômetro Ramé-Hart 100-00 (Ramé-Hart, Nova Jersey, EUA) instalado no LaPTec. Sobreposta: Imagem de gota água captada pelo goniômetro para análise computacional.....	96
Figura 4.10 - Microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado Jeol (JSM-6010, Los Angeles, EUA), instalado no LaPTec. Imagem fornecida pelo aluno de mestrado Rafael Parra Ribeiro (UNESP)	97
Figura 4.11 - Espectrômetro por infravermelho FTIR-410 (Jasco, Tokyo, Japão), instalado no LaPTec	98
Figura 4.12 - Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X K-Alpha (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, EUA) utilizado nesse estudo, instalado no CNPEM (Campinas, SP, Brasil).....	99
Figura 4.13 - A) Espectrofotômetro no visível CM-3770d (Konica Minolta, Japão); B) Vista lateral do espectrofotômetro; C) Espécimes sob os fundos branco e preto padronizados para o estudo da refletância e diferença de cor	100
Figura 4.14 - Microscópio de Força Atômica NanoSurf Flex (Nanosurf GmbH, Langen, Alemanha) utilizado, o qual é localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, (CNPEM, Campinas, SP, Brasil)	101

Figura 4.15 - Nanoindentador Hysitron Triboindenter (Minneapolis, EUA)	102
Figura 4.16 - Representação esquemática adaptada de Oliver e Pharr (223) da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima (P) e após a retirada do indentador. Onde h é profundidade de penetração, h_c é a profundidade real de contato do indentador, h_f é a profundidade de penetração residual ao final do ensaio e a é a metade da diagonal da impressão do ensaio.....	103
Figura 4.17 - A) A) Meio de cultura para cultivo das colônias de <i>S. mutans</i> ; B) Seleção da colônia para o crescimento da cultura; C) Preparação dos tubetes para cultura (período de 16-18h); D) Espectrofotômetro Genesys 20 Visible (Thermo Scientific, Massachusetts, EUA) para a leitura da densidade óptica, após 16-18h. E) Câmera de radiação ultravioleta CL-1000 UVP Crosslinker (UVP, LLC, USA) para esterilização; F) Inoculação do meio de cultura para o crescimento biofilme; G) Estufa para o armazenamento dos espécimes para o crescimento do biofilme; H) Aspiração do meio para coloração; e I) Microscópio de varredura a laser confocal, TCS SP2 MP, Leica (Microsystems, Inc., EUA).....	106
Figura 4.18 - Máquina de ensaio universal Instron (Instron Corp, Canton MA, EUA). Em detalhe, a imagem do corpo de prova posicionado para o ensaio.	108
Figura 4.19 - Máquina de simulação da mastigação Mechatronik GmbH CS 4.8 (SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Alemanha). (1) Computador acoplado em que regula os parâmetros da máquina, (2) pistão; (3) contadores de ciclos; (4) visor de temperatura e (5) pesos (500g a 2kg)	112
Figura 4.20 - Detalhe da máquina de simulação da mastigação utilizada, em que (6) contador magnético de ciclos; (7) ponta do pistão; (8) aquecedor de solução aquosa e (9) porta amostra	112
Figura 4.21 - Representação gráfica dos perfis leve, moderado e severo aos quais foram submetidos os espécimes de Lava Ultimate do grupo controle pelo método de <i>step-stress</i>	113
Figura 5.1 - Micrografias eletrônicas de varredura de todos os substratos dos grupos controle e revestidos de filmes finos, em um aumento de 10.000x ...	119
Figura 5.2 - Fórmula química do silicone ou polidimetilsiloxano	122

Figura 5.3 - Fórmula dos diferentes componentes encontrados nos três filmes desenvolvidos	127
Figura 5.4 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos grupos para a porcelana	131
Figura 5.5 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos grupos para o Lava Ultimate	132
Figura 5.6 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos grupos para o Enamic	133
Figura 5.7 - Reconstruções em 3-D representativas dos biofilmes de <i>S. mutans</i> cultivados em todos os grupos para a porcelana (unidade = 23,9 µm)	147
Figura 5.8 - Reconstruções em 3-D representativas dos biofilmes de <i>S. mutans</i> cultivados em todos os grupos para o Lava Ultimate (unidade = 23,9 µm).	152
Figura 5.9 - Reconstruções em 3-D representativas dos biofilmes de <i>S. mutans</i> cultivados em todos os grupos para o Enamic (unidade = 23,9 µm)..	156

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5.1 - Rugosidade superficial média (Ra) de todos os grupos experimentais. Para cada material foi realizada uma análise estatística em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$).....	115
Gráfico 5.2 - Ângulo de contato de todos os materiais estudados e dos grupos experimentais. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$).....	116
Gráfico 5.3 - Energia de superfície dos grupos experimentais de acordo com os componentes polar e dispersiva. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	117
Gráfico 5.4 - Espectros de infravermelho das amostras preparadas com os três processos de deposição.....	121
Gráfico 5.5 - Espectros de infravermelho da transmissão do grupo PIDP com destaque para as bandas C-H ($\sim 2830\text{ cm}^{-1}$) e Si-O-Si ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$)	124
Gráfico 5.6 - A RC dos grupos experimentais. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	127
Gráfico 5.7 - Diferença de cor (ΔE) entre os materiais sem e com filme. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$).....	128
Gráfico 5.8 - A dureza (GPa) da superfície dos grupos experimentais da porcelana em função da profundidade de penetração da ponta (nm).....	136
Gráfico 5.9 - A dureza (GPa) da superfície dos grupos experimentais do LU em função da profundidade de penetração da ponta (nm)	137
Gráfico 5.10 - A dureza (GPa) da superfície dos grupos experimentais do EN em função da profundidade de penetração da ponta (nm).....	138
Gráfico 5.11 - Profundidade de penetração (nm) <i>versus</i> o deslocamento lateral (μm) para os grupos porcelana.....	139

Gráfico 5.12 - Profundidade de penetração (nm) <i>versus</i> o deslocamento lateral (μm) para os grupos Lava Ultimate	139
Gráfico 5.13 - Profundidade de penetração (nm) <i>versus</i> o deslocamento lateral (μm) para os grupos Enamic	139
Gráfico 5.14 - Coeficiente de atrito dos grupos experimentais para a porcelana em função do deslocamento lateral (μm)	140
Gráfico 5.15 - Coeficiente de atrito dos grupos experimentais para o Lava Ultimate em função do deslocamento lateral (μm)	141
Gráfico 5.16 - Coeficiente de atrito dos grupos Enamic em função do deslocamento lateral (μm)	141
Gráfico 5.17 - Valores médios e desvios padrão de Biovolume de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) dos grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$).	143
Gráfico 5.18 - Valores médios e desvios padrão de rugosidade do biofilme de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) dos grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	144
Gráfico 5.19 - Valores médios e desvios padrão de entropia estrutural de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	145
Gráfico 5.20 - Valores médios e desvios padrão de energia de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	146
Gráfico 5.21 - Valores médios e desvios padrão de homogeneidade de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	146

Gráfico 5.22 - Valores médios e desvios padrão de dimensão fractal de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	149
Gráfico 5.23 - Valores médios e desvios padrão de rugosidade do biofilme de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	149
Gráfico 5.24 - Valores médios e desvios padrão de entropia estrutural de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	151
Gráfico 5.25 - Valores médios e desvios padrão de energia de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$).....	151
Gráfico 5.26 - Valores médios e desvios padrão de homogeneidade de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)	151
Gráfico 5.27 - Valores médios e desvios padrão de porosidade de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Enamic. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$).....	154
Gráfico 5.28 - Resistencia à flexão biaxial de todos os materiais estudados e dos grupos experimentais. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$).....	157
Gráfico 5.29 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura de todos os grupos, para o substrato porcelana. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas da mesma cor que os corpos de prova de cada grupo	159
Gráfico 5.30 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo PC-CTL. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	159

Gráfico 5.31 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo PC-PAr. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	160
Gráfico 5.32 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo PC-PO2. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	160
Gráfico 5.33 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo PC-PIDP. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	161
Gráfico 5.34 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até fratura de todos os grupos para o substrato Lava Ultimate. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas da mesma cor que os corpos de prova de cada grupo	163
Gráfico 5.35 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo LU-CTL. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	163
Gráfico 5.36 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo LU-PAr. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	164
Gráfico 5.37 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo LU-PO2. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	164
Gráfico 5.38 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo LU-PIDP. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	165
Gráfico 5.39 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até fratura de todos os grupos, para o substrato Enamic. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas da mesma cor que os corpos de prova de cada grupo.....	167
Gráfico 5.40 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo EN-CTL. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	168
Gráfico 5.41 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo EN-PAr. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	168

Gráfico 5.42 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo EN-PO2. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	169
Gráfico 5.43 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo EN-PIDP. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tabela do estudo de Xavier et al. (164) com a descrição de alguns parâmetros utilizados para caracterização de estrutura em biofilmes através da microscopia confocal.	66
Tabela 2.2 - Divisão do estudo de plasma na odontologia de acordo com Cha e Park (205).....	79
Tabela 4.1 - Materiais utilizados no estudo (49, 112, 115).....	83
Tabela 4.2 - Ciclo de sinterização da porcelana VM9	85
Tabela 4.3 - Etapas sequenciais de polimento dos espécimes	87
Tabela 4.4 - Ciclo de glazeamento.....	85
Tabela 4.5 - Grupos avaliados por meio das caracterizações nesse trabalho	88
Tabela 4.6 - Condições experimentais para deposição do filme PAr	91
Tabela 4.7 - Condições experimentais para deposição do filme PO2.....	91
Tabela 4.8 - Condições experimentais para deposição do filme PIDP	93
Tabela 4.9 - Parâmetros utilizados na realização da microscopia de varredura a laser confocal.....	106
Tabela 4.10 - Parâmetros utilizados no estudo piloto realizado na simuladora de mastigação Mechatronik GmbH CS 4.8 para a porcelana (PC) e Lava Ultimate (LU)	110
Tabela 4.11 - Parâmetros utilizados para a fadiga cíclica.	113
Tabela 5.1 - Bandas de absorção identificadas nos espectros de infravermelho das amostras e suas respectivas atribuições.....	122
Tabela 5.2 - Proporção atômica dos elementos detectados nas diferentes amostras por análise de XPS. Os valores nos parênteses contêm a quantidade de carbono antes da sua remoção da quantidade total	125
Tabela 5.3 - Proporção atômica dos elementos detectados nas diferentes amostras por análise de EDS. Os valores nos parênteses contêm a quantidade de carbono antes da sua remoção da quantidade total	126
Tabela 5.4 - Valores da dureza característica da porcelana com relação ao percentual da profundidade de penetração e espessura dos filmes	135
Tabela 5.5 - Valores da dureza característica do Lava Ultimate com relação ao percentual da profundidade de penetração e espessura dos filmes ..	136

Tabela 5.6 - Valores da dureza característica do Enamic com relação ao percentual da profundidade de penetração e espessura dos filmes	137
Tabela 5.7 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros volumétricos de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), espessura do biofilme (EB) e rugosidade (R) para todos os grupos da porcelana. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle	142
Tabela 5.8 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros de estrutura de entropia estrutural (EE), energia (E) e homogeneidade (H) para os grupos da porcelana. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle	144
Tabela 5.9 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros volumétricos de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), espessura do biofilme (EB) e rugosidade (R) para todos os grupos do material Lava Ultimate. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle.....	148
Tabela 5.10 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros de estrutura de entropia estrutural (EE), energia (E) e homogeneidade (H) para os grupos do material Lava Ultimate. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle.....	150
Tabela 5.11 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros volumétricos de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), espessura do biofilme (EB) e rugosidade (R) para todos os grupos do material Enamic. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle.....	153
Tabela 5.12 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros de estrutura de entropia estrutural (EE), energia (E) e homogeneidade (H) para os grupos do material Enamic	155
Tabela 5.13 - Valores de probabilidade de Weibull (β) e intervalos de confiança (95%) para cada grupo experimental em porcelana	158

Tabela 5.14 - Valores de probabilidade de falha (%) e o intervalo de confiança (95%, bilateral), para uma missao de 50.000, 500.000 e 1.000.000 ciclos para uma tensao de 30 MPa, em cada grupo experimental da porcelana .	162
Tabela 5.15 – Valores de Beta e intervalos de confiança (95%) obtidos do cálculo da probabilidade de Weibull para cada grupo experimental.....	162
Tabela 5.16 - Valores de probabilidade de falha (%) e o intervalo de confiança (95%, bilateral), para uma missao de 50.000, 500.000 e 1.000.000 ciclos para uma tensao de 30 MPa, em cada grupo experimental para o Lava Ultimate	166
Tabela 5.17 - Valores de Beta e intervalos de confiança (95%) obtidos do cálculo da probabilidade de Weibull para cada grupo experimental.....	166
Tabela 5.18 - Valores de probabilidade de falha (%) e o intervalo de confiança (95%, bilateral), para uma missao de 50.000, 500.000 e 1.000.000 ciclos para uma tensao de 30 MPa, em cada grupo experimenta para o Enamic	170

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Coordenada cromática do vermelho-verde
ANOVA	Análise de variância
b	Coordenada cromática amarelo-azul
BisEMA	Bisfenol A etoxilado dimetacrilato
BisGMA	Bisfenol A glicidil dimetacrilato
BV	Biovolume
CAD/CAM	<i>Computer-aided design/computer-aided manufacturing</i>
CIE-Lab	<i>Comission Internationale de l'Eclair</i>
CLSM	Microscopia confocal de varredura a laser
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
OD ₆₀₀	Densidade óptica
DF	Dimensão fractal
E	Energia
EB	Espessura média do biofilme
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
EE	Entropia estrutural
EGDMA	Etileno glicol dimetacrilato
EN	Enamic
EN-CTL	Enamic sem nenhum tratamento
EN-PAr	Enamic com filme (PECVD com HMDSO/Ar)
EN-PIDP	Enamic com filme (IIDIP com HMDSO/Ar)
EN-PO ₂	Enamic com filme (PECVD com HMDSO/O ₂)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
H	Homogeneidade
HMDSO	Hexametildissiloxano
IIDIP	Implantação iônica com deposição por imersão em plasma
IIIP	Implantação iônica por imersão em plasma
ISO	<i>International Standard Organization</i>
K _I	Fator de intensidade de tensão
K _{Ic}	Fator de intensidade de tensão crítico

L	Luminosidade
LaPTec	Laboratório de Plasmas Tecnológicos
LU	Lava Ultimate
LU-CTL	Lava Ultimate sem nenhum tratamento
LU-PAr	Lava Ultimate com filme (PECVD com HMDSO/Ar)
LU-PIDP	Lava Ultimate com filme (IIDIP com HMDSO/Ar)
LU-PO ₂	Lava Ultimate com filme (PECVD com HMDSO/O ₂)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
MG1	Mucina
n	Número de espécimes por grupo
OUHSC	<i>The University of Oklahoma Health Sciences Center</i>
P	Porosidade
PC	Porcelana VM9
PC-CTL	Porcelana sem nenhum tratamento
PC-PAr	Porcelana com filme (PECVD com HMDSO/Ar)
PC-PIDP	Porcelana com filme (IIDIP com HMDSO e argônio)
PC-PO ₂	Porcelana com filme (PECVD com HMDSO/O ₂)
PECVD	<i>Plasma enhanced chemical vapor deposition</i>
PI	Iodeto de propídio
PMT	Fotomultiplicador
PPF	Prótese parcial fixa
Ra	Rugosidade media superficial
RB	Rugosidade do biofilme
RC	Razão de contraste
SCG	<i>Slow crack growth</i>
SY	<i>Syto 9</i>
TEGDMA	Trietileno glicol dimetacrilato
TY	<i>Tryptone Yeast extract Agar</i>
UDMA	Uretano dimetacrilato
XPS	Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X
Y-TZP	Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítrio

LISTA DE SÍMBOLOS

MPa	MegaPascal
%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
μm	Micrometro(s)
ΔE	Diferença de cor
mm	Milímetro(s)
GPa	GigaPascal
nm	Nanômetro
K	Kelvin
s	Segundo
kV	Kilovolts
rpm	Rotações por minuto
min	Minuto(s)
ml	Mililitros
g	Grama(s)
Torr	Unidade de pressão
MHz	Megahertz
W	Watts
V	Volts
μs	Microsegundo
mgf	Mili grama força
μl	Microlitro
θ	Ângulo de contato
KeV	Quilo elétron volt
Nm/min	Nanômetros por minuto
N	Newton
o	Graus

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	41
2	REVISÃO DE LITERATURA	45
2.1	CERÂMICAS DE COBERTURA: A PORCELANA FELDSPÁTICA	45
2.2	COMPÓSITOS RESINOSOS PARA USO INDIRETO	52
2.3	DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS RESTAURADORES	56
2.4	FADIGA E O CRESCIMENTO SUBCRÍTICO DE TRINCAS	57
2.5	CRESCIMENTO SUBCRÍTICO DE TRINCAS (SCG)	60
2.6	BIOFILME EM MATERIAIS RESTAURADORES ESTÉTICOS	62
2.7	PLASMA	67
2.7.1	Conceito e Classificação	67
2.7.2	Técnicas a plasma: tratamento de superfícies (ablação) e a produção de filmes finos	70
2.7.2.1	Tratamento de superfícies: Ablação	70
2.7.2.2	Polimerização a plasma	71
2.7.2.3	Implantação iônica e deposição por imersão em plasma	73
2.7.3	Filmes finos compostos por hexametildisiloxano	74
2.7.4	Plasma na odontologia	78
3	PROPOSIÇÃO	81
3.1	OBJETIVO GERAL	81
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	81
4	MATERIAL E MÉTODOS	83
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	83
4.2	LIMPEZA DAS AMOSTRAS	87
4.3	DEPOSIÇÃO DOS FILMES	88
4.3.1	Ablação a plasma	89
4.3.2	Deposição do filme fino pela polimerização a plasma (PECVD)	90
4.3.3	Implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP)	92
4.4	CARACTERIZAÇÕES	94
4.4.1	Perfilometria	94
4.4.2	Ângulo de Contato e Energia de superfície	95

4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	97
4.4.4	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformadas de Fourier	98
4.4.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x.....	99
4.4.6	Espectrofotometria no visível.....	100
4.4.7	Microscopia de força atômica.....	101
4.4.8	Ensaio de Nanodureza e Nanoriscos	102
4.4.9	Análise 3D do biofilme por Microscopia confocal de varredura a laser	104
4.4.9.1	Crescimento e coloração do biofilme	104
4.4.9.2	Microscopia confocal de varredura a laser.....	105
4.4.9.3	Análise estrutural e quantitativa do biofilme.....	107
4.4.9.4	Visualização da estrutura de biofilme	107
4.4.10	Testes Mecânicos	108
4.4.10.1	Ensaio de resistência à flexão biaxial	108
4.4.10.2	Ensaio de fadiga	109
4.4.10.2.1	Ensaio preliminares e definição dos parâmetros utilizados.....	110
4.4.10.2.2	Desenho experimental do ensaio de fadiga.....	111
5	RESULTADOS	115
5.1	RUGOSIDADE MÉDIA SUPERFICIAL E ESPESSURA DOS FILMES .	115
5.2	ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	116
5.3	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)	117
5.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER.....	121
5.5	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X	124
5.6	PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	127
5.6.1	Razão de contraste	127
5.6.2	Diferença de cor	128
5.7	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	129
5.8	NANODUREZA E NANORISCOS	135
5.8.1	Nanoindentação	135
5.8.2	Nanoriscos	138

5.8.2.1	Profundidade de penetração do risco.....	138
5.8.2.2	Coeficiente de atrito.....	140
5.9	BIOFILME.....	142
5.9.1	Porcelana	142
5.9.2	Lava Ultimate	148
5.9.3	Enamic	153
5.10	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	157
5.10.1	Resistência à flexão biaxial	157
5.10.2	Fadiga acelerada progressiva (<i>step-stress</i>)	158
5.10.2.1	Porcelana	158
5.10.2.2	Lava Ultimate.....	162
5.10.2.3	Enamic	166
6	DISCUSSÃO	171
7	CONCLUSÕES	187
	REFERÊNCIAS	189

1 INTRODUÇÃO

A utilização das resinas compostas e cerâmicas odontológicas em restaurações indiretas (*inlays*, *onlays* e facetas) e próteses parciais fixas (*metal-free*) está cada vez mais frequente na odontologia moderna.

As porcelanas são materiais cerâmicos que possuem excelente biocompatibilidade, inércia química, mimetismo de cor em relação ao esmalte, elevada resistência à compressão, baixa condutividade térmica e elevada estabilidade de cor (1-4). Contudo, verifica-se que a sua alta fragilidade e baixa tenacidade à fratura (1,0 MPa.m^{1/2}) ainda são desafios para os pesquisadores (5).

Como alternativa para a utilização das porcelanas, as resinas compostas de uso indireto apresentam uma maior facilidade de reparo e um menor custo (6, 7). Possuem como características uma boa biocompatibilidade, excelente estética, e uma resistência mecânica superior, quando comparadas às porcelanas (6, 8).

Quando esses materiais restauradores são expostos à complexa dinâmica químico-mecânica da cavidade oral sofrem ações deletérias de fatores como a umidade (saliva e enzimas) (9, 10), bactérias, variações de pH (1 a 10) e temperatura (0°C a 67°C) (11) e forças decorrentes da mastigação (12-14), levando a uma degradação de suas propriedades e redução de sua sobrevida (15, 16).

Com isso, ocorre o aumento da suscetibilidade desses materiais à fratura decorrente do crescimento subcrítico de trincas (*slow crack growth*, SCG), o aumento da rugosidade superficial e possível aumento da adesão bacteriana (17-20). Com relação, especificamente as resinas compostas, fenômenos como a sorção de água (21), a hidrólise dos componentes da matriz (22), a lixiviação de monômeros e a biodegradação também estão presentes quando expostas ao meio oral (23, 24).

As estratégias para prevenir ou minimizar a degradação das cerâmicas e das resinas compostas incluem modificações microestruturais ou a aplicação de camadas de cobertura que visam a proteção química e mecânica da superfície afetada.

Rosa et al. (25) mostraram que a troca iônica, substituindo os átomos de sódio por íons de potássio na camada externa de porcelanas, poderia reduzir a susceptibilidade do material à fratura, em razão da fina camada compressiva formada na superfície da porcelana. Ornaghi et al. (13) testaram as propriedades mecânicas de resinas compostas desenvolvidas com diferentes tamanhos de partículas de carga

e verificaram que resinas com maiores partículas possuem maior resistência ao SCG, e consequentemente uma maior longevidade in vitro.

Uma outra abordagem é a aplicação de barreiras físicas como descritos em estudos que aplicaram filmes a base de silanos, seja manualmente ou pela técnica de sol-gel, na superfície de cerâmicas ou resinas acrílicas, com o objetivo de desenvolver suas propriedades físicas e minimizar a adesão bacteriana (26, 27). Filmes orgânicos-inorgânicos híbridos podem reduzir a absorção de água e a solubilidade de diferentes resinas, aumentando a estabilidade de cor (28). Em outro estudo do mesmo grupo, houve uma diminuição da lixiviação de monômeros e melhora na resistência à flexão das resinas, através do mascaramento dos defeitos na superfície pelos filmes finos pela oclusão dos microporos e das fissuras presentes no material após a polimerização (29).

Filmes finos depositados por meio do plasma já são utilizados em outras áreas do conhecimento como barreira protetora de diferentes materiais como a poliamida (30), metais (31) e cerâmicas (32), prevenindo a degradação e corrosão destes substratos.

O plasma é definido como um gás ou vapor ionizado capaz de conduzir energia que contém moléculas ou átomos positivamente ionizados e elétrons, sendo no conjunto eletricamente neutros (33). A técnica de deposição a plasma é feita de forma seca, limpa, relativamente simples e pode ser conduzida utilizando-se uma grande variedade de compostos de partida ou monômeros (31). As condições experimentais, como potência, pressão, fluxo de gases e a temperatura do substrato ao longo do processo podem ser ajustadas, e afetam diretamente as características do plasma e filmes gerados (33-35).

Pelas técnicas de polimerização a plasma, *Plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD), e de implantação iônica com deposição por imersão em plasma (IIDIP), pode-se depositar filmes extremamente finos, estáveis e fisicamente duráveis sobre objetos das mais diferentes formas, preservando-se as características intrínsecas do substrato (30, 33, 36, 37).

Na odontologia, os trabalhos demonstram a utilização das técnicas a plasma para a proteção de substrato metálico de restaurações metalocerâmicas através de filmes de óxido de titânio contra os efeitos tribocorrosivos do meio (38); a redução da adesão bacteriana em resinas acrílicas com filmes à base de etileno (39), a melhoria da união a cimentos resinosos pela presença de filmes à base de silício na superfície

interna de cerâmicas cristalinas (40) e para a modificação da superfície de titânio com filmes à base de silício visando à melhora da adsorção de fibronectina e da osseointegração (41).

Dentre os monômeros utilizados para o desenvolvimento de filmes finos, o hexametildisiloxano (HMDSO) vem sendo estudado por ser um composto comercial de fácil aquisição, simples utilização e que em filmes com ótima adesão à superfície, adequadas propriedades mecânicas, transparência e inércia química (30, 41, 42). Entretanto, não há estudos presentes na literatura que utilizem filmes finos compostos por HMDSO com o intuito de funcionar como uma barreira mecânica protetora nas superfícies de porcelanas de cobertura e resinas compostas de uso indireto contra os efeitos nocivos da cavidade oral.

Assim, o presente estudo se propôs a desenvolver filmes finos depositados por plasma na superfície dos materiais restauradores estéticos indiretos e avaliar os seus efeitos nas propriedades de superfície, ópticas, microbiológicas e mecânicas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CERÂMICAS DE COBERTURA: A PORCELANA FELDSPÁTICA

As porcelanas odontológicas são largamente utilizadas como materiais restauradores, com intuito da elaboração de restaurações estéticas como facetas, *inlays*, *onlays*, coroas unitárias anteriores e para o recobrimento de infraestruturas, sejam metálicas ou cerâmicas, de coroas unitárias ou próteses parciais fixas (PPF) para dentes anteriores e posteriores (1, 43-45).

As porcelanas possuem excelente biocompatibilidade, mimetismo de cor em relação ao esmalte, elevada resistência à compressão, baixa condutividade térmica, alta estabilidade de cor e resistência à flexão entre 46 a 100 MPa (46-49). Todavia, verifica-se que a sua alta fragilidade e baixa tenacidade à fratura ($1,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$) ainda são desafios para os pesquisadores da área de biomateriais (5).

Com relação à composição química e microestrutura, as porcelanas odontológicas podem ser totalmente vítreas ou formadas de uma matriz vítrea com fração variável de partículas cristalinas dispersas em seu interior, como por exemplo a leucita, fluorapatita ou alumina (50). A sua estrutura apresenta uma rede de sílica (SiO_2) com feldspato de potássio ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$), feldspato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) ou ambos, além de óxidos metálicos fundentes: CaO , K_2O e Na_2O (51, 52). Estes compostos são adicionados para reduzir a temperatura de amolecimento do vidro e aumentar a fluidez. Os feldspatos usados na odontologia são relativamente puros e incolores (51). Pigmentos, e opacificadores são adicionados para produzir cores mais similares aos dos dentes e controlar as temperaturas de fusão e sinterização, o coeficiente de contração térmica e a solubilidade. Além disso, a adição de alumina, em uma quantidade de 8 a 20%, atua no controle da viscosidade, diminuindo a fluidez da porcelana em altas temperaturas (53-55). Em peso, as porcelanas feldspáticas contêm uma matriz de SiO_2 (52 a 65%), Al_2O_3 (11 a 20%), K_2O (10 a 15%), Na_2O (4 a 15%) e aditivos como B_2O_3 , CeO_2 , Li_2O , TiO_2 e Y_2O_3 (49, 51).

O feldspato ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$), principal matéria prima para a produção das porcelanas odontológicas, é um mineral que é extraído do meio ambiente, e passa por um processo de purificação para remover contaminantes como o ferro, que

causam escurecimento do produto final, e assim possibilitando o seu uso para fins odontológicos. Após esse processo de purificação, o feldspato é misturado ao quartzo e fundentes e aquecido a altas temperaturas (1300°C). Sucede assim, em altas temperaturas, uma fusão incongruente, em que o mineral se decompõe em uma fase vítrea com cristais de leucita dispersos em seu interior. Em seguida desse aquecimento, o material é resfriado bruscamente, provocando fratura da massa e gerando o que se chama de frita. Essa frita passa então por uma série de moinhos, de bolas de zircônia, para controlar a distribuição das partículas do pó final. É neste momento que os fabricantes acrescentam os pigmentos (óxidos metálicos), descritos acima, que dão à porcelana a cor e fluorescência semelhante à do dente natural. O produto final é um pó muito fino que é fornecido em potes juntamente com um líquido para modelagem (51, 56).

Como descrito anteriormente, em altas temperaturas o feldspato decompõe-se em uma fase vítrea com estrutura amorfa e uma fase cristalina constituída de leucita (KAlSi_2O_6 ou $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) (52), deste modo, a porcelana feldspática pode ser classificada de acordo com sua temperatura de fusão, ou seja, uma porcelana de alta fusão (>1300°C), média fusão (1101-1300°C), baixa fusão (850-1100°C), e ultra baixa fusão (650-850°C) (51).

Um dos grandes desafios com relação a utilização das cerâmicas odontológicas, em especial as porcelanas feldspáticas, é sua natureza frágil, caracterizada pela incapacidade do material se deformar plasticamente quando submetido a tensões, ou seja, caracterizados pela sua baixa resistência à fratura e baixa tenacidade à fratura.

A tenacidade à fratura está relacionada com a resistência de um material à propagação de trincas quando solicitado mecanicamente (57). A teoria que suporta a tenacidade foi proposta por Griffith, em 1920, que estabeleceu a relação entre a tensão de ruptura com o tamanho da trinca preexistente. No desenvolvimento desta teoria, é estabelecida uma relação da concentração de tensão na ponta da trinca com sua geometria e com o modo de carregamento (Figura 2.1) modo I ou de abertura (K_{Ic}), modo II ou de deslizamento (K_{IIc}), e modo III ou de cisalhamento (K_{IIIc}) (58, 59).

Figura 2.1 - Imagem representativa dos modos carregamento para cálculo da tenacidade à fratura (Modos I, II e III) (60)

O modo de carregamento de abertura (Modo I) é o mais importante para materiais frágeis, e a tenacidade à fratura pode ser representada pelo parâmetro K_{IC} que é o fator de intensidade de tensão no modo I. Na tensão de fratura do material, obtêm-se o K_{IC} , que é o fator de intensidade de tensão crítica, em unidade de tensão vezes a raiz quadrada do comprimento da trinca ($\text{MPa.m}^{1/2}$), em que pode ser uma condição em que ocorre a propagação muito rápida de uma trinca (61), ou ainda, como a resistência de um material para propagar instavelmente defeitos preexistentes sob uma determinada tensão (62). Em materiais aplicados na odontologia, essas tensões são geradas pelas cargas mastigatórias que podem variar de 200 a 1000 N (63).

A equação geral da tenacidade à fratura de um material pode ser descrita como:

$$K_{IC} = \sigma_c Y \sqrt{c}$$

onde, Y é uma constante adimensional que depende do modo de solicitação, da forma e das dimensões do material, da geometria e do comprimento da trinca, σ_c é a tensão de fratura e c é o comprimento da trinca à partir da qual a fratura se propaga. De tal modo, que existe uma relação direta entre o comprimento da trinca e a tensão crítica que leva o material à fratura.

Há uma relação importante entre a microestrutura e a propriedade dos materiais cerâmicos utilizados na odontologia. Uma porcelana, que apresenta microestrutura predominantemente vítrea, possui uma tenacidade à fratura (K_{IC}) de $0,75 \text{ MPa.m}^{1/2}$, enquanto cerâmicas cristalinas, como alumina ou zircônia estabilizada por ítrio possuem valores de 3,4 e $9,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$, respectivamente (51, 64). Deste modo, os índices de fratura de porcelanas de recobrimento podem ser explicados pelos baixos valores de K_{IC} .

Na literatura diversos estudos relatam índices de insucesso, para coroas unitárias, *inlays* e *onlays* das porcelanas odontológicas variando entre 5% e 15%, entre o período de 2 a 5 anos de acompanhamento (64-66).

Um estudo com facetas cerâmicas demonstrou uma taxa de falha, devido à perda de retenção ou fratura, inferior a 5% em 5 anos (43, 67). Em um dos primeiros estudos clínicos com 83 facetas com o material cerâmico IPS Empress (Ivoclar Vivadent, Amherst, N.Y), os autores reportaram uma taxa de sucesso de 98,8%, depois de 6 anos (68). Dois outros estudos, mais recentes, com facetas de porcelana também relataram taxa de sucesso similares, 96% para um total de 5 a 6 anos, 93% para 10 a 11 anos e 91% para 12 a 13 anos, para o primeiro estudo (69) e 94,4% para um acompanhamento de 12 anos para o segundo estudo (70). Com relação a utilização de restaurações *inlay* e *onlay* de cerâmicas feldspáticas (Vitablocs Mark I e II, Vita Zahnfabrik, Alemanha) demonstrou-se, em uma revisão de literatura, que estas restaurações apresentaram uma taxa de sucesso de 96% em 4,5 anos e 91% em 7 anos (71).

Outra cerâmica de grande destaque na odontologia é a zircônia, uma cerâmica polimórfica que apresenta, à temperatura ambiente, estrutura cristalina monoclinica, que ocupa um volume maior do que sua outra forma estrutural, denominada de tetragonal, a qual só existe em altas temperaturas (acima de 1170°C até 2370°C) e a sua terceira forma, denominada de cúbica, estável de 2370°C até sua temperatura de fusão em 2680°C. A partir da adição de alguns óxidos à zircônia durante a sua sinterização é possível estabilizar a fase tetragonal à temperatura ambiente (51, 72). A estrutura tetragonal estabilizada à temperatura ambiente é metaestável e sofre transformação para estrutura monoclinica quando sob tensão. Um dos óxidos mais utilizados para esse fim é o de ítrio, o qual deu origem ao material chamado zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítrio (Y-TZP) (44, 73).

Embora as pesquisas tenham avançado para a obtenção de zircônias mais translúcidas, em razão de sua opacidade, este material é frequentemente indicado como infraestrutura de coroas e próteses que deve ser recoberta com uma porcelana que possibilite melhor resolução estética (74). A utilização com função estrutural encontra em razão de sua alta resistência à flexão (entre 900 a 1200 MPa) e uma elevada tenacidade à fratura (8 a 10 MPa.m^{1/2}), resultados do mecanismo de tenacificação decorrente da transformação de fase no estado sólido de tetragonal para monoclinico que induz o fechamento de trincas no material (75, 76).

Para as coroas totalmente cerâmicas, um estudo de meta-análise estimou uma taxa de sobrevivência de 93,3% em 5 anos, para cerâmicas vítreas e policristalinas. Nesse mesmo estudo foi analisado o índice de sucesso de restaurações totalmente cerâmicas de acordo com a localização na cavidade oral. De acordo com os resultados, as restaurações anteriores obtiveram uma taxa de sucesso maior, 91,4 a 96,7% para 5 anos, quando comparados às restaurações posteriores (84,4 a 94,9% para 5 anos) (65).

As principais causas de falhas para coroas totalmente cerâmicas são: a fratura do material e a carie secundária. Relata-se ainda que a taxa de falha da Y-TZP ocasionada por fraturas catastróficas do material cerâmico de infraestrutura é baixa, justificando sua indicação para a realização de coroas unitárias, próteses fixas e implantes, principalmente devido sua microestrutura diferenciada e suas propriedades mecânicas superiores às demais cerâmicas (64, 65).

Com relação às taxas de sucesso desse tipo de restauração, de acordo com estudos são poucos os dados clínicos de longo prazo (períodos que ultrapassam 5 anos) que estão disponíveis na literatura (77). Em um dos estudos, relatados no trabalho de Guess et al. (64), as fraturas catastróficas da infraestrutura da cerâmica de zircônia são relatadas em 7% dos casos para coroas únicas, após 2 anos (78). As taxas de fratura da porcelana de cobertura são relatadas de 2% a 9% para coroas unitárias, após 2 a 3 anos, e de 3% a 36% para PPFs, após 1 a 5 anos (64). Em outro trabalho, valores similares apontam taxas de falhas de 3% a 7%, em 5 anos (65). Assim, de acordo com o tamanho e da localização das falhas, que levam a fraturas da porcelana de cobertura, estas podem comprometer severamente a estética e a função das restaurações de zircônia (15).

Os motivos apontados para as causas dessas falhas são diversos, como por exemplo, a diferença entre as propriedades mecânicas de ambos os materiais, em que as cerâmicas de cobertura possuem uma resistência à flexão de 60 a 120 MPa (79-81) muito inferiores aos valores maiores que 900 MPa demonstrados pelos materiais de infraestrutura (75, 76); a falta de adesão entre a porcelana de cobertura e sua infraestrutura (15); tensões e distorções ocasionadas pela confecção da estrutura de cobertura (82); e por fim, as tensões residuais originadas devido a diferença nos coeficientes térmicos lineares dos dois materiais (83, 84).

As falhas com origem biológicas, de restaurações cerâmicas, com maior prevalência é a perda da vitalidade pulpar, com índice de perda de 2,1% (em 5 anos)

para coroas totalmente cerâmicas. O segundo maior motivo de falha, com esta origem foi a carie, em que a taxa de ocorrência de falha em 5 anos foi de 1,8% para coroas totalmente cerâmicas (65).

As propriedades físicas como a rugosidade superficial média (Ra), a cor, e a resistência ao desgaste das porcelanas odontológicas são dependentes de sua microestrutura, método de processamento e tratamento pós-sinterização (glazeamento e acabamento/polimento).

De acordo com os estudos de Bollen et al (85, 86) o aumento da rugosidade superficial de materiais ou superfícies inseridas na cavidade oral pode aumentar o acúmulo de placa bacteriana. Desta maneira, os autores relataram um limiar crítico para a rugosidade superficial ($0,2\ \mu\text{m}$), em que valores acima deste limiar, podem proporcionar a retenção de bactérias e formação de biofilme.

Um estudo de Peumans et al. (43) revisou diferentes trabalhos que demonstram que a porcelana retém menos placa bacteriana do que outros materiais restauradores e o esmalte; a placa bacteriana é removida com mais facilidade e/ou a vitalidade da placa bacteriana nessas superfícies foram semelhantes aos outros materiais, ações resultantes possivelmente da baixa rugosidade desse material.

Bollen et al. (85), também relataram que a maioria das técnicas de polimento e acabamento para as superfícies das cerâmicas reduzem a rugosidade da superfície, mantendo os valores de Ra abaixo do limiar.

Aykent et al. (20) investigaram a Ra de resinas compostas indiretas e cerâmicas, após diferentes técnicas de acabamento e polimento, assim como a adesão bacteriana de *S. mutans*. De acordo com os resultados, os menores valores de Ra obtidos foram da cerâmica estudada, e também a menor viabilidade celular, dentre os materiais estudados.

As propriedades ópticas das porcelanas odontológicas são consideradas excelentes, mimetizando a aparência natural do esmalte, sua cor e translucidez. Um dos motivos que permite com que as porcelanas tenham um resultado muito satisfatório é a possibilidade de confecção das peças restauradoras de forma estratificada. Esta técnica possibilita o dentista ou técnico elaborar a anatomia da peça com diferentes cores, além de poder realizar várias queimas, analisando durante a elaboração da peça, o resultado da cor (87).

A avaliação das propriedades ópticas dos materiais restauradores pode ser realizado através de alguns parâmetros de cor, como a sua capacidade de mascaramento, a razão de contraste e a diferença de cor (ΔE) (88).

A razão de contraste (RC) nos permite medir o grau de translucidez de um material, por meio da relação entre a reflexão do material sob fundo preto e a reflexão do material sob fundo branco, conforme equação abaixo.

$$RC = Y_b / Y_w$$

Em que Y_b é o valor da refletância sob o fundo preto e Y_w é o valor da refletância sob o fundo branco. A escala da RC varia entre 0 e 1, em que valores próximos do zero determinam um material mais translúcido e os valores mais próximos de 1, um material mais opaco (89, 90).

Um estudo de Antonson e Anusavice (91) determinou os valores de RC de diferentes cerâmicas, sendo quatro porcelanas de cobertura e quatro cerâmicas de infraestrutura, variando a espessura desses materiais de 0,7 a 1,5 mm. No caso das porcelanas de cobertura, os resultados demonstraram que porcelanas com espessura de 1,1 mm apresentam RC entre 0,6 e 0,79.

Zhang et al. (87), analisaram a relação entre a quantidade de pó e líquido e sua influência na porosidade e RC de porcelanas de cobertura, e observaram que a RC (0,2 a 0,7) não foi afetada pela relação pó/líquido, apesar da porosidade influenciar os valores de RC, sem uma tendência constante.

Através da utilização de espectrofotômetros, a análise quantitativa da cor dos materiais restauradores pode ser feita. A cor e a diferença de cor entre materiais são medidas pela aplicação de parâmetros criado pela *Commission Internationale de l'Eclair* (CIE-Lab), em 1976, em que temos L representando o valor da luminosidade; a representando a coordenada cromática do vermelho-verde; e b a coordenada cromática amarelo-azul (88). Esses parâmetros promoveram as análises de forma mais organizadas e a comparação das cores entre diferentes materiais.

Diferentes estudos a respeito das porcelanas de coberturas avaliaram o efeito dos tratamentos de superfície, o contato com substâncias corantes e a influência da rugosidade nas propriedades ópticas desses materiais, em que verificaram que a rugosidade dos materiais pode ter influência nas propriedades ópticas, bem como o

tratamento de superfícies realizado em seu substrato, por exemplo, o polimento ou glaze (92-94).

Um estudo de Motro et al. (94) avaliou discos de cerâmicas (IPS e.maxCeram) expostos ao café após diferentes tratamentos de superfície e correlacionaram a rugosidade com as diferenças de cor, e encontraram uma relação significativa de 83% entre os valores de R_a e ΔE ($p < 0,01$). Eles também concluíram que as superfícies mais rugosas mancharam mais após a imersão do café em comparação as superfícies menos rugosas.

Um outro estudo de Yuzugullu et al. (93), verificou a influência de seis diferentes tratamentos de superfície, em que utilizou brocas diamantadas, os processos de auto-glaze, *overglaze* e *reglaze*, e dois sistemas de polimento (*Pearl Surface polishing system* e *Diamond Twist SCL*), a rugosidade superficial foi significativamente afetadas pelos tratamentos de superfície, no entanto não alteraram o ΔE ($p > 0,05$).

2.2 COMPÓSITOS RESINOSOS PARA USO INDIRETO

As resinas compostas consistem em uma matriz polimérica reforçada por partículas de carga que podem ser de origem mineral, geralmente vítreas, ligadas à matriz por meio de um silano como agente de união (51, 95).

As resinas compostas apresentam uma resistência à flexão de 70 a 130 MPa, um módulo de elasticidade de 8 a 15 GPa, e uma tenacidade à fratura de 1 a 2 MPa $m^{1/2}$ (96, 97). Com relação às propriedades ópticas, estas apresentam-se menos translúcidas e com menor estabilidade de cor quando comparadas às porcelanas (98). No entanto, mesmo demonstrando algumas desvantagens, o atrativo das resinas compostas vem da facilidade em seu uso e a possibilidade de fácil reparo dentro da cavidade oral (51).

A técnica indireta das resinas compostas consiste na confecção da restauração fora da boca, sobre um modelo de trabalho, com a finalidade de suprir os problemas das restaurações de resina composta confeccionadas diretamente na cavidade, como a contração de polimerização, a adaptação marginal, ponto de contato e reprodução da anatomia dental, especialmente em cavidades posteriores extensas (99-101).

A tecnologia desenvolvida para o trabalho com as cerâmicas e as pesquisas com polímeros levaram à incorporação de partículas de vidro e metacrilato multifuncionais nas composições das resinas, melhorando as propriedades mecânicas e físicas destes materiais (99).

As resinas compostas indiretas desenvolvidas por Touati e Mormann na década de 80 (102, 103) possuíam uma composição idêntica à das resinas compostas de uso direto (uma matriz orgânica, com cargas inorgânicas e agentes de união). O processo de polimerização realizado fora da cavidade permitiu maior grau de conversão e uma menor tensão decorrente da contração de polimerização. Todavia, a falta de união entre as partículas de carga e a matriz orgânica conduziu a alto índice de falhas catastróficas em estudos clínicos com esta geração de material.

As resinas indiretas apresentaram uma evolução na microestrutura e composição, assim como na técnica de polimerização. As partículas de cargas apresentavam distribuição bimodal de tamanho (microhíbridas) e em maior conteúdo que levaram a um aumento nas propriedades mecânicas e diminuição da contração de polimerização (103, 104).

Esses novos materiais, foram denominados de *polyglass* ou cerômeros (*Ceramic Optimized Polymer*), e com a utilização dessas resinas indiretas, nos anos 90, alguns sistemas mais sofisticados foram lançados: Artglass (Heraeus Kulzer), BelleGlass HP (SDS, Kerr), Sculpture (Pentron Laboratory Technologies), Solidez (Shofu Inc.) e Targis (Ivoclar Vivadent). Estes materiais apresentaram uma resistência à flexão de 120 a 160 MPa, um alto percentual em volume de carga inorgânica (aproximadamente 66% de carga inorgânica e 33% de matriz resinosa); uma contração mínima de polimerização; adesão à estrutura metálica e uma resistência à abrasão semelhante à do esmalte (105). Por isso, as resinas de uso indireto eram utilizadas cada vez mais em restaurações *inlays*, *onlays*, facetas e coroas unitárias livres de metal (105), tornando-se uma alternativa viável para as restaurações estéticas ao em vez do uso das cerâmicas.

Os resultados, clínicos, com a utilização das resinas indiretas demonstraram que esses materiais são relativamente resistentes ao desgaste, ocasionam uma menor sensibilidade pós-operatória, demonstram uma redução significativa da contração de polimerização, uma adaptação marginal mais precisa e uma excelente anatomia apresentando-se como uma alternativa estética quando comparados as resinas de uso direto.

Nas últimas duas décadas houve um enorme avanço tecnológico na fabricação das restaurações indiretas, através do auxílio de computadores, *computer-aided design and computer-aided manufacturing*, (CAD/CAM) e na reprodutibilidade dos preparos cavitários, pelo diagnóstico por imagem digitalizada (106). Na odontologia, foi nos anos 80 em que esse nicho foi sendo desenvolvido, resultando na criação de três sistemas, o Sopha Systems, CEREC system e Procera system (107).

Os diferentes sistemas CAD/CAM foram desenvolvidos para suprir a demanda da produção de restaurações estéticas, de forma mais rápida e menos laboriosa, com um custo-benefício favorável (107).

Esta tecnologia é utilizada tanto no laboratório odontológico como no consultório e pode ser empregada para a construção de *inlays*, *onlays*, facetas, coroas, próteses parciais fixas, pilares de implantes e até uma reconstrução total de boca (108). Duas são as categorias de materiais, dentro da área da odontologia, que se utilizam desta alta tecnologia, os compósitos resinosos e as cerâmicas.

A primeira resina composta utilizada com o auxílio do CAD/CAM foi o Paradigm MZ100 (3M ESPE, St Paul, MN, USA), com uma tenacidade à fratura de $0,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e uma resistência à flexão de 130 MPa (109), demonstrando ter propriedades superiores a resina tradicional de uso direto Z100 (3M ESPE, St Paul, MN, USA). Em estudos laboratoriais apresentou um desempenho satisfatório em testes de fadiga do material (110, 111).

O Paradigm MZ100 foi substituído pelo material denominado Lava Ultimate do mesmo fabricante (3M ESPE, St Paul, MN, USA), composta de uma matriz de monômeros (15% em peso de Bis-GMA e TEGDMA) e cargas dispersas (85% em peso de partículas de sílica e zircônia em tamanhos médios de $0,6 \mu\text{m}$) que obteve propriedades mecânicas ainda melhores.

De acordo com o fabricante, o Lava Ultimate possui uma tenacidade à fratura de $2,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e uma resistência à flexão 200 MPa. Com relação a sua composição, ele tem cerca de 80% de carga com nanopartículas de sílica (20 nm) e zircônia (4 a 11 nm), e uma matriz polimérica composta de Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e TEGDMA (112).

Em 2013, a empresa VITA desenvolveu um material denominado Enamic (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany), uma resina composta proveniente da infiltração da mistura de monômeros resinosos nos poros oriundos de partículas de cerâmicas pré-sinterizadas (113, 114). A composição do Enamic, de acordo com o

fabricante, possui 86% em peso (o equivalente à 75% em volume) de conteúdo feldspático enriquecido com óxido de alumínio e 14% em peso de polímeros, o equivalente à 25% em volume. Os monômeros presentes são: UDMA e TEGDMA. O Enamic é um material que pode ser empregado para a preparação de facetas, *inlays*, *onlays*, coroas anteriores e posteriores. Com relação as suas propriedades mecânicas, apresenta resistência à flexão entre 150 e 160 MPa e tenacidade à fratura de 1,4 MPa.m^{1/2} (115).

Um estudo *in vitro* demonstrou que a rugosidade média superficial (Ra) dos materiais Lava Ultimate e Enamic, antes e após a escovação simulada, foi aumentada, todavia manteve-se abaixo de 0,2 µm. O Lava Ultimate apresentou valores de Ra similares a cerâmica VITA MARK II (VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha) (116).

De acordo com achados na literatura, a rugosidade superficial média do Lava Ultimate e Enamic variam de acordo com a técnica de polimento, a forma de armazenamento e tempo de escovação simulada. Ambos os materiais apresentaram valores de Ra entre 0,05 a 0,07 µm, com resultados de Ra para o Lava Ultimate semelhantes ou inferiores aos do Enamic (117-119).

Estudos *in vitro* demonstram que compósitos resinosos para CAD/CAM, em especial o material Lava Ultimate, possuem uma estabilidade de cor inferior à das cerâmicas odontológicas, que apontam uma maior alteração de sua cor quando inserido em meio aquoso ou corantes, em comparação a cerâmicas (98).

Em um estudo de Awad et al. (119), verificou-se que o Lava Ultimate e o Enamic demonstraram maior e menor translucidez, respectivamente, após o polimento da superfície. Nesta mesma investigação, os autores concluíram que os resultados de translucidez foram dependentes do material e que a espessura e a rugosidade podem influenciar a translucidez do material.

Como o desenvolvimento destes materiais é recente, não foram encontradas pesquisas clínicas que demonstrem o desempenho do Lava Ultimate e Enamic em uso na cavidade oral. Entretanto, existem diversas investigações *in vitro* que descrevem as propriedades mecânicas e ópticas desses compósitos indiretos em comparação às cerâmicas e resinas compostas diretas (6, 120-122).

Em um estudo comparativo, entre materiais poliméricos infiltrados por cerâmicas e diferentes cerâmicas (cerâmica feldspática, Mark II; dissilicato de lítio (IPS-e max CAD; e cerâmica a base de leucita, Empress-CAD), todos para uso através do CAD/CAM, relata que os materiais Enamic e Lava Ultimate, possuem uma maior

resistência à flexão quando comparados a cerâmica a base de leucita (Empress) e valores similares a cerâmica a base de leucita (Empress-CAD) e entre si. Esses compósitos também apresentam uma carga de fratura semelhantes as cerâmicas a base de leucita e feldspática, assim demonstraram que podem ser uma opção de material restaurador (123).

O estudo de Aboushelib et al. (124) avaliou a resistência à fadiga de dois compósitos indiretos (Lava Ultimate e Enamic) e três cerâmicas (IPS Empress CAD, IPS e.max CAD e IPS Zir CAD). Os resultados demonstraram que a fadiga dinâmica inicialmente diminuiu a resistência à fratura para os diversos materiais. A zircônia (IPS Zir CAD) obteve redução de resistência (34%), seguido de IPS Empress (32,2%), IPS e.max (27,1%), enquanto Lava Ultimate e Enamic apresentaram a menor porcentagem de redução de resistência (15%).

2.3 DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS RESTAURADORES

A cavidade oral possui diversos elementos que influenciam os tecidos e materiais ali inseridos, como umidade (saliva e enzimas), bactérias, variações de pH (1 a 10) (125), temperatura (0°C a 67°C) (126) e estresses (mastigatórios e térmicos) (11). Estes fatores isolados ou combinados aumentam a suscetibilidade dos materiais restauradores, como as resinas compostas e as cerâmicas, à degradação e consequente diminuição de suas propriedades mecânicas (11, 127, 128).

Apesar das cerâmicas apresentarem-se como um dos materiais restauradores mais inertes, quando inseridos em um ambiente aquoso como a cavidade oral, tem sua estabilidade química modificada.

A degradação química em cerâmicas ocorre por meio de reações como a liberação seletiva de íons alcalinos e a dissolução da matriz vítrea (127). Esses mecanismos são controlados por meio da difusão de íons de H^+ e H_3O^+ de uma solução aquosa para a matriz vítrea e a perda de íons alcalinos da estrutura vítrea para o meio, resultando em uma hidrólise da matriz de sílica (17, 127).

A degradação de superfície das porcelanas odontológicas aumenta o seu desgaste superficial e do dente antagonista (125), com consequente aumento da adesão bacteriana (17, 129, 130) e diminuição de sua resistência à fratura (131, 132).

Com relação às resinas compostas, a ação do meio oral ocasiona a sorção de água (21), hidrólise dos componentes da matriz (22), lixiviação de monômeros e biodegradação (23, 24, 128).

Desde os anos 90, estudos demonstram como a saliva e seus constituintes (enzimas, umidade, bactérias) são capazes de degradar as resinas compostas por meio da clivagem das ligações (128).

A hidrólise dos componentes da matriz e a sorção de água aumentam a susceptibilidade do material ao desgaste, durante a mastigação, devido ao amolecimento da superfície (133, 134). Ao passo que a mastigação ocorre, a camada superficial da resina é removida e o material abaixo é exposto à degradação química, criando um ciclo de mudanças na superfície e perda contínua de material por desgaste (133, 134). A reação de hidrólise que ocorre nas margens da restauração e interface com a estrutura dentária também expõe as ligações localizadas mais profundamente na matriz polimérica às moléculas de água. Quando há percolação da interface ocorre a penetração de enzimas e bactérias, promovendo mais degradação e infiltração na margem da restauração, causando sensibilidade pós-operatória, carie secundária, inflamação da polpa e necrose (24).

A manutenção da umidade e ciclos de carregamento presentes na cavidade induz também à propagação de trincas, resultando em falha catastrófica da restauração, seja da resina composta ou cerâmica (128).

2.4 FADIGA E O CRESCIMENTO SUBCRÍTICO DE TRINCAS

A fadiga é considerada como a redução da capacidade de carga de um material submetido a estresses cíclicos, resultado de um acúmulo do crescimento de danos. Condições que envolvem cargas repetitivas justificam a consideração de falhas de material relacionadas à fadiga. As falhas ocasionadas pela fadiga podem acometer o material por meio da fratura, perda da continuidade ou desgaste, sendo influenciado pelo ambiente (135).

As tensões geradas em um processo de fadiga podem ser estáticas (constante por longos períodos), dinâmicas (possui uma taxa de carregamento constante) ou cíclicas (tensão variando com o tempo) (15).

Há diferentes ensaios laboratoriais para avaliar os materiais odontológicos submetidos à fadiga. No ensaio de fadiga dinâmica, pode-se determinar os parâmetros de SCG, ao passo que no ensaio de fadiga cíclica podemos não só determinar os parâmetros de SCG, mas também a resistência à fadiga, o tempo da fadiga (*fatigue life*) e o limite de fadiga do material. A fadiga estática ou corrosão sob tensão, acontece como uma consequência do crescimento de trinca subcrítico a partir de trincas preexistentes na superfície (136).

Para a realização dos ensaios de fadiga cíclica, dois tipos de espécimes podem ser usados, um com entalhe introduzidos artificialmente, e outro tipo sem entalhe (*“crack free-specimen”*). Nos espécimes sem entalhe o teste é realizado até a fratura do material. Neste caso, o comportamento do material é descrito pela curva S-N, ou curva de Wölher, que correlaciona amplitude de tensão $S = \sigma_{amp}$ ou tensão máxima ($\sigma_{máx}$) com o número de ciclos associado à falha (N), em escala logarítmica, como demonstrado na Figura 2.2 (137, 138).

Figura 2.2 - Curva S-N ou amplitude de tensão (σ) em função do número de ciclos até a falha por fadiga (N). (A) Um material que apresenta limite de resistência à fadiga e (B) um material que não apresenta limite de resistência à fadiga (60)

A resistência à fadiga é o valor de tensão no qual ocorre a falha após o total de ciclos determinado. O tempo de vida em fadiga é o número de ciclos que um espécime suporta antes da falha e o limite de fadiga é a tensão máxima que o material suporta durante um número infinito de ciclos (139).

Quando a fadiga cíclica é utilizada, pode-se fazer uso de uma metodologia denominada de *step-stress accelerated life testing* em que os espécimes são

submetidos a níveis progressivos de tensão. Primeiramente, os espécimes são submetidos a uma carga pré-determinada por um período específico de tempo. Após isso, são submetidos a uma carga superior, por mais um tempo determinado, até que as amostras falham ou sejam suspensas do experimento (136).

Neste método, a utilização de três perfis de trabalho é necessária para realizar o cálculo de probabilidade de falha. Os perfis são calculados de acordo com a quantidade de ciclos totais para cada *step* ou degrau: leve (é um perfil mais lento, em que o aumento da força é dado por intervalo maior de ciclos), moderado (é um perfil intermediário com relação a quantidade de ciclos calculados) e severos/agressivos (há um aumento de força em intervalos mais curtos de ciclos). Esses perfis iniciam-se com cargas de aproximadamente 30% em relação à resistência à flexão biaxial do material a ser fadigado. A aplicabilidade desse método de análise da fadiga de materiais restauradores já foi testada em estudos prévios e traz informações relevantes sobre a probabilidade de falha e tempo de vida do material (140-142).

Um estudo de Shembish et al. (143), realizou testes de fadiga cíclica (*step-stress*) restaurações em forma de molares, de uma cerâmica a base de leucita (IPS Empress CAD), e um compósito de uso indireto (Lava Ultimate), e os resultados demonstraram que todas as restaurações cerâmicas fraturaram com cargas iniciais de 450 N, e uma confiabilidade de 0,773 (0,867-0,673), e sobrevida de 90% a 1.250.000 ciclos (5 anos in vivo), com relação ao compósito nenhuma das restaurações sofreu falha catastrófica.

Guess et al. (142), evidenciaram através dos testes de *step-stress* em coroas de Y-TZP (VITA-In-Ceram-YZ) revestidas por porcelana, sendo esta aplicada por dois métodos, um por meio da aplicação da porcelana de forma estratificada (VM9) e outro de forma prensada (PM9), as diferenças entre a confiabilidade, curvas de estresses e o tipo de falhas dessas restaurações. Os resultados demonstraram que há uma maior confiabilidade nas restaurações de Y-TZP revestidas pela porcelana VM9, 0.99 (0.98-1), em comparação a porcelana PM9, 0.50 (0.33-65) quando submetidas a uma missão de 50.000 ciclos a uma carga de 200 N.

2.5 CRESCIMENTO SUBCRÍTICO DE TRINCAS (SCG)

A falha das restaurações ocorre mais frequentemente devido a solicitações mecânicas com níveis de tensões abaixo dos valores de resistência reportados para o material. Desta maneira, é imprescindível não só compreender as propriedades mecânicas iniciais do material, mas observar o desempenho mecânico do material ao longo do tempo em uso.

As cerâmicas e compósitos, quando inseridos em ambientes úmidos, como a cavidade oral, podem apresentar um crescimento lento e estável de defeitos quando submetidos a níveis de tensão bem abaixo do valor crítico (K_{IC}) suportado pelo material. Esse fenômeno é conhecido como crescimento subcrítico de trincas (*Slow crack growth* – SCG) que está relacionado com a corrosão hidrolítica que ocorre na ponta das trincas dos materiais quando estão sob tensão de tração (132).

A corrosão na ponta da trinca decorre da interação química entre moléculas de água que reagem com os óxidos metálicos presente nas cerâmicas por exemplo, e consequentemente, resultando na quebra das ligações e formando compostos hidróxidos. Estes compostos permitem o crescimento lento e estável das trincas, até que atinjam o tamanho crítico para um determinado nível de tensão, que poderá levar à falha catastrófica do material, como esquematizado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Representação esquemática da reação entre a água e uma ligação Zr-O-Zr tensionada na ponta da trinca. As etapas envolvem: (1) adsorção de água a ligação Zr-O, (2) reação envolvendo transferência simultânea de prótons e elétrons, e (3) formação de grupos hidroxila na superfície. Imagem adaptada do trabalho de Aza et al. (144)

A partir da propagação lenta dos defeitos e trincas existentes no material, pode-se estabelecer a curva da velocidade de propagação da trinca, v , em função do fator de intensidade de tensão, K_I , denominada da curva v - K , constituído por três regiões identificadas de I, II e III, explicada na Figura 2.4 (138, 145).

Figura 2.4 - Curva v - k . Na região I a velocidade da propagação das trincas (v) aumenta exponencialmente com o fator de intensidade de tensão (K_I); na região II, o v não se altera com o aumento de K_I ; e na região III, v aumenta novamente exponencialmente com (K_I), que atinge velocidades ultrassônicas e finaliza a fratura do material. Imagem adaptada do trabalho de Aza et al., 2002 (144)

Na Figura 2.4, observa-se a presença de K_{I0} que se refere ao valor limite do fator de intensidade abaixo do qual o crescimento da trinca no material não ocorre. Este limite e a região I são de extrema importância no estudo do fenômeno de SCG, pois são dependentes de variáveis externas, como temperatura, carga aplicada, composição química do ambiente e etc (144).

Por meio de análise da região I pode-se quantificar o σ_{f0} , que é a resistência do material nos estágios iniciais da solitação mecânica e n , o coeficiente de suscetibilidade ao crescimento subcrítico de trincas. Esse coeficiente é adimensional e indica a suscetibilidade do material ao fenômeno do crescimento subcrítico dos seus defeitos, abaixo de K_{IC} (132). Uma equação exponencial empírica existe para descrever o que ocorre na região I da curva v - K :

$$v = \frac{da}{dt} = A \left(\frac{K_I}{K_{IC}} \right)^n$$

Onde, a e t , são o tamanho da trinca e o tempo, respectivamente. A e n são os parâmetros de SCG, que indicam a susceptibilidade do material a este fenômeno e depende do material, do ambiente e da temperatura (146-148).

Para materiais frágeis, a resistência é tempo-dependente, ou seja, quando em contato com os fatores que influenciam seu n , como por exemplo a água, a resistência desses materiais é diminuída. De acordo com a equação descrita acima, quanto maior o valor de n , menor é a velocidade de propagação da trinca, logo a menor suscetibilidade ao SCG (25, 144).

De acordo com a literatura, encontram-se para os materiais cerâmicos valores de n variando entre 15 e 40 (12, 149-151) e para os materiais resinosos valores entre 7 e 34 (146). Desta forma, é esperado que o material que possuir o maior valor de n também seja o material com maior vida útil no uso clínico.

2.6 BIOFILME EM MATERIAIS RESTAURADORES ESTÉTICOS

Na cavidade oral existe um dinâmico equilíbrio entre a capacidade de adesão de microrganismos, e a susceptibilidade à remoção destes microrganismos, influenciados pelo ato de engolir, o movimento da língua, a limpeza oral, a saliva e a dieta (152).

O biofilme formado e presente na cavidade oral apresenta-se na forma de uma comunidade coordenada e integrada metabolicamente, em que as bactérias não existem independentemente (152). A estrutura do biofilme funciona como um arcabouço protetor das bactérias presentes no seu interior, proporcionando benefícios como a possibilidade um maior crescimento bacteriano, onde as bactérias colonizadoras iniciais preparam o ambiente para as novas bactérias; um metabolismo diversificado e eficiente; e uma maior resistência a agentes antimicrobianos e defesas do hospedeiro (153).

A adesão bacteriana inicial ocorre após a formação de uma película adquirida, que é um filme formado pela presença de microrganismos e superfícies, em um ambiente aquoso, associados a presença de um material orgânico (sangue, leite, fluido, saliva e etc.). Esta película contém proteínas como as glicoproteínas (mucinas), enzimas, e moléculas receptoras. As características físico-químicas das propriedades de superfície da película adquirida (composição, densidade e etc.), são dependentes da composição química e física da superfície em que a película está aderida (152).

Sobre a película adquirida, o biofilme se forma por fases, conforme visualizado na Figura 2.5 (152). Primeiramente temos o transporte da bactéria a superfície recoberta pela película adquirida por meio de movimentos dos fluidos orais, movimentos Brownianos, sedimentação ou quimiotaxia. Em uma segunda etapa, após a aproximação da superfície, ocorre a adesão inicial da bactéria ao substrato, inicialmente formado por ligações fracas e reversíveis. Em um terceiro momento, as bactérias secretam substâncias que serão responsáveis pela manutenção da adesão (adesão irreversível) e da camada que envolve o biofilme. Há o início da formação de microcolônias e do desenvolvimento da arquitetura do biofilme maduro com a formação e excreção de exopolissacarídeos (EPS). Nessa etapa, existe o crescimento tridimensional do biofilme, em que uma produção maior celular ocorre, assim como a maior formação de EPS, o que dá mais resistência ao biofilme, conferindo-lhe a denominação de biofilme maduro. Em uma quinta etapa ocorre a perda de material celular por meio de processos erosivos, ou desprendimentos de agregados bacterianos (152, 154).

Figura 2.5 - Representação das etapas de formação do biofilme em uma superfície. A bactéria de uma forma livre (planctônica) em contato inicial (1); adesão inicial (2); crescimento e divisão das microcolônias (3); biofilme maduro (4) e desprendimento celular (5). Imagem adaptada do estudo de Stoodley et al. (155)

O crescimento dos biofilmes em materiais restauradores estéticos é um assunto de extrema relevância. Estudos demonstraram que os materiais cerâmicos exibem uma menor adesão bacteriana quando comparados a outros materiais restauradores (156-158). Hahn et al. (157) demonstraram que as superfícies de *inlays* cerâmicas

tiveram uma menor adesão bacteriana, quando comparados a superfícies dentária, após um período de três dias sem uma adequada higiene bucal.

Auschill et al. (159) evidenciaram que os biofilmes formados em superfícies cerâmicas e resinas compostas, após o período de cinco dias, comparados a superfícies de amalgama e ouro, foram relativamente finos (1-6 μm), no entanto, apresentavam alta viabilidade (34% a 86%) quando sobre material cerâmico.

No estudo de Padovani et al. (160), os autores avaliaram diferentes o biofilme formado em superfícies de amalgama, cerâmica e ionômero de vidro. Através da microscopia confocal, foram avaliados cinco parâmetros da estrutura do biofilme: área, biovolume, espessura, máxima espessura e coeficiente de rugosidade. Eles obtiveram como resultados que os biofilmes de sete dias apresentaram diferenças em suas células viáveis e não viáveis, para os diferentes materiais. Houve uma maior predominância em células viáveis para a resina composta e para a cerâmica quando comparados aos outros materiais. Entretanto, não houve diferença significativa na análise quantitativa dos parâmetros dos biofilmes estudados nos diversos materiais.

A formação de biofilmes em resinas compostas ocasiona um ciclo de eventos que diminui a vida útil desse material. As bactérias presentes no biofilme causam a deterioração da superfície de materiais resinosos. No estudo de Beyth et al. (19), os autores avaliaram a rugosidade superficial de três resinas compostas (Z250 3M ESPE, Tetric Ceram e Heliomolar, ambos Ivoclar Vivadent), após o crescimento bacteriano de um mês. O estudo revelou um aumento da rugosidade superficial sem afetar a microdureza dos materiais.

Outro estudo demonstrou que os monômeros residuais, dimetacrilato de etilenoglicol e dimetacrilato de trietileno glicol (EGDMA e TEGDMA), liberados das resinas podem influenciar o crescimento de microrganismos associados a carie por funcionarem como fonte de carbono para bactérias anaeróbias (161).

Takahashi et al. (162) investigaram a influência de monômeros resinosos no crescimento de bactérias orais do tipo *Streptococcus*. Nesse estudo, encontraram o dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) ao redor de bactérias, e não obtiveram nenhuma diferença na quantidade de unidades formadoras de colônias entre os grupos com e sem monômeros. Todavia, houve alteração na densidade óptica do conteúdo analisado, sugerindo que os polímeros atuam como uma barreira protetora das células bacterianas.

Aykent et al. (20) avaliaram a adesão bacteriana de *S. mutans* em duas resinas de uso indireto (SR Adoro e Estenia) uma resina de uso direto (Tetric EvoCeram) submetidos a diferentes acabamentos/polimentos de superfície e uma cerâmica (VITABLOCS Mark II). Através da microscopia confocal, observaram que houve menos aderência bacteriana na superfície da cerâmica e da resina indireta SR Adoro. Os tratamentos de superfície com menor adesão bacteriana foram com os discos Sof-Lex e Shofu e com a maior adesão com brocas diamantadas.

A rugosidade superficial e a energia livre de superfície foram identificadas como os fatores que mais influenciam a formação de biofilmes (152, 163). Em superfícies mais rugosas, as bactérias estão mais protegidas contra as forças que diminuem sua adesão à superfície, assim como possuem maior área de superfície para sua adesão. Como já descrito nas seções anteriores, a literatura nos traz um limiar da rugosidade superficial média (Ra) de 0,2 μm , em que abaixo desse limiar não existe nenhuma diferença significativa (85).

Por outro lado, estudos demonstraram que a composição química da superfície também é um fator importante para ser considerado na adesão bacteriana, principalmente quando os substratos possuem componentes que podem beneficiar ou inibir a adesão bacteriana (159).

A microscopia confocal de varredura a laser é um método importante na análise qualitativa e quantitativa de biofilmes orais. Através do seccionamento óptico do biofilme, pode-se avaliar a sua arquitetura no seu estado natural hidratado e não destrutivo, com a aquisição de imagens em canais múltiplos, oriundo de sistemas de fluorescência diferentes, para a obtenção de informações funcionais a respeito do biofilme (160, 164).

O estudo da estrutura do biofilme realiza-se com a análise de diferentes parâmetros, apresentados na Tabela 2.1, que representam sua estrutura e atividade. Com o auxílio de softwares, torna-se possível a quantificação e a análise estatística destes parâmetros. Neste sentido, a microscopia confocal e a modelação multidimensional constituem ferramentas relevantes para o entendimento e análise da relação estrutura/atividade dos biofilmes (164-168).

Tabela 2.1 - Tabela do estudo de Xavier et al. (164) com a descrição de alguns parâmetros utilizados para caracterização de estrutura em biofilmes através da microscopia confocal.

Parâmetro	Descrição	Referência
Biovolume	O volume ocupado pela matriz de biofilme, excluindo poros	(Kuehn <i>et al.</i> 1998)
Porosidade	Razão entre o biovolume e o volume total, incluindo poros	(Zhang e Bishop 1994)
hold-up de sólidos	1-porosidade. Também designado por fracção de espaços preenchidos (Heydorn <i>et al.</i> 2000) ou área de colonização microbiana (Kuehn <i>et al.</i> 1998; Xavier <i>et al.</i> 2003). Pode ser representado através de um perfil ao longo da espessura do biofilme	(Picioreanu <i>et al.</i> 1998)
Espessura	Espessura média ou máxima do biofilme	(Heydorn <i>et al.</i> 2000)
Volume de microcolônias	Volume médio de agregados individuais	(Heydorn <i>et al.</i> 2000)
Razão superfície/volume	A razão entre área de superfície e o biovolume	(Heydorn <i>et al.</i> 2000)
Aumento de superfície	A razão entre a área superficial do biofilme e a área da superfície sólida	(Picioreanu <i>et al.</i> 1998)
Cobertura de superfícies	A fracção de superfície sólida colonizada por biofilme	(Xavier <i>et al.</i> 2003)
Distância difusional	A distância média ou máxima do interior de um agregado até à superfície do biofilme	(Yang <i>et al.</i> 1999)
Entropia estrutural	Uma medida da heterogeneidade da distribuição espacial da densidade da biomassa no biofilme	(Yang <i>et al.</i> 1999)
Heterogeneidade	O desvio padrão da concentração de um soluto particular (determinada através de simulações ou medições com micro-sensores) ao longo do biofilme	(Kreft <i>et al.</i> 1998)
Contraste	Semelhante à entropia estrutural	(Kreft <i>et al.</i> 2001)
Dimensão fractal	Uma medida da heterogeneidade da distribuição de biomassa no biofilme	(Hermanowicz <i>et al.</i> 1995)
Eixos de desenvolvimento	Complexidade da ramificação em agregados	(Xavier <i>et al.</i> 2000)
Rugosidade	Relacionado com o desvio padrão da espessura do biofilme, valores elevados indica maior variabilidade (logo, maior rugosidade) na superfície do biofilme	(Murga <i>et al.</i> 1995; Picioreanu <i>et al.</i> 1998)

2.7 PLASMA

2.7.1 Conceito e Classificação

O plasma é definido, de uma forma mais abrangente, como o quarto estado da matéria e presente, de forma natural, em quase 99% da matéria que existe no universo (169). Todas as estrelas, e até mesmo o espaço entre elas é composto por plasma (33). O termo plasma foi definido por Irving Langmuir, ganhador do prêmio Nobel de química em 1932, em meio aos seus estudos sobre descargas elétricas em vapor de mercúrio, em que observou as características do gás ionizado produzido nessas condições. Especula-se que Irving Langmuir tenha atribuído a esse gás ionizado a nomenclatura “plasma” devido seu significado original em grego, “formação”, “modelar” (170).

De acordo com a definição de Yasuda (33) o plasma é um gás ou vapor ionizado que conduz eletricidade, contendo moléculas positivamente ionizadas juntamente com átomos e elétrons, sendo assim eletricamente neutro. A definição mais recente se refere ao termo plasma como uma forma de um gás ionizado.

O plasma, em sua forma natural, pode ser estabelecido de diversas formas, mas geralmente mediante condições severas, como pelo fornecimento de energia a um gás ou molécula pela elevação da temperatura ($>10.000\text{ K}$), choques, pressão, campos elétricos ou magnéticos (33).

Os plasmas podem ser considerados de origem natural ou de laboratório. Plasmas naturais são aqueles encontrados de forma natural no universo e os de laboratório são os gerados pela tecnologia humana (171). Alguns exemplos de plasma naturais são as estrelas, o sol, chamas, relâmpagos e a ionosfera terrestre. Já as lâmpadas fluorescentes e de arco, os monitores de plasma e os dispositivos de propulsão de foguetes são exemplos de plasmas gerados artificialmente (172).

Existe também uma classificação do plasma, de acordo com sua temperatura, sendo assim classificados como térmicos (quente) e não térmicos (frio) (33). Altas temperaturas, normalmente, são necessárias para manter a condição do estado ionizado que define o estado de plasma. O grau de ionização, ou seja, o número de

espécies ionizadas com relação ao número total de espécies no gás, é um indicativo de como esse plasma será classificado (173).

O método de produção do plasma é baseado no fornecimento de energia para aumentar a proporção de íons presentes em um gás. Isto pode ocorrer por reações nucleares controladas, pela aplicação de um campo elétrico ou por outros meios de excitação. A forma mais comum da geração do plasma em laboratórios é pela geração de um campo elétrico entre dois eletrodos em contato com um gás confinado em baixa pressão (33). Os plasmas frios, por exemplo, podem ser obtidos aplicando-se um campo elétrico de tensão contínua ou alternada (baixa frequência, radiofrequência, micro-ondas) em um gás mantido à baixa pressão no interior de uma câmara a vácuo (171).

O mecanismo de geração do plasma por campos elétricos baseia-se na aceleração dos elétrons livres naturalmente presentes no gás por meio do campo aplicado, promovendo um aumento de energia cinética destas espécies. Quando os elétrons adquirem energia suficiente e realizam colisões inelásticas com átomos ou moléculas do gás, a ionização de outros átomos e a produção de elétrons secundários torna-se um processo eficiente elevando a proporção de espécies ionizadas e transformando o gás em plasma (174). Esse processo é baseado na transformação da energia elétrica do campo, em energia cinética de espécies do gás, como visto no esquema da Figura 2.6 (175).

Figura 2.6 - Esquema de um reator de plasma em que os elétrons primários são acelerados, devido à presença do campo, proporcionando colisões com átomos do gás que se encontra em baixas pressões. Fonte: Elaborado pela autora

Nas colisões elásticas a energia cinética das partículas que colidem não é alterada, ou seja, a energia cinética total é conservada. Já as colisões inelásticas entre elétrons e átomos ou moléculas neutras do gás, promovem mudanças na energia interna das espécies (33). Além da ionização, pode ocorrer fragmentação de uma molécula com o surgimento de radicais livres ou ainda a promoção de espécies para um estado eletrônico excitado.

Espécies em estados excitados são altamente instáveis apresentando tempos de vida curtos (10^{-8} s), o que explica o processo de-excitação com o retorno do elétrons para estado fundamental emitindo a energia excedente na forma de fótons conforme a Figura 2.7 (173, 176). Isto explica a luminescência característica do plasma e a denominação de plasmas de descargas luminescentes atribuída ao processo.

Figura 2.7 - Figura ilustrativa do processo de emissão de luz dos átomos ao serem excitados. 1) A colisão de uma partícula em movimento excitando o átomo. 2) Um elétron salta de uma camada interior para a sua próxima camada armazenando energia. 3) O elétron retorna a sua camada de origem liberando a energia acumulada em forma de fóton (luz). Fonte: Elaborado pela autora

Devido a esta e a outras formas de perda de energia, para se manter o estado de plasma continuamente é preciso haver um contínuo fornecimento de energia ao sistema, para contínua geração de espécies ativadas que substituem as consumidas pelo processo, evitando assim a extinção do estado de plasma (171).

Desta maneira, o plasma é composto por espécies reativas e energéticas, em um estado de não equilíbrio termodinâmico, apresentando íons, átomos neutros e moléculas com temperaturas próximas a ambiente (177). Somente os elétrons são mais energéticos. Por consequência, esses plasmas podem ser denominados de frios, e possibilitam o tratamento de materiais sensíveis a temperaturas elevadas (33).

Quando um material é exposto ao plasma frio este sofre a ação de espécies reativas e/ou energéticas presentes no reator, e sofrem alterações que podem ocorrer devido à incorporação ou remoção de espécies, deposição de filmes ou até uma implantação iônica (178). Uma das características do plasma é que ele modifica a superfície do material sem alterar as propriedades volumétricas do mesmo (33).

2.7.2 Técnicas a plasma: tratamento de superfícies (ablação) e a produção de filmes finos

2.7.2.1 Tratamento de superfícies: Ablação

A ablação consiste na remoção de espécies da superfície do material por meio de reações físicas (*sputtering*) ou químicas (*etching*) (Figura 2.8).

O *sputtering* consiste no processo de transferência de energia pela colisão entre átomo rápidos presentes no plasma e a superfície do material a ele exposto. Quando a energia transferida se concentra em uma determinada ligação química, ela rompe-se, e a espécie é emitida da superfície. Para tanto, espécies massivas e inertes como o argônio, são normalmente utilizadas no plasma (179).

O *etching* é baseado na reatividade entre espécies do plasma e da superfície, promovendo formação de grupos voláteis que são emitidos do material. Para sua promoção, compostos reativos, como H₂, O₂, F, etc., que possuam afinidade com os grupos que se deseja remover, devem estar presentes no plasma. Os fragmentos removidos da superfície originam subprodutos voláteis que são descarregados pelo sistema de vácuo, ou reativados e incorporados na superfície (173).

Figura 2.8 - Representação esquemática do processo de *sputtering* e *etching* presentes no processo de ablação a plasma. Fonte: Elaborado pela autora

Ambos, *sputtering* e *etching*, ocorrem em escala molecular, contribuem para remoção controlada de espécies e, portanto, podem ser ajustados para preparar uma superfície para receber uma nova camada.

Atualmente, o processo de ablação é amplamente utilizado tanto para limpeza de superfícies, como para deposição de filmes finos através do processo de *Sputtering Vacuum Deposition* (33).

2.7.2.2 Polimerização a Plasma

A reação de polimerização a plasma ou *plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD, refere-se à formação de filme polimérico a partir de um gás orgânico na presença de um plasma de descarga luminescente. Neste processo, ocorre a fragmentação molecular de um gás, por ação do plasma, originando espécies reativas que se depositam em superfícies expostas a ele exposto (180). Espécies ativadas recombina-se entre si e com as superfícies expostas ao plasma originando um material sólido sobre as superfícies próximas ou em contato com a descarga (Figura 2.9) (176).

A deposição ou polimerização a plasma, no entanto difere da reação convencional de polimerização em alguns aspectos como, por exemplo, pela polimerização a plasma ocorrer em escala atômica, e a polimerização convencional proceder via mecanismos moleculares (33). Nesse contexto, um dos produtos mais importantes de uma polimerização a plasma é a formação de filmes finos.

São filmes que possuem espessuras de camada que variam entre 0,05 μm até 1,00 μm , dependendo dos seus parâmetros de preparação. A deposição desses filmes

finos pode ocorrer em diversos tipos de materiais, pois a polimerização a plasma ocorre de forma similar em substratos como vidros, polímeros, e metais (33).

Portanto, pode-se obter filmes com propriedades adequadas para diferentes aplicações práticas, como: camadas isolantes ou condutoras para a fabricação de dispositivos eletrônicos, filmes transparentes ou absorvedores para aplicações ópticas, materiais hidrofílicos ou hidrofóbicos para embalagens alimentícias, dispositivos biológicos e membranas seletivas (173).

Polímeros depositados por plasmas podem ser submetidos a tratamentos pós-deposição que induzem alterações intensas em suas propriedades, produzindo assim, materiais distintos daqueles como-depositados. Tais tratamentos incluem recozimento, tratamento por plasmas, bombardeamento iônico, bombardeamento eletrônico (180).

Figura 2.9 - Representação de uma reação de polimerização a plasma (PECVD) e formação de um filme polimérico em um reator a vácuo, em baixa pressão e à temperatura próxima do ambiente. Fonte: Elaborado pela autora

2.7.2.3 Implantação iônica e deposição por imersão em plasma

A implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP) é uma técnica de deposição híbrida, em que ocorre a simultânea reação de polimerização a plasma, como descrito anteriormente, e a implantação iônica por imersão em plasma (IIIP) (179).

A implantação iônica caracteriza-se por uma reação em que os íons são acelerados com altas energias e direcionados para uma superfície, modificando as propriedades da amostra por meio da transferência de energia dos íons para os elétrons e núcleos do alvo (178). As modificações ocorridas são dependentes do material utilizado como alvo e dos parâmetros de bombardeamento como a energia cinética dos íons, a fluência ou dose (que representa o número de íons implantados por unidade de área do material), a corrente do feixe, a espécie iônica utilizada como projétil, a temperatura da amostra durante o bombardeamento, etc. (180). Este processo pode ser realizado pelo método convencional de implantação iônica utilizando-se feixes iônicos ou a implantação iônica por imersão em plasma, IIIP (179).

Na IIIP, os substratos são imersos em um plasma, gerado a partir de gases inorgânicos como N_2 , O_2 , e Ar, e são polarizados eletricamente com pulsos de alta tensão negativa, na faixa de 1 a 100 kV, que são aplicados ao porta amostras. Os íons positivos do plasma são acelerados em direção à amostra e nela implantados (181).

Quando a IIIP é realizada em atmosfera contendo compostos orgânicos ou o vapor de um metal, a implantação iônica ocorre durante o tempo de aplicação dos pulsos enquanto a polimerização ocorre continuamente. Neste caso, a técnica denomina-se de implantação iônica e deposição por imersão em plasma, IIDIP, (182). Ao se utilizar compostos orgânicos, a deposição de filmes poliméricos ocorre como na polimerização a plasma. Simultaneamente ao estabelecimento do plasma, pulsos negativos são aplicados no substrato atraindo íons positivos (183). No momento em que os pulsos são ligados, íons são atraídos e implantados no material de forma simultânea ao processo de deposição de espécies de baixa energia como na polimerização a plasma. Durante o tempo desligado há somente deposição (178). Alterações nesse processo são possíveis pela transferência de energia de íons velozes à camada em crescimento e inicialmente ao substrato (Figura 2.10) (181).

Figura 2.10 - Representação da reação de implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP). Em maior aumento destacam-se as reações de implantação iônica e deposição a plasma ocorrendo simultaneamente. (A) Radical que fará parte do filme polimérico, (B) Radical sendo retirado da superfície do filme após colisões dos íons na superfície, (C) Íon implantado no substrato, modificando sua estrutura e (D) íon implantado na estrutura do filme. Fonte: Elaborado pela autora

2.7.3 Filmes finos compostos por hexametildisiloxano

Os filmes finos depositados a plasma, seja pela técnica de PECVD ou IIDIP, podem ser provenientes de diferentes gases ou vapores de compostos. De acordo com a literatura, os compostos utilizados no processo a plasma, denominados de monômeros, podem ser do tipo hidrocarbonetos (etano, metano, acetileno, benzeno e etc), hidrocarbonetos contendo grupos polares (piridina, piridina vinil e alil amina), fluorocarbonos, monômeros contendo silício (siloxanos e silanos) e compostos orgânicos contendo metais (compostos organometálicos ou átomos metálicos) (33).

A utilização desses filmes ocorre em diversas áreas e tem diferentes funções como em dispositivos eletrônicos (circuitos, no isolamento e proteção de condutores e superfícies do ambiente externo, displays eletrônicos), protetores ópticos, barreiras contra abrasão e corrosão, aplicações ópticas e biomédicas (33, 184, 185).

Os filmes organosilicones, essencialmente compostos por Si, C e H, são amplamente investigados e aplicados. As razões pelas quais os organosilanos são monômeros muito utilizados para as técnicas a plasma incluem os fatos de serem voláteis bem perto da temperatura ambiente, facilitando sua admissão ao ambiente a

plasma; são atóxicos, não inflamáveis ou com baixo conteúdo inflamável, possuem baixo custo, e estão disponíveis em diversas formas comerciais (33).

Atualmente, o hexametildisiloxano (HMDSO) é um organosilicone muito utilizado, pois é um composto comercial de fácil aquisição, simples utilização e quando empregado como monômero da reação de polimerização a plasma resulta em filmes com ótima adesão à diferentes superfícies, adequadas propriedades mecânicas, transparência e inércia química (186). O filme fino polimerizado a partir do HMDSO pode apresentar estrutura tipo organosilicone ou de óxido, dependendo das condições de deposição (187).

Foi demonstrado na literatura, por exemplo, que a resistência à corrosão de materiais metálicos revestidos por filmes compostos por HMDSO, é aumentada em até cinco ordens de grandeza quando comparada com a do material sem revestimento, adequando-se as condições de polimerização a plasma, (31).

Diversos estudos demonstram como as propriedades desses filmes finos podem ser utilizados como uma barreira protetora do material (173, 188-190), seja contra corrosão, como demonstrado anteriormente, ou contra a presença de água (191). Carvalho et al. (191) utilizaram filmes com HMDSO para revestir diferentes substratos (bolachas de silício e polipropileno) e demonstraram que os substratos revestidos pelos filmes foram mais resistentes à luz ultravioleta e ao contato com a água, quando comparados aos materiais não revestidos.

A utilização desses filmes também foi observada como alternativa para a adesão de estruturas poliméricas e vítreas, em microssistemas tecnológicos, devido à necessidade de materiais de união que possam ser utilizados em escalas micrométricas, e até nano métricas, e que resistam a temperaturas elevadas e condições agressivas (192).

Na área biológica, existem estudos que demonstram como a presença de filmes organosilicones, preparados a partir de atmosferas contendo somente HMDSO, ou misturas de HMDSO compostos como O₂, Ar, entre outros, podem ter diferentes propósitos. Estudos demonstraram que o tratamento de superfícies de implantes de titânio, agem na redução, proliferação e viabilidade da adesão de fibroblastos (193) ou no aumento da adsorção de proteínas nas superfícies de implantes de titânio (41).

No caso dos materiais cerâmicos, o estudo de Vechiato et al. (194), demonstra que o filme composto por HMDSO foi capaz de reduzir a molhabilidade da superfície visando uma melhor adesão desse material aos cimentos odontológicos. Já o estudo

de Yildirim et al. (195) trabalhou com a cobertura de resina acrílica por meio de filmes finos compostos de HMDSO resultando no aumento da molhabilidade e mediando a adsorção de mucinas (MG1).

A estrutura e composição químicas dos filmes depositados em plasmas com HMDSO está presente em diversos estudos na literatura. De acordo com o trabalho de Lopes et al. (196) que investigou a estrutura química destes filmes por espectroscopia no infravermelho, as absorções mais proeminentes estão relacionadas a vibrações de estiramento de C-H simétricas em CH_3 (2959 e 2899 cm^{-1}), $(\text{CH})_x$ em $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ (1262 cm^{-1}), ao estiramento simétrico e assimétrico de Si-O em Si-O-Si (1100 e 1020 cm^{-1} , respectivamente) e a presença de CH_3 em $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (845 e 750 cm^{-1}) e grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (808 cm^{-1}). As bandas de intensidade mais baixa são detectadas em $2100\text{-}2250$ (ν Si-H), 1408 (δ C-H em Si $(\text{CH}_3)_x$) e 687 (ν Si-H_n) cm^{-1} (31, 196-198). Neste estudo, conclui-se que os parâmetros utilizados geraram uma estrutura organosilicone parecida à do polímero convencional (polidimetilsiloxano).

Já quando outros compostos são inseridos na reação de PECVD ou IIDIP, ocorre a formação de diferentes estruturas no filme que geram outras bandas. Relata-se, por exemplo, um alargamento geral das absorções (3000 , 1408 , 1262 e 800 cm^{-1}) à medida que a proporção de oxigênio é aumentada no plasma, indicando um maior grau de fragmentação do composto organosilicone na presença de maiores proporções de oxigênio ativo.

Nesse mesmo estudo, a dureza dos filmes com HMDSO e oxigênio também foi investigada, por meio de testes de nanoindentação. A dureza dos filmes com HMDSO é de cerca de $0,14\text{ GPa}$, no entanto, quando cerca de 70% de oxigênio é admitido com o HMDSO, há aumento da dureza e diminuição do módulo de elasticidade para cerca de $0,18\text{ GPa}$ e $0,80\text{ GPa}$, respectivamente. De acordo com os mesmos autores, o módulo de elasticidade para o filme com apenas HMDSO apresentou um valor em torno de $1,4\text{ GPa}$.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da microscopia de força atômica (MFA) verificou-se que os filmes com HMDSO apresentam características microestruturais de superfície (morfologia e topografia) dependentes dos parâmetros de deposição, assim como as análises descritas anteriormente.

Micrografias de elétrons secundários de filmes de HMDSO e O_2 , demonstram a formação de estruturas granulares na superfície dos materiais revestidos por esses filmes, com dimensões variadas, dependentes das proporções dos gases empregados

e da potência fornecida ao processo (31, 199). Essas estruturas, todavia, não afetam a rugosidade superficial e dependendo do filme podem estar presentes em toda superfície analisada (31). Elas são produtos da reação de polimerização de fragmentos do HMDSO na fase de plasma, formando macromoléculas de alto peso molecular. As partículas de diferentes tamanhos são formadas em meio a fase de plasma e são incorporadas no filme fino devido a forças gravitacionais ou eletrostáticas (200). Desta forma, filmes compostos de oxigênio ou argônio e HMDSO geralmente apresentam estrutura contendo grânulos cujas proporções e dimensões dependem das concentrações de Ar e O₂ empregados na diluição do HMDSO (201, 202).

As investigações também trazem informações de que os filmes finos depositados por plasma normalmente cobrem os defeitos presentes nos materiais sem revestimento, de forma uniforme e sem a presença de descontinuidades e trincas, e possuem uma adequada estabilidade, quando expostos a ambientes aquosos, variação de temperaturas e ao ar (30, 201). Essas características indicam uma boa adesão ao substrato tão bem como estabilidade física (196).

Características como a molhabilidade, energia de superfície, espessura e a rugosidade dos filmes finos depositados a plasma são também importantes para a compreensão dos mecanismos de formação destes materiais. Todas as propriedades descritas acima são altamente dependentes dos parâmetros de deposição (tipo e pressão dos gases/monômeros, potência, técnica utilizada e tempo) e então podem ser variadas.

Desta forma, na literatura encontra-se estudos que relatam as mais variadas formas e tipos de filmes finos, podendo estes serem filmes hidrofóbicos, ou hidrofílicos, com alta ou baixa energia de superfícies, com as mais variadas espessuras (40 nm a 985 nm) e rugosidades médias (30, 37, 196, 203, 204).

2.7.4 Plasma na Odontologia

O estudo e a utilização do plasma, na área da medicina e de odontologia, vem crescendo cada vez mais. Não é sabido a data exata em que o uso do plasma na Odontologia foi iniciado. No entanto, um estudo sobre o plasma na odontologia (205) revelou que os autores de Stoffels et al. (206, 207) foram um dos precursores na investigação do uso dessa tecnologia na odontologia. Nesse estudo, revelou-se que a fonte de plasma utilizada no projeto foi biocompatível e poderia ser utilizado em células e tecidos.

A utilização do plasma na área médica e odontológica pode ser dividida em duas categorias, a utilização do plasma como tratamento de superfícies, materiais ou aparelhos que são utilizados com um fim específico, incluindo a desinfecção; e o uso direto do plasma no tecido ou dentro do corpo humano (Tabela 2.2). Além dessa classificação, alguns estudos também apontam a divisão de plasma de acordo com a temperatura utilizada durante o processo (208).

Esses processos e técnicas podem ser baseados tanto em plasmas de baixa pressão quanto de pressão atmosférica. Uma das vantagens de plasmas de baixa pressão é que estes são gerados em câmaras de vácuo e as condições de seu estabelecimento são muito mais controláveis e reprodutíveis, quando comparados com as condições do plasma de pressão atmosférica. Em contrapartida, o uso dos plasmas atmosféricos é mais prático e pode ser utilizado em maiores superfícies e quantidade de material (208).

A utilização do plasma para o tratamento de superfícies como classificado na Tabela 2.2 pode modificar as propriedades de superfícies do titânio influenciando diretamente a adesão de células como fibroblastos, osteoblastos, e consequentemente desenvolvendo a osseointegração (209-211).

Tabela 2.2 - Divisão do estudo de plasma na odontologia de acordo com Cha e Park (205)

Tratamento de superfície	Aplicações diretas
Modificação de superfícies de implantes	Atividades antimicrobianas
Aumento da adesão de superfícies	Descontaminação
Filmes finos	Descontaminação endodôntica
Limpeza a plasma	Clareamento dental
Diversos	Diversos

Além disso, filmes finos também podem causar inúmeras alterações e benefícios nas propriedades de superfícies de diferentes materiais como: o aumentar da osseointegração (41), redução da adesão bacteriana (212), e a diminuir a molhabilidade em cerâmicas (194).

Por fim, o plasma pode ser utilizado para a limpeza de diversos materiais utilizando gases, como o O₂, H₂, Ar, e etc, e consequentemente diminuir possíveis contaminações (213, 214). Existem inúmeros estudos, com relação a utilização direta do plasma, que apontam as qualidades de utilizar essa tecnologia na descontaminação de tecidos, na atividade antimicrobiana, alteração de células de mamíferos e da estrutura de DNA intracelular, clareamento dental entre outros (205, 208).

Desta forma, o estudo do plasma como uma ferramenta complementar ou alternativa no desenvolvimento das propriedades dos materiais dentários revela-se muito interessante.

3 PROPOSIÇÃO

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi o de investigar o efeito de três filmes finos depositados a plasma (PAr, PO₂ e PIDP), nas propriedades de superfície, ópticas, microbiológicas e mecânicas de materiais restauradores indiretos (dois compósitos e uma porcelana).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudo teve como objetivos específicos avaliar a(s):

1. Características e propriedades físicas dos filmes finos depositados com relação à:

- Espessura e rugosidade, por meio de perfilometria; molhabilidade e energia de superfície através do ângulo de contato.
- Composição química por análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS).
- Morfologia e topografia por meio da microscopia de força atômica (MFA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Aspectos mecânicos e tribológicos por meio da dureza e coeficiente de atrito.

Hipótese nula (H_0): As propriedades físicas e características da superfície não diferem para os diferentes filmes depositados.

2. Alterações de cor entre as amostras sem e com a presença dos filmes finos através da diferença de cor (ΔE) e a razão de contraste.

H₀: A diferença de cor e a razão de contraste dos materiais restauradores com e sem filme não são alteradas pela presença dos filmes finos.

3. Formação do biofilme por meio de imagens de microscopia confocal de varredura a laser e parâmetros quantitativos nos materiais revestidos por filmes finos.

H₀: A formação do biofilme não é alterada com os filmes finos na superfície dos materiais restauradores.

4. Probabilidade de fratura dos materiais restauradores revestidos pelos filmes finos.

H₀: A probabilidade de fratura dos materiais restauradores não é modificada pela presença de filmes finos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram utilizados como substratos uma porcelana e dois compósitos resinosos de uso indireto, descritos na Tabela 4.1. O total de amostras utilizadas no presente estudo, por material, foi de 280.

Tabela 4.1 - Materiais utilizados no estudo (49, 112, 115)

Material	Fabricante	Cor	Lote	Composição
Porcelana Feldspática - VM9	VITA Zahnfabrik, (Bad Säckingen, Alemanha)	2M2	50930 53740 12570 22410	SiO ₂ (60-64%); Al ₂ O ₃ (13-15%); K ₂ O (7-10%); Na ₂ O (4-6%); B ₂ O ₃ (3-5%).
Compósito indireta e matriz resinosa e partículas cerâmicas- Lava Ultimate	3M ESPE (Seefeld, Alemanha)	A2LT	1528000375 1528000373	Conteúdo inorgânico (80%) e inorgânico (20%), em volume. Nanopartículas de sílica (20 nm de diâmetro), zircônia (4 a 11nm), Diuretano Dimetacrilato - UDMA (1-10%), Bisfenol A Diglicidiléter Dimetacrilato - BisGMA (1-10%), Bisfenol A Polietileno Glicol Diéter Dimetacrilato (1-10%), Polietileno Glicol Dimetacrilato (<5%) e Trietileno Glicol Dimetacrilato - TEGDMA (<5%)
Compósito resinoso indireto de cerâmica porosa infiltrada por resina - Enamic	VITA, Zahnfabrik (Bad Säckingen, Alemanha)	2M2	41960	Carga inorgânica de cerâmica com (86% em peso/ 75% volume): SiO ₂ (58-63%), Al ₂ O ₃ (20-23%), NaO ₂ (9-11%), K ₂ O (4-6%), B ₂ O ₃ (0,5-2%), ZnO ₂ and CaO (<1%). Polímero orgânico UDMA e TEGDMA (14% em peso/ 25% em volume).

Os corpos verdes de porcelana VM9 (VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) foram produzidos pela técnica da “compactação” da suspensão de pó de porcelana em água, sobre uma matriz poliacetal que foi utilizada para padronizar os corpos de prova verdes em 14 mm x 2 mm (diâmetro x espessura) (Figura 4.1).

Figura 4.1 - A) Matriz com seus componentes e montada B) Dispositivos e insumos utilizados na elaboração dos corpos verdes: porcelana VM9, matriz, água destilada, lâmina de barbear e uma matriz de aço. C) Compactação da suspensão pó de porcelana/água destilada para produção dos corpos a verde

Os corpos verdes, assim que preparados, foram levados ao forno Kerampress (Kota, São Paulo, Brasil) (Figura 4.2), e sinterizados de acordo com o ciclo térmico recomendado pelo fabricante, como descrito na Tabela 4.2.

Figura 4.2 - Forno Kerampress (Kota, São Paulo, Brasil) utilizado para a sinterização e glazeamento dos corpos de prova de porcelana

Tabela 4.2 - Ciclo de sinterização da porcelana VM9

Sinterização (procedimentos)	Temperatura (°C) e Tempo (min)
Tempo de secagem	6
Temperatura inicial	500
Velocidade de aquecimento (°C/min)	55
Temperatura máxima	910
Temperatura de desligamento vácuo	910
Tempo de Sinterização sem vácuo	1,5
Tempo de resfriamento	6

Após a sinterização, os discos passaram por um processo de polimento em uma politriz Ecomet 3 (Buehler, Lake Buff, EUA) que será descrito ao final da seção e demonstrado na Figura 4.4.

Por fim, os corpos de prova polidos de porcelana foram levados novamente ao forno Kerampress (Kota, São Paulo, SP) para o glazeamento, de acordo com as recomendações do fabricante (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Ciclo de glazeamento

Glaze (procedimentos)	Temperatura (°C) e Tempo (min)
Tempo de secagem	4
Temperatura inicial	500
Velocidade de aquecimento (°C/min)	80
Temperatura máxima	900
Tempo de manutenção temp máx	1

Foram utilizados também os compósitos Lava Ultimate (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) e Enamic (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) apresentados em forma de blocos para CAD/CAM.

Em um primeiro momento, os blocos foram arredondados até um diâmetro de aproximadamente 12 mm com auxílio de um torno mecânico. Após isso, os blocos foram fixados em suporte metálico e acoplados em uma cortadeira metalográfica de alta precisão, Isomet 1000 (Buehler Ltd, Lake Buff, EUA). Em seguida, foi realizado o corte dos blocos com um disco diamantado, sob intensa refrigeração, demonstrados na Figura 4.3.

Figura 4.3 - A) Cortadeira metalográfica de alta precisão Isomet 1000 (Buehler Ltd, Lake Buff, EUA) com o bloco torneado em posição. B) Detalhe do conjunto bloco + suporte metálico fixado na máquina de corte C) Bloco de compósito Lava Ultimate (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) como recebido e após arredondamento. D) Sequência do processo para produção dos espécimes de compósitos

Após a secção dos blocos, os discos apresentaram dimensões de 12 mm x 1,4 mm (diâmetro x espessura). Os discos foram regularizados e polidos em uma politriz automática Ecomet 3 (Buehler, Lake Buff, EUA) seguindo a sequência descrita na Tabela 4.4.

Para nivelamento de ambas as faces e o polimento de uma delas. O polimento foi realizado primeiramente com prato ranhurado e diamantado de 15 μ m (UltraPrep, Buehler, Lake Buff, EUA) e após isso com um pano adicionado de suspensão diamantada de 15 μ m (MetaDi, Buehler, Lake Buff, EUA). A Tabela 4.4 demonstra a sequência que foi utilizada.

Após o nivelamento e polimento, a dimensão final dos discos foi de 12 mm x 1,1 mm (diâmetro x espessura).

Tabela 4.4 - Etapas sequenciais de polimento dos espécimes

Etapa	Pano de polimento	Granulometria da suspensão (μm) ²	Rotação do prato (rpm)	Carga (N)	Tempo (min)	Rotação
1	Prato ranhurado (UltraPrep)	-	120-150	5	5	a favor
2	Pano (Textmet)	15	120	5	30	a favor e contra

Figura 4.4 - Politriz automática Ecomet 3 (Buehler, Lake Buff, EUA) utilizada no polimento das amostras

4.2 LIMPEZA DAS AMOSTRAS

Todas as amostras foram limpas antes do procedimento de deposição dos filmes finos, em que passaram por um processo de limpeza química para a eliminação de resíduos.

As amostras foram inicialmente lavadas em uma cuba ultrassônica (Ultrasonic Clear CBU-100) por 10 minutos, usando uma solução de água destilada com detergente (100 ml água + 0,12 g de detergente em pó DET LIMP S32 (Chemco, Hortolândia, São Paulo, Brasil), para remoção de resíduos orgânicos (196).

Em uma segunda etapa, os corpos de prova foram enxaguados em água corrente, e depois imersos em água destilada por 10 minutos na cuba ultrassônica, e como última etapa ainda na cuba, foi realizado uma lavagem em álcool isopropílico também por 10 min. Ao final das lavagens, as amostras foram secas com um soprador térmico (HL 1500 Steinel) e armazenadas em placas de Petri.

4.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Para o procedimento de deposição dos filmes foi utilizado o reator detalhadamente descrito em um trabalho anterior (31). Essencialmente, o sistema é composto por um reator que apresenta um cilindro de vidro vedado por anéis de borracha contra flanges de alumínio onde se encontram as entradas dos gases e de medidores de pressão, bem como a saída para o sistema de vácuo.

Dois eletrodos circulares são dispostos paralelamente um ao outro no interior da câmara de vácuo. O eletrodo inferior é normalmente utilizado como porta amostras. Após acondicionar as amostras, o sistema é bombeado até atingir a pressão de fundo (10^{-2} Torr).

Os gases ou vapores são admitidos e o plasma é estabelecido pela aplicação de sinal de radiofrequência (13,56 MHz) a um dos eletrodos, aterrando-se o outro. Este sistema está instalado no Laboratório de Plasma Tecnológico da Universidade Estadual Paulista, LaPTec, UNESP – Sorocaba (Figura 4.5).

Para este estudo foram determinados quatro grupos experimentais por material, conforme detalhado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Grupos avaliados por meio das caracterizações nesse trabalho

Material	Tratamento	Grupo
Porcelana (PC)	PECVD com HMDSO e argônio	PC-PAr
	PECVD com HMDSO e oxigênio	PC-PO ₂
	IIDIP com HMDSO e argônio	PC-PIDP
	Sem nenhum tratamento	PC-CTL
Lava Ultimate (LU)	PECVD com HMDSO e argônio	LU-PAr
	PECVD com HMDSO e oxigênio	LU-PO ₂
	IIDIP com HMDSO e argônio	LU-PIDP
	Sem nenhum tratamento	LU-CTL
Enamic (EN)	PECVD com HMDSO e argônio	EN-PAr
	PECVD com HMDSO e oxigênio	EN-PO ₂
	IIDIP com HMDSO e argônio	EN-PIDP
	Sem nenhum tratamento	EN-CTL

rompe-se e a espécie é removida da superfície. Para tanto, espécies pesadas como o argônio, são normalmente utilizadas no plasma (179).

O *etching* é baseado na reatividade entre espécies do plasma e da superfície, promovendo formação de grupos voláteis que são emitidos do material. Para sua promoção, compostos reativos, como H_2 , O_2 , F, etc., que possuam afinidade com os grupos que se deseja remover, devem estar presentes no plasma. Ambos, *etching* e *sputtering* ocorrem em escala molecular, contribuem para remoção controlada de espécies e, portanto, podem ser ajustados para preparar uma superfície para receber uma nova camada (33).

Neste trabalho, a ablação foi realizada para auxiliar a adesão dos filmes aos corpos de prova. O procedimento foi realizado no mesmo reator de vidro descrito na seção anterior. Para tal, utilizou-se da mistura de 50% de argônio e 50% de hidrogênio a uma pressão total de $1,0 \times 10^{-2}$ Torr, produzindo uma pressão de trabalho de aproximadamente $2,5 \times 10^{-2}$ Torr. O plasma foi excitado aplicando-se 150 W de sinal de radiofrequência de 13,56 MHz ao porta amostras e aterrando-se o eletrodo superior e as flanges metálicas. O tempo de ablação foi fixado em 10 minutos, conforme realizado em trabalho anterior (31). Com o término deste procedimento, sem expor o sistema à atmosfera, foram feitas as diferentes técnicas de deposição a plasma, descritas na seção seguinte.

4.3.2 Deposição do filme fino pela polimerização a plasma (PECVD)

Realizou-se a deposição de dois tipos de filmes finos, denominados neste trabalho de PAr e PO₂ de acordo com os componentes gasosos, por meio da polimerização a plasma (PECVD). Os gases utilizados foram argônio ou oxigênio, juntamente com o precursor, o HMDSO. Todos os parâmetros ajustados e escolhidos para o presente estudo foram determinados após diversos testes preliminares.

Após o processo de ablação, o sistema foi novamente evacuado até uma pressão de fundo, que variou entre 1,4 a $2,0 \times 10^{-1}$ Torr. Primeiro os gases oxigênio ou argônio foram inseridos no sistema até o sistema atingir a pressão determinada e subsequentemente, o vapor do hexametildisiloxano, HMDSO, foi introduzido até atingir a pressão de trabalho. A proporção de HMDSO foi fixada em 30% da pressão

total dos gases admitidos no reator, e os 70% restantes foram constituídos por oxigênio ou argônio, conforme detalhado na Tabela 4.6 e Tabela 4.7.

O plasma foi estabelecido pela aplicação de sinal de radiofrequência (13,56 MHz) ao eletrodo inferior, também utilizado como porta amostras, após a estabilização da pressão de trabalho. O eletrodo superior foi aterrado. O plasma permaneceu ligado durante 30 minutos. Após o procedimento de deposição, o reator era ventilado e as amostras retiradas para que fossem realizadas as análises.

Tabela 4.6 - Condições experimentais para deposição do filme PAr

Parâmetros de deposição	
Composição do plasma	Ar + HMDSO
Pressão de Fundo	$9,0 \times 10^{-2}$ Torr
Proporção de Ar	70%
Pressão total do (s) gás (es)	$6,0 \times 10^{-2}$ Torr ($4,2 \times 10^{-2}$ Torr (Ar) e $1,8 \times 10^{-2}$ Torr (HMDSO))
Pressão total de Trabalho	$1,5 \times 10^{-1}$ Torr
Tempo	30 min
Frequência do sinal de excitação	13.56 MHz
Potência	50 W
Técnica de deposição	PECVD
Eletrodo Superior	Aterrado
Eletrodo Inferior	Polarizado

Tabela 4.7 - Condições experimentais para deposição do filme PO2

Parâmetros de deposição	
Composição do plasma	O ₂ + HMDSO
Pressão de Fundo	$1,5 \times 10^{-2}$ Torr
Proporção de O ₂	70%
Pressão total do (s) gás (es)	$1,65 \times 10^{-1}$ Torr ($1,15 \times 10^{-1}$ de oxigênio + $0,5 \times 10^{-1}$ Torr de HMDSO)
Pressão total de Trabalho	$1,8 \times 10^{-1}$ Torr
Tempo	30 min
Frequência do sinal de excitação	13.56 MHz
Potência	150 W
Técnica de deposição	PECVD
Eletrodo Superior	Aterrado
Eletrodo Inferior	Polarizado

4.3.3 Implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP)

O grupo experimental, denominado PIDP, empregou a técnica de implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP) (215). O processo de implantação iônica por imersão em plasmas é induzido pela polarização do porta amostras com pulsos de tensão negativa.

O potencial negativo atrai íons positivos do plasma que são implantados nas superfícies apoiadas no eletrodo, com energias que dependem, além de outros, da amplitude do sinal aplicado (216). A transferência de energia de íons do plasma para o material induz uma série de alterações na estrutura e composição química do substrato. Quando compostos polimerizáveis estão presentes na descarga, íons destes elementos também são implantados produzindo, nos instantes iniciais do processo, diluição do substrato com elementos do filme. Todos estes fenômenos contribuem para melhorar a adesão da camada em crescimento.

Além disto, quando a espessura do filme atinge um valor crítico, íons não alcançam mais o substrato, mas são decisivos para alterações da estrutura da camada em crescimento (216, 217).

Neste estudo, o processo híbrido de implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP) foi estabelecido a partir de plasmas de misturas HMDSO e argônio, imediatamente após a realização da ablação. Sem expor as amostras à atmosfera, os compostos (HMDSO e argônio) foram introduzidos nas pressões e proporções pré-estabelecidas (30:70) e o plasma gerado aplicando-se sinal de radiofrequência (13,56 MHz) ao eletrodo superior, enquanto as flanges metálicas foram aterradas. Pulsos de 1000 V, por períodos de 100 μ s (tempo ligado), fornecidos por uma fonte (RUP6-20 GBS-Elektronik GmbH), foram utilizados para polarizar o porta amostras durante o procedimento de deposição.

Após a deposição do filme, um tratamento com apenas argônio foi realizado, no qual a inserção do vapor de HMDSO foi cessado e apenas a presença do argônio no sistema com o plasma ainda ligado continuou por mais 10 minutos, conforme detalhado na Tabela 4.8. Esta técnica foi realizada com o intuito de ajustar as características das superfícies da porcelana e dos compósitos para melhorar a adesão do filme depositado (218), bem como para modificar a estrutura do filme durante o seu crescimento visando torná-la mecanicamente mais resistente.

Tabela 4.8 - Condições experimentais para deposição do filme PIDP

Parâmetros de deposição	
Composição do plasma	Ar + HMDSO
Pressão de Fundo	$1,5 \times 10^{-2}$ Torr
Proporção de Ar	70%
Pressão total do (s) gás (es)	$1,65 \times 10^{-1}$ Torr ($1,15 \times 10^{-1}$ Argônio + $0,5 \times 10^{-1}$ Torr de HMDSO)
Pressão total de Trabalho	$1,8 \times 10^{-1}$ Torr
Tempo	10 min + 10min de pós-tratamento
Frequência do sinal de excitação	13.56 MHz
Potência	150 W
Técnica de deposição	IIDIP + IIIP com argônio
Eletrodo Superior	Polarizado
Eletrodo Inferior	Aterrado

Figura 4.6 - A) Processo de ablação; B) Grupo PAR pelo processo de PECVD; C) Grupo PO2 pelo processo de PECVD e D) Grupo PIDP, pelo processo de IIDIP

4.4 CARACTERIZAÇÕES

4.4.1 Perfilometria

A espessura dos filmes e a rugosidade foram medidas com auxílio do perfilômetro Dektak D150 (Veeco, Nova Iorque, EUA), com raio de ponta de $12,5\text{ }\mu\text{m}$ como demonstrado na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Perfilômetro Dektak D150 (Veeco, Nova Iorque, EUA) utilizado para realizar a espessura dos filmes e a rugosidade média, instalado no LaPTec

Para as medidas de espessura do filme, foi avaliada a altura do degrau formado pela deposição do filme em placas de vidro contendo máscaras protegendo parte das superfícies da deposição. Para cada condição experimental de deposição do filme, foram realizadas dez leituras em cada placa de vidro $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0,2\text{ mm}$ (comprimento $\times$ diâmetro $\times$ espessura) para mensurar a espessura do filme depositado ($n=4$).

A altura do degrau foi determinada em varreduras com $2000\text{ }\mu\text{m}$ de extensão por um tempo de 15 segundos sob carga de $3,0\text{ mgf}$. Cinco varreduras por placa de vidro foram realizadas em todas as condições experimentais.

Uma máscara de fita de poliamida (Kapton, 3M ESPE, São Paulo, Brasil) foi colocada recobrindo aproximadamente a metade da superfície de cada placa de vidro. O filme foi depositado simultaneamente sobre a máscara e a região exposta do vidro. Com a remoção da máscara, após procedimento de deposição, um degrau foi criado entre a superfície do vidro e a do filme, cuja altura, refletirá a espessura do filme (Figura 4.8).

Figura 4.8 - Ilustração adaptada do estudo de Faria (219) sobre o processo de confecção do degrau de filme para determinar a sua espessura. A) máscara cobrindo parte do substrato, B) deposição de filme sobre o conjunto, C) conformação final após remoção da máscara, em que h é a espessura do filme que será medida

Para a avaliação da rugosidade, foram realizadas cinco varreduras em cada espécime com os mesmos parâmetros acima descritos sobre os espécimes antes e depois da deposição dos filmes ($n=10$). Os dados de R_a (rugosidade média) foram analisados para caracterização da rugosidade superficial.

Os dados de rugosidade foram analisados através da análise de variância de um fator com vinculação e um teste de Tukey, $p < 0,05$. Os resultados da espessura dos filmes foram estudados pela análise de variância de um fator com teste de Tukey ($p < 0,05$).

4.4.2 Ângulo de contato e energia de superfície

A receptividade de uma superfície a um líquido é normalmente quantificada depositando-se uma gota do líquido de prova sobre a superfície e medindo-se o

ângulo formado entre ela e um plano tangente à gota no ponto em que as fases sólida, líquida e gasosa estão em equilíbrio.

Este método, conhecido como método da gota sésil (220) foi utilizado empregando-se um goniômetro Ramé-Hart 100-00 (Ramé-hart, Nova Jersey, EUA) equipado com uma micro seringa capaz de produzir gotas de até 0,2 μl . Através de uma câmera CCD, conectada a um microcomputador, a imagem da gota sobre a amostra foi digitalizada conforme a figura Figura 4.9. Esta imagem então foi analisada por um programa de processamento de imagens que traça o perfil da gota e determina então o ângulo de contato, θ .

Figura 4.9 - Goniômetro Ramé-Hart 100-00 (Ramé-Hart, Nova Jersey, EUA) instalado no LaPTec. Sobreposta: Imagem de gota água captada pelo goniômetro para análise computacional

Foram coletados os valores dos ângulos de contato direito e esquerdo tanto para água deionizada, quanto para o diiodometano. Foram medidos os valores dos ângulos de duas gotas de cada fluido em cada um dos dez espécimes de cada condição experimental ($n=10$).

Após isso, com o auxílio do mesmo software, foi calculada a energia de superfície das amostras pelo método *Geometric*. Para tal cálculo, o sistema utilizou os valores de ângulo de contato de água e do diiodometano (221).

Todos os dados foram analisados por meio da análise da variância de um fator vinculado e um teste Tukey ($p<0,05$).

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A microestrutura superficial dos materiais foi avaliada por imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), através da utilização de um microscópio com EDS acoplado, Jeol (JSM-6010, Los Angeles, EUA), Figura 4.10.

Figura 4.10 - Microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado Jeol (JSM-6010, Los Angeles, EUA), instalado no LaPTec. Imagem fornecida pelo aluno de mestrado Rafael Parra Ribeiro (UNESP)

Para evitar carregamento das superfícies pelo acúmulo de elétrons, as superfícies foram recobertas com um filme de ouro-paládio, depositados por *sputtering* com feixes de energia de 3 e 10 keV (40 mA, 60 s), utilizando-se de uma metalizadora a vácuo Denton Vacuum (DESK V, Nova Jersey, EUA). Foi utilizado um espécime de cada condição experimental (n=1). Para análise morfológica da superfície, três locais foram escolhidos, e pelo menos 3 micrografias, com magnificação da ordem de 10.000x foram obtidas de áreas mais representativas.

O MEV utilizado possui um espectrômetro por energia dispersiva (EDS), acoplado em seu equipamento, em que foi utilizado para identificar os elementos químicos na superfície. O EDS foi realizado no mesmo local de registro das imagens de MEV. Foi calculada a média para cada elemento a partir dos espectros EDS obtidos em cada espécime.

4.4.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy) foi empregada para avaliar a composição e estrutura molecular do filme depositado sobre as amostras. Com auxílio de um espectrômetro Jasco FTIR-410 (Jasco, Tokyo, Japão), foram registrados os dados de intensidade e número de onda da radiação infravermelha refletida pela superfície.

Figura 4.11 - Espectrômetro por infravermelho FTIR-410 (Jasco, Tokyo, Japão), instalado no LaPTec

Para este ensaio, os filmes foram depositados sobre placas de alumínio polidas, com 15 mm x 15 mm x 0,1 mm (comprimento x largura x espessura) de dimensão. Os parâmetros utilizados foram de 128 varreduras com uma resolução de 4 cm⁻¹ para aumentar a relação sinal/ruído. Três medidas foram realizadas em cada placa e foram utilizadas três placas por condição experimental (n=3). A média dos espectros de cada placa foi calculada.

4.4.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x

A análise química dos filmes foi complementada pela espectrometria de fotoelétron de raio X (XPS) utilizando um espectrômetro K-Alpha (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, EUA), instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM, Campinas, SP, Brasil), conforme a Figura 4.12, no qual as composições elementares presentes na superfície das amostras foram obtidas.

Este procedimento foi realizado através de um equipamento que possui um canhão de *clusters* de íons argônio, ideal para eliminar contaminações e realizar a erosão camada-por-camada da superfície. A fonte de raios X de excitação para o XPS utilizado foi $\text{AlK}\alpha$ a um nível de energia de 1361 eV, e com uma profundidade de penetração <10 nm. Um espécime de cada grupo foi examinado (n=1).

Figura 4.12 - Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X K-Alpha (Thermo Scientific, Waltham, Massachusetts, EUA) utilizado nesse estudo, instalado no CNPEM (Campinas, SP, Brasil)

4.4.6 Espectrofotometria no visível

As propriedades ópticas foram analisadas através do espectrofotômetro CM-3770d (Konica Minolta, Japão), conforme a Figura 4.13, que opera na faixa de comprimentos de onda (λ) da luz visível (360 a 740 nm) (222).

Figura 4.13 - A) Espectrofotômetro no visível CM-3770d (Konica Minolta, Japão); B) Vista lateral do espectrofotômetro; C) Espécimes sob os fundos branco e preto padronizados para o estudo da refletância e diferença de cor

Por meio desta metodologia, obteve-se os parâmetros do sistema CIELab (L, a, b) para comparação com o grupo controle. Foram analisados dez espécimes de cada condição experimental antes e depois da deposição dos filmes ($n=10$).

Os dados da razão de contraste (RC) e da diferença de cor (ΔE) para a porcelana e o Lava Ultimate, especificamente a RC para o Enamic, foram analisados por meio da análise de variância para um fator e um teste de Tukey foi aplicado ($p<0,05$). Os dados para a diferença de cor para o Enamic foram analisados por meio do teste não paramétrico Kruskal-Wallis/teste de Dunn ($p<0,05$).

4.4.7 Microscopia de força atômica

Neste estudo, empregou-se um microscópio de força atômica (MFA) modelo NanoSurf Flex (Nanosurf GmbH, Langen, Alemanha) demonstrado na Figura 4.14, instalado no CNPEM (Campinas, SP, Brasil).

Figura 4.14 - Microscópio de Força Atômica NanoSurf Flex (Nanosurf GmbH, Langen, Alemanha) utilizado, o qual é localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, (CNPEM, Campinas, SP, Brasil)

O instrumento tem um estágio de varredura $100 \times 100 \mu\text{m}$ e 24-bit eletrônico para conversação analógica/digital. O microscópio fica dentro de uma caixa ambiental auto-construtiva permitindo o controle da umidade entre 5% a 60%.

Varreduras de $5 \times 5 \mu\text{m}$ foram realizadas no modo não contato, em uma amostra por condição experimental ($n=1$) mediante a uma frequência de 300 kHz. Para as análises das a imagens foi utilizado o software Gwyddion Czech (Metrology Institute, Brno, Chéquia).

4.4.8 Ensaio de Nanodureza e Nanoriscos

Neste trabalho, a caracterização das propriedades mecânicas dos filmes foi realizada em um nanoindentador Hysitron Triboindenter (Minneapolis, EUA) (Figura 4.15) instalado no Laboratório de Plasmas da UNESP, Sorocaba.

Figura 4.15 - Nanoindentador Hysitron Triboindenter (Minneapolis, EUA)

As propriedades mecânicas dos filmes neste estudo foram avaliadas por nanoindentação. Esta técnica permite a determinação da dureza, módulo de elasticidade e rigidez de camadas finas sem a interferência das características do sólido utilizado como substrato. Durante o procedimento de nanoindentação, uma ponta de diamante do tipo *Berkovich* de forma piramidal e com cerca de 100 nm de diâmetro foi usada para aplicação controlada da carga (Figura 4.16).

Figura 4.16 - Representação esquemática adaptada de Oliver e Pharr (223) da geometria da superfície da amostra nas situações de carga máxima (P) e após a retirada do indentador. Onde h é profundidade de penetração, h_c é a profundidade real de contato do indentador, h_f é a profundidade de penetração residual ao final do ensaio e a é a metade da diagonal da impressão do ensaio

Para a determinação da dureza dos filmes finos em função da profundidade, uma carga máxima aplicada à ponta de $2000\ \mu\text{N}$ foi utilizada e com um tempo de subida/descida e permanência de $0,5\ \text{s}$ e $10\ \text{s}$, respectivamente. Tais testes foram realizados em filmes depositados sobre os corpos de prova de todos os grupos, assim como o grupo controle para efeito de comparação ($n=1$). Os resultados apresentados neste trabalho correspondem à média aritmética de pelo menos 8 indentações por corpo de prova.

Além dos testes de nanoindentação, o equipamento da Hysitron permitiu também os experimentos de riscos (*scratching test*). Neste ensaio, a ponta toca a superfície e através do deslizamento longitudinal produz riscos com profundidade e extensão controladas pelos parâmetros de trabalho (carga, varredura, velocidade de aplicação da carga e etc). Com o auxílio de um transdutor capaz de medir a força lateral induzida na ponta deslizante, pode-se determinar o coeficiente de atrito.

Neste trabalho, os riscos foram realizados variando-se a carga aplicada à ponta entre 200 e $1000\ \mu\text{N}$, em uma extensão de $10\ \mu\text{m}$ e o tempo de subida/descida e permanência de $5\ \text{s}$. O tempo total do risco foi de aproximadamente $30\ \text{s}$. Para cada corpo de prova ($n=1$) foram feitos 3 riscos e a média aritmética foi utilizada para o cálculo do coeficiente de atrito para o par tribológico ponta de diamante/filme fino.

4.4.9 Análise 3D do biofilme por Microscopia confocal de varredura a laser

4.4.9.1 Crescimento e coloração do biofilme

Para realizar esta parte das análises as amostras foram levadas para a Faculdade de Odontologia da *University of Oklahoma Health Sciences Center* (OUHSC, Oklahoma City, OK, EUA).

Os espécimes foram esterilizados com radiação ultravioleta (254 nm, 800.000 J/cm², modelo CL-1000 UVP Crosslinker, UVP, LLC, USA). Após isso, o crescimento do biofilme foi realizado de acordo com o protocolo descrito previamente (165).

As colônias usadas nesse processo foram selecionadas a partir de culturas de placas que foram passadas 2 vezes a partir de um estoque original, resultando em um crescimento mais consistente do biofilme. Inicialmente, a inoculação de uma colônia isolada de *Streptococcus mutans* (cepa: UA159) foi realizada em 4 ml de meio de cultura, em quatro tubos distintos, juntamente com a coleta do meio de cultura sem inoculação como meio de controle de esterilidade. Após isso, os tubos foram reservados em uma estufa à 37°C, por um período de 16-18 h. A densidade óptica, OD₆₀₀, de cada solução foi analisada, através de um espectrofotômetro (Genesys 20 Visible, Thermo Scientific, Massachusetts, EUA). Após o tempo determinado, a cultura com maior valor foi escolhida para o crescimento do biofilme (OD₆₀₀ ≥ 0,9).

Com a seleção da cultura com maior valor de densidade óptica, uma diluição de 1:100 foi feita em 10 ml de meio do crescimento de biofilme (0,5x meio de cultura do tipo ágar TY + 10mM sacarose). Após isso, a adição de 2,5 ml da cultura diluída foi adicionada nos poços com as amostras dos grupos controle e com filme (n=4). A adição de 2,5 ml da cultura não inoculada e estéril também foi adicionada a dois poços, que serviam como controle de esterilidade do meio (um poço contendo um espécime sem tratamento e outro apenas com o meio estéril).

O crescimento dos biofilmes foi feito em condições microaerófilas (5% de CO₂), em uma estufa à 37°C, por 24h e em um agitador orbital (100 rpm). Depois de 24h, de forma asséptica, os poços foram aspirados. Foi realizado a lavagem dos poços com água estéril ultrapura (2,5ml/poço) em um agitador orbital por 15 segundos a uma velocidade de 150 rpm. Este procedimento foi realizado 5 vezes.

Após o crescimento dos biofilmes, a seguinte etapa foi da coloração para a microscopia confocal. Para este passo, foram utilizados 15 ml de tampão de fosfato-salino (*PBS*) e dois corantes, a partir de um kit de viabilidade bacteriana BacLight LIVE/DEAD (Molecular Probes, EUA); nas quantidades de 5,0025 µl de Syto 9 (SY) e 1.2525 µl de iodeto de propídio (PI) para realizar a coloração das bactérias vivas e mortas/danificadas, respectivamente.

Cada poço contendo uma amostra recebeu 2,5 ml da solução e foi corado por 30 minutos protegido da luz, à temperatura ambiente. Adiante, os poços foram aspirados e lavados três vezes com água estéril ultrapura em um agitador a 150 rpm, durante 15 segundos.

4.4.9.2 Microscopia confocal de varredura a laser

A microscopia confocal de varredura a laser (CLSM) permite a aquisição de imagens de alta resolução através de cortes ópticos, para que depois sejam agrupados e reconstruídos de uma forma tridimensional da topografia de objetos complexos.

A CLSM possibilita a eliminação de informações fora de foco da imagem, o que favorece a aquisição de amostras mais espessas, como biofilmes bacterianos, estruturas fúngicas, tecidos dentários e dentre outros tipos celulares.

Todos os procedimentos de microscopia confocal de varredura a laser foram realizados nas instalações do *Flow Cytometry and Imaging Core Facility* da OUHSC usando um microscópio confocal de varredura a laser TCS SP2 MP, Leica (Microsystems, Inc., EUA).

As imagens foram adquiridas usando uma lente de imersão de 63x (uma lente de microscópio de imersão em água), e utilizando o conjunto de parâmetros exibidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Parâmetros utilizados na realização da microscopia de varredura a laser confocal

Corantes	Laser (nm)	Laser (%)	Banda (nm)	Voltagem PMT	Off set PMT
Syto 9 (SY)	Ar (488 nm)	36	504-534	350-450	-2
Iodeto de Propídio (PI)	He/Ne (543 nm)	100	613-450	350-450	-2

Para fins de otimização, as configurações das tensões PMT (fotomultiplicador) foram ajustadas para cada espécime. Três locais aleatórios foram selecionados seguindo o protocolo do laboratório de materiais dentários da OUHSC (n=3). Um resumo do passo a passo está demonstrado na Figura 4.17.

Figura 4.17 - A) Meio de cultura para cultivo das colônias de *S. mutans*; B) Seleção da colônia para o crescimento da cultura; C) Preparação dos tubetes para cultura (período de 16-18h); D) Espectrofotômetro Genesys 20 Visible (Thermo Scientific, Massachusetts, EUA) para a leitura da densidade óptica, após 16-18h. E) Câmera de radiação ultravioleta CL-1000 UVP Crosslinker (UVP, LLC, USA) para esterilização; F) Inoculação do meio de cultura para o crescimento biofilme; G) Estufa para o armazenamento dos espécimes para o crescimento do biofilme; H) Aspiração do meio para coloração; e I) Microscópio de varredura a laser confocal, TCS SP2 MP, Leica (Microsystems, Inc., EUA)

4.4.9.3 Análise estrutural e quantitativa do biofilme

As imagens da microscopia confocal de varredura a laser foram analisadas com um software para biofilmes. O software utilizado foi o ISA3D, que calculou os parâmetros estruturais das imagens de biofilme coletadas.

Para a realização deste passo foi necessário transformar os dados coletados da microscopia em dados numéricos e parâmetros específicos que podem ser avaliados e quantificados.

Os parâmetros analisados usando o software foram: biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), entropia textural (EE), espessura média do biofilme (EB), rugosidade do biofilme (R), energia (E) e homogeneidade (H).

Os dados foram analisados separadamente para cada canal (SY e PI) utilizando a ANOVA de um fator e teste pós-hoc de Student-Newman-Keuls ($p < 0,05$).

4.4.9.4 Visualização da estrutura de biofilme

As imagens microscopia confocal de varredura a laser foram levadas ao software Volocity (PerkinElmer, EUA) para fazer as reconstruções 3D dos biofilmes. O espécime que teve parâmetros com os valores mais próximos aos valores médios de cada grupo foi selecionado para produção da imagem representativa ($n=1$).

4.4.10 Testes mecânicos

4.4.10.1 Ensaio de resistência à flexão biaxial

Foi realizado o ensaio a resistência à flexão biaxial (n=10), por meio de uma máquina de ensaio universal (modelo 5565, Instron Corp, Canton MA, EUA) utilizando um suporte para a flexão biaxial do tipo pistão sobre três esferas de aço de 2,5 mm de diâmetro cada, sendo as esferas separadas por um ângulo de 120° entre elas circunscritas num círculo de 10 mm de diâmetro, conforme a Figura 4.18. O ensaio foi feito com uma taxa de carregamento de 0,5 mm/min.

Figura 4.18 - Máquina de ensaio universal Instron (Instron Corp, Canton MA, EUA). Em detalhe, a imagem do corpo de prova posicionado para o ensaio.

A resistência à flexão foi calculada pela formula apresentada na norma ISO 6872 (224).

$$\sigma_f = \frac{-0,2387P(X-Y)}{b^2} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, σ_f é a resistência à flexão biaxial (MPa), P é a carga máxima no momento da fratura (N), b é a espessura do corpo de prova (mm) e X e Y , são valores determinadas nas equações abaixo:

$$X = (1+u) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\left(\frac{1-v}{2} \right) \right] \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \quad (\text{Equação 2})$$

$$Y = (1+u) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2 \right] + (1-v) \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que, u é o coeficiente de Poisson, r_1 é o raio do círculo formado pelas esferas de apoio (5,0 mm), r_2 é o raio da ponta do pistão (0,6 mm) e r_3 é o raio do corpo de prova (mm). Os coeficientes de Poisson adotado foram 0,25 para a porcelana, e 0,30 para os compósitos (224, 225).

Os dados da resistência à flexão biaxial foram analisados por meio da análise de variância para um fator e um teste de Tukey foi aplicado ($p < 0,05$).

4.4.10.2 Ensaio de fadiga

Como padrão do ensaio de fadiga cíclica, foram utilizados os valores médios da resistência à flexão biaxial, descrito na seção anterior de todos os grupos, para a definição dos perfis de fadiga acelerada progressiva, ou *step-stress*.

A abordagem de *step-stress* foi realizada com objetivo de submeter os espécimes a cargas mastigatórias de uma forma a acelerar a falha dos materiais e otimizar o tempo de trabalho (136). Com este ensaio é possível a obtenção da probabilidade de falha dos materiais e o tempo de vida dos materiais. Os espécimes são submetidos a um nível de tensão cíclica por um período de tempo determinado, seguido por aumento do nível de tensão cíclica por outro período. Deste modo, aumenta o nível de tensão cíclica “degrau por degrau” até a sua falha ou suspensão.

4.4.10.2.1 Ensaios preliminares e definição dos parâmetros utilizados

As médias de resistência à flexão biaxial foram utilizadas para calcular os parâmetros dos testes de fadiga cíclica, feitas por meio da fadiga acelerada progressiva ou *step-stress*. Para a determinação dos parâmetros, duas máquinas de simulação da mastigação, a cicladora mecânica Biocycle (Biopdi, São Carlos, São Paulo, Brasil) e a Mechatronik GmbH CS 4.8 (SD Mechatronik, Feldkirchen, Alemanha), foram utilizadas.

Os primeiros testes foram na cicladora mecânica Biocycle com os corpos de prova de porcelana. A carga mínima inicial exercida pela máquina sob as amostras foi de aproximadamente 24,5 N, em uma frequência de 2 Hz, e com um aumento da carga realizado em cada *step* de 3 N. O primeiro perfil a ser testado foi o severo, com um total de 250.000 ciclos, um aumento de carga a cada 50.000 ciclos, e resultando em um total de 10 *steps* ao final do perfil. No entanto, várias amostras, logo no primeiro ou segundo *step* fraturaram, não viabilizando o teste conforme o delineamento pré-determinado. Optou-se por desenvolver o ensaio de ciclagem em outra máquina que permitisse uma carga inicial menor.

A segunda etapa de testes foi feita na simuladora de mastigação Mechatronik GmbH CS 4.8. A carga inicial exercida pelos pistões era menor, de aproximadamente 10 N. Assim, testes pilotos com os perfis severo e médio para a porcelana e o Lava Ultimate foram realizados com os parâmetros descritos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Parâmetros utilizados no estudo piloto realizado na simuladora de mastigação Mechatronik GmbH CS 4.8 para a porcelana (PC) e Lava Ultimate (LU)

Material	Perfil	Nº de ciclos total	Total de steps	Nº de ciclos por step	Aumento de carga (N)
PC	lento	1.000.000	10	100.000	10
	moderado	500.000		50.000	
	severo	250.000		25.000	
LU	lento	975.600	12	81.300	10
	moderado	487.800		40.650	
	severo	243.900		20.325	

Ainda assim, a porcelana fraturou com poucos *steps*, entre o 3º ou 4º *step*, com uma carga de 25 N após 100.000 ciclos, sem completar ao menos a metade do experimento delineado. Com relação ao Lava Ultimate, a fratura ocorreu dentro do esperado, em torno de 60% de sua carga inicial (70 N) e em média após 250.000 ciclos.

Para uma padronização entre os desenhos experimentais de todos os materiais, foi determinado o aumento do número de ciclos por *step*, utilizando a mesma carga estabelecida para cada material, porém em um número menor de *steps*.

4.4.10.2.2 Desenho experimental do ensaio de fadiga

Uma máquina de simulação da mastigação Mechatronik GmbH CS 4.8 (SD Mechatronik, Feldkirchen, Alemanha), composta por 8 câmaras. Em cada câmara, foi adaptado um dispositivo metálico do tipo pistão sob três esferas (semelhante ao de ensaio de resistência à flexão biaxial). Dentro da câmara cada espécime ficava imerso em água destilada à 37°C com a face a ser testada para o lado das três esferas. O equipamento de simulação da mastigação possui motores que movimentam os pistões por meio de comandos enviados por um computador, como demonstrado nas figuras Figura 4.19 e Figura 4.20.

Figura 4.19 - Máquina de simulação da mastigação Mechatronik GmbH CS 4.8 (SD Mechatronik, Feldkirchen-Westerham, Alemanha). (1) Computador acoplado em que regula os parâmetros da máquina, (2) pistão; (3) contadores de ciclos; (4) visor de temperatura e (5) pesos (500g a 2kg)

Figura 4.20 - Detalhe da máquina de simulação da mastigação utilizada, em que (6) contador magnético de ciclos; (7) ponta do pistão; (8) aquecedor de solução aquosa e (9) porta amostra

Foram definidos três perfis: leve, moderado e severo; os quais se referem a ao número de ciclos realizados em cada nível de tensão. Desta forma, um perfil leve será fadigado por mais tempo (maior número de ciclos) até o nível de tensão aumente um degrau, quando comparado ao perfil moderado, por exemplo (Figura 4.21).

Figura 4.21 - Representação gráfica dos perfis leve, moderado e severo aos quais foram submetidos os espécimes de Lava Ultimate do grupo controle pelo método de *step-stress*

De acordo com Bonfante e Coelho (136), o nível de carga inicial fica estabelecido em 30% do valor médio obtido através do teste de flexão biaxial e terminam com uma carga de aproximadamente 60%.

O *step* inicial em Newtons (N) para todos os perfis foi de 10 N e a frequência utilizada ao longo de todo o ensaio foi de 2 Hz. O número total de ciclos foi de 1000000 para o lento, 500.000 para o médio e 250.000 ciclos para o severo. Foram utilizados 8 corpos de prova para cada condição perfil, totalizando 24 corpos de prova por condição experimental. O número de ciclos necessário para a fratura foi registrado para cada corpo de prova. Os perfis para cada material, o número de ciclos, *steps* e as cargas utilizados estão descritos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Parâmetros utilizados para a fadiga cíclica.

Material	Perfil	Nº de ciclos total/perfil	Total de steps previstos	Nº de ciclos por step	Tempo /step	Aumento de carga/step
PC	Leve	1.000.000	5	200.000	35h e 20 min	5N
	Moderado	500.000	5	100.000	17h e 36min	
	Severo	250.000	5	50.000	8h e 46min	
LU	Leve	1.138.200	7	162.600	28h e 13min	10N
	Moderado	569.100	7	81.300	14h e 16min	
	Severo	284.550	7	40.650	7h e 8min	
EN	Leve	1.020.410	5	204.082	35h e 56min	10N
	Moderado	510.205	5	102.041	17h e 51min	
	Severo	255.102	5	51.020	8h e 55min	

Baseados na distribuição de falhas encontradas nos testes de *step-stress*, as curvas de probabilidade de Weibull (não confiabilidade em função do número de ciclos), utilizando uma tensão de 30 MPa e um intervalo de confiança de 95% bilateral (considerando os dois lados da curva), foram calculadas com o auxílio do programa Alta Pro 7 (Reliasoft, Tucson, EUA), utilizando a relação da lei de potência para o acúmulo de danos. Dessa forma, foi calculada a probabilidade de falha (em porcentagem) para a tensão de 30 MPa, para missões de 50.000, 500.000 e 1.000.000 de ciclos. O parâmetro Beta, o qual está relacionado a estatística de Weibull e descreve a mudança na taxa de falhas no decorrer do teste também foi calculado e interpretado da seguinte forma (136):

Valores de Beta menor que 1: indicam que o material apresenta uma taxa de falhas que diminui com o tempo, e que quando ocorrem, elas são sugestivas de falhas precoces ou causadas por falhas grosseiras no material.

Beta próximo a 1 (0,8 e 1,2) sugere a ocorrência de falhas que normalmente não variam com o tempo e é associado a falhas de natureza aleatória.

Beta maior que 1 indica que a taxa de falha está aumentando com o tempo e, portanto, está associada ao acúmulo de danos oriundos do teste.

5 RESULTADOS

5.1 RUGOSIDADE MÉDIA SUPERFICIAL E ESPESSURA DOS FILMES

A rugosidade média da superfície (R_a) para todos os grupos revestidos foi mantida abaixo de $0,2 \mu\text{m}$. Os menores valores médios de R_a foram demonstrados pelo grupo LU-CTL ($0,08 \mu\text{m}$) e maiores para PC-CTL ($0,16 \mu\text{m}$). Não houve diferença estatisticamente significativa nos valores médios de R_a para todos os grupos revestidos, quando comparados aos seus grupos de controle, com exceção dos grupos PC-PAr e EN-PIDP, que apresentaram uma diminuição ($p=0,023$) e um aumento ($p=0,001$) respectivamente, em comparação ao grupo controle correspondente, conforme observado no Gráfico 5.1.

Gráfico 5.1 - Rugosidade superficial média (R_a) de todos os grupos experimentais. Para cada material foi realizada uma análise estatística em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Em relação à espessura dos filmes, houve diferença estatisticamente significativa ($p<0,001$). O filme fino do grupo PAr (640 nm) mostrou uma espessura média estatisticamente superior, seguido do grupo PO2 (520 nm) e PIDP (70 nm).

5.2 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Todos os grupos com filmes finos apresentaram valores médios de ângulo de contato estatisticamente maiores que dos seus respectivos grupos controle ($p < 0,001$), com exceção do grupo LU-PIDP que foi estatisticamente semelhante ao seu grupo controle.

O ângulo de contato dos grupos com filmes foram diferentes uns dos outros ($p < 0,001$), exceto para a porcelana, em que os grupos PAr e PO2 apresentaram resultados estatisticamente semelhantes. Os dados que compara o ângulo de contato entre os grupos pode ser notado no Gráfico 5.2.

Gráfico 5.2 - Ângulo de contato de todos os materiais estudados e dos grupos experimentais. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$)

No Gráfico 5.3 temos os resultados para os componentes polar e dispersivo compondo a energia total da superfície para cada substrato ($p < 0,001$). Todos as condições têm a maior presença da componente dispersiva do que a componente polar, indicando que as superfícies possuem mais afinidade com líquidos apolares.

Com relação a energia de superfície total, todos os filmes finos mostraram uma diminuição estatisticamente significativa em relação aos seus respectivos controle. Os valores médios de energia superficial total mais baixos foram observados para filmes PAr e PO2 (30 mN/m), que foram semelhantes entre si, para todos os materiais, quando comparados ao grupo PIDP (54 mN/m).

Gráfico 5.3 - Energia de superfície dos grupos experimentais de acordo com os componentes polar e dispersiva. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

5.3 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)

A presença dos filmes finos causou modificações morfológicas observadas em micrografias com ampliação x10.000. As imagens de MEV demonstraram que os filmes revestiram os substratos uniformemente sem evidências de descontinuidades (Figura 5.1).

A presença dos filmes PAr e PO2, nos materiais LU e EN, encobriu as ranhuras evidenciadas nos grupos controle, causadas provavelmente pelo polimento mecânico. Em relação aos filmes do grupo PIDP, observou-se uma superfície mais suave e com menos imperfeições, para todos os materiais, quando comparados ao grupo controle.

Estruturas granulares foram observadas em todas as superfícies para os grupos com filme. Apareceram em maior concentração e dimensão para filmes PO2. O grupo PC-PAr apresentou estruturas granulares menores e menos numerosas que dos outros filmes. Essas estruturas granulares desaparecem na maior parte das superfícies dos filmes PIDP.

Figura 5.1 - Micrografias eletrônicas de varredura de todos os substratos dos grupos controle e revestidos de filmes finos, em um aumento de 10.000x

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER

Os espectros obtidos através da espectroscopia no infravermelho dos grupos com filmes estão demonstrados no Gráfico 5.4 e as bandas de absorção identificadas nos espectros estão demonstradas na Tabela 5.1.

Os espectros dos filmes depositados com as diluições de argônio (PAr) e oxigênio (PO2) apresentam certa similaridade com a presença das bandas de absorção que indicam grupos C-H (2960 e 2900 cm^{-1}), Si-O (1020 a 1205 cm^{-1}) e metilsilil $\text{Si}[\text{CH}_3]_x$ (1260 , 840 e 795 cm^{-1}). A banda entre 1020 e 1205 cm^{-1} pode ser decomposta em duas bandas sobrepostas, 1080 e 1030 cm^{-1} , que são geradas pela vibração dos grupos Si-O em Si-O-C e em Si-O-Si, respectivamente.

Além disso, os espectros dos filmes PAr e PO2 apresentaram o aumento de bandas em torno de 840 e 795 cm^{-1} , relacionadas ao modo de flexão $\text{Si}[\text{CH}_3]_x$, revelando a preservação de fragmentos da molécula de HMDSO na estrutura do filme.

Gráfico 5.4 - Espectros de infravermelho das amostras preparadas com os três processos de deposição

Tabela 5.1 - Bandas de absorção identificadas nos espectros de infravermelho das amostras e suas respectivas atribuições.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Grupos	Referência
3100-3500	ν O-H	Si-OH	(187, 202)
2961	ν C-H	CH ₃	(198)
2900, 2830	ν C-H	CH ₂	(198)
1260, 1285	δ C-H ₃	Si[CH ₃] _x	(198)
1205	ν Si-O	Si-O-Si	(190)
1080, 1030	ν Si-O	Si-O-Si Si-O-C	(190, 198)
1020, 1000	ν Si-O	Si-O-Si	(198)
840	ν Si-C	Si[CH ₃] _x	(30, 190, 198)
795			

A presença de grupos metilsilil, especialmente no filme preparado na presença de Argônio (grupo PAr), permitiu classificar a estrutura como um organosilicone, em que a cadeia principal é composta de grupos Si-O-Si. Os grupos metil estão conectados aos átomos de Si produzindo, em média, dois grupos metil conectados a cada átomo de Si, como no silicone convencional (polidimetilsiloxano) (SiO₂(CH₃)₂), cuja estrutura química é mostrada na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Fórmula química do silicone ou polidimetilsiloxano

Apesar da maior espessura do filme depositado sob a diluição de Ar (640 nm), a maior intensidade dos picos no espectro da película preparada sob diluição de oxigênio (520 nm) foi atribuída a uma maior densidade do último revestimento. Além disso, observou-se uma diminuição da intensidade das bandas relacionadas aos grupos metil (2960, 2900 e 1260 cm⁻¹) quando o oxigênio (grupo PO₂) foi utilizado na diluição de HMDSO, em vez de argônio (grupo PAr).

Também se observou uma ampliação na banda em torno de 1000 cm⁻¹, indicando um aumento na proporção de grupos Si-O-C. Este resultado indicou a remoção dos seguintes componentes H, CH, CH₂ e CH₃ da estrutura quando o

oxigênio está presente durante o processo de deposição, promovendo a transição de uma estrutura típica de organossilicone para outra com menor proporção de grupos metil, mas ainda contendo C. A perda de H dá origem a ligações pendentes que são saturadas por cadeias reticulares, tornando a estrutura mais densa que o polidimetilsiloxano convencional.

Além disto, a presença de oxigênio no plasma intensificou a fragmentação do composto HMDSO tornando a reatividade da fase plasma maior. A taxa de recombinações de espécie na fase plasma cresce gerando aglomerados de material organossilicone que assentam na superfície e se conectam aos previamente depositados. Isto explica a maior concentração de grânulos na superfície dos filmes depositados na presença de oxigênio. Quando Ar foi utilizado como gás de diluição, a polimerização na fase plasma foi reduzida, bem como a concentração e diâmetro dos aglomerados. Contudo, o bombardeamento iônico durante o processo de deposição, fornece energia suficiente para fragmentar ligações no sólido em crescimento e fundir as possíveis estruturas granulares ali presentes. O recuo de espécies do filme para o substrato induzido pelo bombardeamento explica as menores taxas de deposição obtidas nesta metodologia. Finalmente, a subtração dos elementos da estrutura leva à criação de radicais livres que podem absorver grupos OH gerados durante o processo de deposição ou quando a amostra é retirada da câmara de vácuo e exposta ao ar. Este fenômeno explica o aparecimento de grupos silanol (Si-OH), evidenciado pela intensa absorção em 3305 cm^{-1} no espectro do filme depositado com a presença de oxigênio (PO₂).

Em contrapartida, os filmes preparados sob bombardeio de íons (PIDP) resultaram em um espectro sem características. Este resultado foi devido à baixa sensibilidade desta abordagem a estruturas com espessuras reduzidas (70 nm). No entanto, a amplificação deste espectro, mostrada no Gráfico 5.5, permite a detecção de grupos C-H (2900 cm^{-1}) e Si-O-Si (1000 cm^{-1}).

Gráfico 5.5 - Espectros de infravermelho da transmissão do grupo PIDP com destaque para as bandas C-H ($\sim 2830 \text{ cm}^{-1}$) e Si-O-Si ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$)

5.5 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X E ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X

A proporção atômica dos elementos químicos presentes nos espécimes sem filme, resultante dos espectros XPS e das análises de EDS, são demonstradas na Tabela 5.2 e Tabela 5.3. No que diz respeito ao substrato da porcelana do grupo controle (PC-CTL), os valores em parênteses correspondem aos valores dos elementos encontrados com a presença de carbono (C) em sua composição, assunto que será discutido na seção da discussão.

De acordo com os resultados de XPS (Tabela 5.2) a porcelana é composta por cerca de 62% de O, 23,5% de Si, 3,85% de K, 6,82% de Al, 1,43% de Na, 1,20% de Ca e <1% de Mg, Zr e Ba, e foram consistentes com a composição indicada na literatura e informada pelo fabricante (49, 226-228) Os resultados obtidos para Lava Ultimate (43% O, 13% Si, 40% C, 2% N e 2% Zr) e Enamic (43% O, 13% Si, 32% C, 1% K, 5% Al, 3% de Na, 2% de N e <1% de Mg e Ca) também estão de acordo com as proporções atômicas obtidas em trabalhos anteriores (121, 229-231).

Tabela 5.2 - Proporção atômica dos elementos detectados nas diferentes amostras por análise de XPS. Os valores nos parênteses contêm a quantidade de carbono antes da sua remoção da quantidade total

Material	Grupo	XPS (%)											
		O	Si	C	K	Al	Na	N	Zr	Fe	Ca	Mg	Ba
Porcelana	PC-CTL	61.98 (50.73)	23.50 (19.23)	0 (18.15)	3.85 (3.15)	6.82 (5.58)	1.43 (1.17)	0	0.41 (0.34)	0	1.20 (0.99)	0.61 (0.5)	0.22 (0.16)
	PC-PAr	25.88	26.51	47.61	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	PC-PO2	63.68	32.01	4.31	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	PC-PIDP	57.66	26.93	13.07	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lava Ultimate	LU-CTL	42.67	13.32	39.69	0	0	0	2.09	2.23	0	0	0	0
	LU-PAr	32.75	26.66	39.82	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	LU-PO2	45.38	29.35	25.28	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	LU-PIDP	54.18	23.53	18.09	0	0	1.36	0	0	2.02	0	0	0
Enamic	EN-CTL	42.94	12.73	32.37	0.92	5.18	2.55	2.19	0	0	0.75	0.37	0
	EN-PAr	25.26	26.89	47.38	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	EN-PO2	56.55	31.11	12.34	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	EN-PIDP	49.51	18.55	23.58	0	0	0	1.59	0	4.25	0	0	0

Os resultados de EDS (Tabela 5.3) mostraram semelhança em relação aos elementos presentes em cada um dos materiais, bem como suas proporções numéricas. Diferenças entre os resultados de XPS e EDS devem ser influenciadas pelas limitações de cada análise, especificamente a profundidade de penetração do feixe (1 a 10 nm para XPS e 220 nm - 385 nm para o EDS). A profundidade de penetração do feixe no EDS foi estimada com o auxílio de um software (CASINO v2.48) que simula a trajetória de elétrons em sólidos, utilizando os dados fornecidos após as análises MEV (232).

Neste estudo, os parâmetros utilizados foram uma tensão de aceleração de 5 keV, 10.000 elétrons simulados; uma inclinação da amostra de 0° e um raio de feixe de 3,18 nm (relacionado ao tamanho do ponto usado nas medidas). Portanto, as variações na composição e metodologia do plasma, juntamente com variações em outro parâmetro de excitação plasmática, forneceram três estruturas diferentes do mesmo composto com propriedades de superfície distintas.

Tabela 5.3 - Proporção atômica dos elementos detectados nas diferentes amostras por análise de EDS. Os valores nos parênteses contêm a quantidade de carbono antes da sua remoção da quantidade total

EDS (ATOM%)								
Material	Grupo	O	Si	C	K	Al	Na	Zr
Porcelana	PC-CTL	85.69 (43.20)	12.99 (6.55)	0 (49.58)	0.65 (0.03)	1.32 (0.67)	0	0
	PC-PAr	29.72	9.58	60.70	0	0	0	0
	PC-PO2	49.50	10.94	39.56	0	0	0	0
	PC-PIDP	40.50	3.89	53.32	0	0.98	1.30	0.00
Lava Ultimate	LU-CTL	46.27	11.23	40.15	0	0	0	2.34
	LU-PAr	26.43	14.94	58.63	0	0	0	0
	LU-PO2	47.97	17.73	34.30	0	0	0	0
	LU-PIDP	40.48	11.21	46.57	0	0	0	1.74
Enamic	EN-CTL	47.83	12.94	29.90	0.48	5.72	3.14	0
	EN-PAr	24.23	16.66	59.24	0	0	0	0
	EN-PO2	47.09	20.99	31.91	0	0	0	0
	EN-PIDP	42.60	12.90	35.70	0.63	5.06	3.11	0.00

Geralmente, quando os filmes são depositados na superfície da porcelana, os elementos característicos do substrato (K, AL, Na, N, Zr, Mg, Ca e Ba) não são mais perceptíveis através das análises, indicando que os elementos detectados representam a composição química apenas do filme fino depositado. Independentemente do substrato empregado e considerando erro experimental da técnica (15%), o filme depositado com a diluição em Ar pode ser caracterizado como um organosilicone, pois possui cerca de 50% de C, assemelhando-se a estrutura de silicone convencional (50% C 25% Si e 25% O), como demonstrado na Figura 5.3.

Por outro lado, nos filmes que utilizaram a diluição em O₂ a concentração de C é substancialmente reduzida (4-25%). Neste sentido, a estrutura do filme formado não pode ser caracterizada como um organosilicone, mas como uma estrutura semelhante à da sílica (66 % O e 33% Si), com conteúdo de contaminação de C dependente do tipo de substrato. Concordantemente, os resultados da composição química complementam satisfatoriamente os obtidos pela espectroscopia infravermelha para os filmes depositados por PECVD (diluições Ar e O₂).

Quando o bombardeamento de íons foi associado ao processo de deposição de filme (PIDP), a proporção de C foi substancialmente reduzida (13-23%) gerando uma estrutura distinta baseada em silício que não pode mais ser identificada como organosilicone ou sílica, mas como uma estrutura de tipo oxycarbeto de silício (SiC_xO_y), ilustrada na Figura 5.3. Estes resultados são evidentes apenas pelos espectros de XPS, devido ao grupo PIDP possuir o filme mais fino (70 nm).

Figura 5.3 - Fórmula dos diferentes componentes encontrados nos três filmes desenvolvidos

Nome do composto	Fórmula química
Polidimetilsiloxano
Sílica
Oxibeto de silício

5.6 PROPRIEDADES ÓPTICAS

5.6.1 Razão de contraste

Os filmes não alteraram a razão de contraste (RC) de todos os grupos para os materiais Porcelana e Enamic, $p=0,459$ e $p=0,154$, respectivamente, quando comparados ao seu grupo controle, com exceção do grupo LU-PIDP que apresentou menor valor da razão de contraste em relação ao seu controle ($p<0,001$) (Gráfico 5.6).

Gráfico 5.6 - A RC dos grupos experimentais. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

5.6.2 Diferença de cor (Delta E)

A diferença de cor de todos os materiais revestidos pelos filmes manteve-se abaixo de 3,3 em todas as condições (Gráfico 5.7).

Para a Porcelana e o Lava Ultimate houve uma diferença significativa entre todos os grupos com filme com relação à diferença de cor ($p < 0,001$). No entanto, as maiores diferenças de cor foram observadas nos grupos PC-PAr ($\Delta E = 1,42$) e LU-PIDP ($\Delta E = 2,86$). Para o Enamic houve semelhança entre os grupos EN-PAr ($\Delta E = 1,28$) e EN-PIDP ($\Delta E = 0,94$).

Gráfico 5.7 - Diferença de cor (ΔE) entre os materiais sem e com filme. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$)

5.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A Figura 5.4, Figura 5.5, Figura 5.6 mostram imagens oriundas das análises de microscopia de força atômica (MFA) de todos os grupos experimentais ((A) CTL, (B) PAr, (C) PO2 e (D) PIDP para os materiais porcelana, Lava Ultimate e Enamic.

A microscopia de força atômica revelou que a presença dos filmes finos modificou a morfologia das superfícies com características diferentes de acordo com o filme presente. Para o grupo PC-CTL, (A), evidenciou-se uma superfície plana correspondente à fase vítrea com irregularidades provavelmente provenientes da fase cristalina.

Nos outros grupos controle, LU-CTL (A), e EN-CTL (A), foram observados riscos provavelmente devido ao acabamento e polimento mecânico, além da presença de uma matriz polimérica e a presença de partículas de carga.

Para os grupos PAr e PO2 de todos os materiais foram observadas estruturas granulares em toda a superfície, com exceção do grupo PC-Par (B). As superfícies cobertas pelos filmes PIDP, assim como o grupo PC-PAr demonstraram uma superfície mais regular com a suavização ou cobertura dos riscos presentes nos respectivos grupos controle. Os resultados de MFA são complementares e concordantes com os obtidos pela microscopia eletrônica de varredura.

Figura 5.4 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos grupos para a porcelana

Figura 5.5 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos grupos para o Lava Ultimate

Figura 5.6 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica dos grupos para o Enamic

5.8 NANODUREZA E NANORISCOS

5.8.1 Nanoindentação

A dureza característica de cada substrato (PC, LU e EN) e dos grupos revestidos pelos filmes foi avaliada em profundidade de penetração de 15% a 30% da espessura de cada filme (196, 204).

A porcelana sem filme (PC-CTL) obteve uma dureza de 14 GPa, como demonstrado na Tabela 5.4. A dureza característica dos filmes finos PAr (0,4 GPa), PO2 (2,3 GPa) e PIDP (6,5 GPa) foi inferior à da porcelana. Os filmes PAr e PO2 apresentaram valores constantes de dureza até 200 nm de profundidade, ao passo que o filme PIDP apresentou um aumento gradual da dureza com a profundidade indicando que, em razão de sua espessura reduzida, a medida foi fortemente influenciada pela dureza do substrato. No Gráfico 5.8 encontra-se a dureza (GPa) de todos os grupos experimentais em função da profundidade de penetração da ponta (nm) para a porcelana.

Tabela 5.4 - Valores da dureza característica da porcelana com relação ao percentual da profundidade de penetração e espessura dos filmes

	Grupos	Dureza (GPa) (desvio padrão)	Percentual da profundidade da medida em relação à espessura do filme (%)
PC	CTL	14,2 ($\pm 2,7$)	-
	PAR	0,39 ($\pm 0,02$)	24,5
	PO2	2,35 ($\pm 0,36$)	16,7
	PIDP	6,51 ($\pm 1,4$)	24,3

Gráfico 5.8 - A dureza (GPa) da superfície dos grupos experimentais da porcelana em função da profundidade de penetração da ponta (nm)

O material Lava Ultimate sem filme (LU-CTL) obteve uma dureza de 2,7 GPa, como demonstrado na Tabela 5.5. A presença do filme fino do grupo PAr diminuiu a dureza do substrato, para 0,3 GPa. Para o grupo PO2, existe uma diminuição mais discreta da dureza para 2,5 GPa, em contrapartida para grupo PIDP, observa-se uma dureza inferior, 1,7 GPa,

Desta forma, devido ao LU possuir uma menor dureza e características específicas provenientes do seu conteúdo polimérico, há uma maior influência das características do substrato nos resultados adquiridos do que exclusivamente do filme fino investigado.

Tabela 5.5 - Valores da dureza característica do Lava Ultimate com relação ao percentual da profundidade de penetração e espessura dos filmes

	Grupos	Dureza (GPa) (desvio padrão)	Percentual da profundidade da medida em relação à espessura do filme (%)
LU	CTL	2,77(±0,97)	
	PAR	0,32 (±0,1)	21,4
	PO2	2,53 (±0,54)	14,0
	PIDP	1,78 (±0,7)	30,0

No Gráfico 5.9 encontra-se a dureza (GPa) de todos os grupos experimentais em função da profundidade de penetração da ponta (nm) para o Lava Ultimate.

Gráfico 5.9 - A dureza (GPa) da superfície dos grupos experimentais do LU em função da profundidade de penetração da ponta (nm)

Com relação ao Enamic sem filme (EN-CTL) uma dureza de 6,5 GPa foi adquirida, como demonstrado na Tabela 5.6. A presença de todos os filmes finos dos grupos PAr, PO2 e PIDP diminuiu a dureza do substrato para valores de 0,1 GPa, 2,0 GPa e 2,5 GPa, respectivamente. Devido à pouca espessura do filme, vista no grupo PIDP, sugere-se que a dureza do substrato influenciou os resultados obtidos nesse grupo.

Tabela 5.6 - Valores da dureza característica do Enamic com relação ao percentual da profundidade de penetração e espessura dos filmes

	Grupos	Dureza (GPa) (desvio padrão)	Percentual da profundidade da medida em relação à espessura do filme (%)
EN	CTL	6,5 ($\pm 3,5$)	
	PAR	0,1 ($\pm 0,01$)	37,7
	PO2	2,1 ($\pm 0,36$)	14,2
	PIDP	2,5 ($\pm 1,6$)	38,6

O Gráfico 5.10 evidencia a dureza (GPa) de todos os grupos experimentais, do Enamic, em função da profundidade de penetração da ponta (nm).

Gráfico 5.10 - A dureza (GPa) da superfície dos grupos experimentais do EN em função da profundidade de penetração da ponta (nm)

5.8.2 Nanoriscos

5.8.2.1 Profundidade de penetração do risco

Os gráficos da profundidade de penetração em função do deslocamento, com a aplicação de cargas entre 0 e 1500 μN , dos materiais porcelana, Lava Ultimate e Enamic estão demonstrados no Gráfico 5.11, Gráfico 5.12 e Gráfico 5.13 respectivamente.

Para a porcelana e o Enamic, os filmes do grupo PAR possuíram uma maior profundidade de penetração, 400 nm e 800 nm, respectivamente, quando comparado ao grupo controle de cada material. No caso do material Lava Ultimate, a profundidade máxima dos filmes PO2 (480 nm) e PAR (380 nm) se entrepuseram aos valores do LU-CTL (400 nm).

Para o grupo PIDP, independente do substrato avaliado, possuiu curvas com uma forma muito similar à do controle e demonstrou valores de profundidade de penetração menores ou iguais aos respectivos controles. Para a porcelana, a profundidade de penetração no filme do grupo PIDP variou entre 15 nm e 50 nm. Em contraste, o Lava Ultimate e o Enamic obtiveram uma profundidade de penetração maior, entre 100 nm e 200 nm,

Gráfico 5.11 - Profundidade de penetração (nm) *versus* o deslocamento lateral (μm) para os grupos porcelana

Gráfico 5.12 - Profundidade de penetração (nm) *versus* o deslocamento lateral (μm) para os grupos Lava Ultimate

Gráfico 5.13 - Profundidade de penetração (nm) *versus* o deslocamento lateral (μm) para os grupos Enamic

5.8.2.2 Coeficiente de atrito

Os coeficientes de atrito (CA) estão demonstrados no Gráfico 5.14, Gráfico 5.15, Gráfico 5.16 para a porcelana, o Lava Ultimate e o Enamic, respectivamente.

Independente do substrato analisado, os filmes do grupo PAr apresentaram os maiores valores de CA (0,4 a 0,6) e os filmes PO2, os menores valores, embora estes tenham apresentado maior variação na medida (0,04 a 0,15).

Gráfico 5.14 - Coeficiente de atrito dos grupos experimentais para a porcelana em função do deslocamento lateral (μm)

Gráfico 5.15 - Coeficiente de atrito dos grupos experimentais para o Lava Ultimate em função do deslocamento lateral (μm)

Gráfico 5.16 - Coeficiente de atrito dos grupos Enamic em função do deslocamento lateral (μm)

5.9 BIOFILME

5.9.1 Porcelana

Os resultados obtidos para os parâmetros volumétricos de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), espessura do biofilme (EB) e rugosidade do biofilme (R) para os grupos da porcelana estão apresentados na Tabela 5.7. As células grifadas significam que houve diferença estatisticamente significativa entre o grupo com filme e o grupo controle, para cada canal (SY/PI) analisado separadamente.

Tabela 5.7 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros volumétricos de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), espessura do biofilme (EB) e rugosidade (R) para todos os grupos da porcelana. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle

Porcelana						
Grupos	Cor	BV (μm^3)	P	DF	EB (μm)	R
PC-CTL	SY	103554 (± 26486)	0,98 ($\pm 0,01$)	2,06 ($\pm 0,07$)	9,09 ($\pm 3,82$)	1,49 ($\pm 0,09$)
	PI	106825 (± 36830)	0,98 ($\pm 0,01$)	2,05 ($\pm 0,17$)	8,83 ($\pm 3,19$)	1,48 ($\pm 0,12$)
PC-PAr	SY	146925 (± 25687)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,13 ($\pm 0,07$)	9,65 ($\pm 3,20$)	1,35 ($\pm 0,09$)
	PI	152766 (± 28635)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,16 ($\pm 0,12$)	9,95 ($\pm 3,49$)	1,31 ($\pm 0,10$)
PC-PO2	SY	152976 (± 49138)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,14 ($\pm 0,08$)	12,13 ($\pm 4,44$)	1,29 ($\pm 0,11$)
	PI	156541 (± 46355)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,18 ($\pm 0,12$)	12,25 ($\pm 4,50$)	1,26 ($\pm 0,12$)
PC-PIDP	SY	124864 ($\pm$ 31082)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,10 ($\pm 0,11$)	9,08 ($\pm 3,11$)	1,32 ($\pm 0,11$)
	PI	138276 (± 38086)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,16 ($\pm 0,17$)	9,40 ($\pm 3,72$)	1,27 ($\pm 0,13$)

Os resultados para a porcelana demonstraram que houve diferenças estatisticamente significantes nos valores médios de biovolume (BV), para as colônias vivas (SY) e mortas/danificadas (PI) cultivadas nos grupos PAr e PO2 com médias estatisticamente superiores às do grupo controle ($p=0,018$ e $p=0,037$,

respectivamente). O grupo PIDP apresentou valores estatisticamente semelhantes ao grupo controle em ambos os marcadores (Gráfico 5.17)

Gráfico 5.17 - Valores médios e desvios padrão de Biovolume de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) dos grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes nos valores médios dos seguintes parâmetros: porosidade ($p=0,285$ e $p=0,277$), dimensão fractal ($p=0,194$ e $p=0,269$) e espessura média do biofilme ($p=0,259$ e $p=0,251$) para colônias vivas (SY) e mortas/danificadas (PI), respectivamente. Com isso, os biofilmes tiveram volumes vazios semelhantes e os limites das colônias demonstraram-se igualmente irregulares e com espessuras médias semelhantes em ambos os tipos de colônias.

Os valores médios da rugosidade dos biofilmes de colônias vivas e mortas/danificadas para todos os grupos com filmes foram semelhantes entre si e estatisticamente inferiores aos valores médios do grupo controle ($p=0,001$) (Gráfico 5.18).

Gráfico 5.18 - Valores médios e desvios padrão de rugosidade do biofilme de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) dos grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Com relação aos parâmetros texturais de entropia estrutural (EE), energia (E) e homogeneidade (H), os resultados obtidos para os grupos da porcelana estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros de estrutura de entropia estrutural (EE), energia (E) e homogeneidade (H) para os grupos da porcelana. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle

Porcelana				
Grupos	Cor	EE	E	H
PC-CTL	SY	0,89 (± 0,23)	0,84 (± 0,04)	0,93 (± 0,02)
	PI	1,01 (± 0,33)	0,81 (± 0,07)	0,92 (± 0,03)
PC-Par	SY	1,20 (± 0,3)	0,78 (± 0,06)	0,91 (± 0,02)
	PI	1,36 (± 0,35)	0,73 (± 0,08)	0,89 (± 0,03)
PC-PO2	SY	1,24 (± 0,44)	0,78 (± 0,08)	0,90 (± 0,03)
	PI	1,34 (± 0,42)	0,74 (± 0,08)	0,89 (± 0,03)
PC-PIDP	SY	1,29 (± 0,29)	0,77 (± 0,06)	0,90 (± 0,03)
	PI	1,54 (± 0,33)	0,69 (± 0,07)	0,88 (± 0,03)

Os resultados indicaram que não houve diferenças estatisticamente significantes entre os grupos para as colônias vivas (SY) nas seguintes propriedades: a entropia estrutural, energia e homogeneidade ($p=0,064$; $p=0,044$ e $p=0,066$, respectivamente).

Com relação ao parâmetro de entropia estrutural (Gráfico 5.19), no que se refere o marcador de colônias mortas/danificadas (PI), somente a média do grupo PIDP foi estatisticamente maior que a do grupo controle ($p=0,032$). Em contrapartida, para as colônias vivas, a intensidade, posição e/ou orientação dos pixels em todos os grupos revestidos por filmes foram estatisticamente semelhantes ao grupo controle.

Gráfico 5.19 - Valores médios e desvios padrão de entropia estrutural de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Para o parâmetro de energia (Gráfico 5.20), em relação as colônias mortas/danificadas (PI), os valores médios dos grupos com filmes foram estatisticamente menores do que os valores do grupo controle ($p=0,007$). Também para esse marcador, o valor médio referente à homogeneidade (Gráfico 5.21) para o grupo PIDP foi estatisticamente menor do que o grupo controle ($p=0,024$), demonstrando que as colônias mortas/danificadas nos biofilmes do grupo PIDP foram mais heterogêneas. Os grupos PAr e PO2 mantiveram as médias de homogeneidade semelhantes estatisticamente ao grupo controle para as colônias mortas/danificadas.

Gráfico 5.20 - Valores médios e desvios padrão de energia de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Gráfico 5.21 - Valores médios e desvios padrão de homogeneidade de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos da porcelana. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

A Figura 5.7 mostra imagens em três dimensões representativas dos biofilmes formados nos grupos da porcelana. Estas imagens foram construídas por meio de um software a partir de uma amostra que apresentou os dados quantitativos que mais se assemelhavam aos resultados médios dos parâmetros volumétricos e estruturais de cada grupo. Observa-se que a coloração verde se refere às células vivas, indicativa do marcador SY e a coloração avermelhada refere-se às células mortas ou danificadas, evidenciada pelo marcador PI.

As imagens dos grupos PAr e PO2 evidenciaram um aumento no volume da biomassa das colônias vivas e mortas/danificadas, em que mais unidades são ocupadas na grade espacial da imagem 3-D pelas colônias desses grupos, quando comparadas ao grupo controle. Além disso, as colônias dos grupos com filmes apresentam-se mais regular ao longo da superfície no eixo z, indicando biofilmes com espessuras mais uniformes quando comparado ao biofilme do controle. A intensidade, posição e/ou orientação dos pixels das colônias vivas nas imagens dos grupos com filmes foram semelhantes entre si e ao grupo controle.

Figura 5.7 - Reconstruções em 3-D representativas dos biofilmes de *S. mutans* cultivados em todos os grupos para a porcelana (unidade = 23,9 μm)

5.9.2 Lava Ultimate

Os resultados obtidos para os parâmetros volumétricos de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), espessura do biofilme (EB) e rugosidade do biofilme (R) para os grupos do material Lava Ultimate estão apresentados na Tabela 5.9. As células grifadas significam que houve diferença estatisticamente significativa entre o grupo com filme e o grupo controle, para cada canal (SY/PI) analisado separadamente.

Tabela 5.9 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros volumétricos de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), espessura do biofilme (EB) e rugosidade (R) para todos os grupos do material Lava Ultimate. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle

Lava Ultimate						
Grupos	Cor	BV (μm^3)	P	DF	EB (μm)	R
LU-CTL	SY	158680,09 ($\pm 26589,29$)	0,97 ($\pm 0,09$)	2,26 ($\pm 0,09$)	10,16 ($\pm 2,65$)	1,16 ($\pm 0,09$)
	PI	157683,60 ($\pm 27585,47$)	0,98 ($\pm 0,07$)	2,28 ($\pm 0,07$)	9,66 ($\pm 3,09$)	1,23 ($\pm 0,11$)
LU-PAr	SY	144685,81 ($\pm 33955,93$)	0,98 ($\pm 0,01$)	2,14 ($\pm 0,07$)	9,89 ($\pm 4,30$)	1,35 ($\pm 0,09$)
	PI	149099,56 ($\pm 26174,48$)	0,98 ($\pm 0,01$)	2,19 ($\pm 0,07$)	9,95 ($\pm 4,19$)	1,32 ($\pm 0,09$)
LU-PO2	SY	128469,40 ($\pm 29047,70$)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,15 ($\pm 0,08$)	6,87 ($\pm 1,12$)	1,35 ($\pm 0,08$)
	PI	140383,55 ($\pm 31099,98$)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,21 ($\pm 0,11$)	7,08 ($\pm 1,2$)	1,30 ($\pm 0,11$)
LU-PIDP	SY	146614,03 ($\pm 27396,72$)	0,98 ($\pm 0,01$)	2,14 ($\pm 0,05$)	10,40 ($\pm 3,43$)	1,30 ($\pm 0,08$)
	PI	163297,48 ($\pm 34293,29$)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,22 ($\pm 0,12$)	10,90 ($\pm 3,51$)	1,24 ($\pm 0,10$)

Não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes nos valores médios nas colônias vivas (SY) e mortas/danificadas (PI) para o Lava Ultimate para os seguintes parâmetros: biovolume ($p=0,207$ e $p=0,402$, respectivamente), porosidade ($p=0,1224$ e $p=0,088$, respectivamente) e espessura média do biofilme ($p=0,073$ e $p=0,090$, respectivamente). Isto posto, as colônias vivas e mortas/danificadas nos biofilmes nos grupos com filmes foram semelhantes às do grupo controle em relação ao volume da biomassa e volume de vazios dentro dos biofilmes e espessura média.

No que se refere aos parâmetros da dimensão fractal e rugosidade de biofilme, especificamente em relação às colônias mortas/danificadas (PI), não foram observadas diferenças estatisticamente significantes entre os grupos estudados ($p=0,225$ e $p=0,209$, respectivamente). Logo, os biofilmes dos grupos com filmes finos mantiveram sua rugosidade superficial e os limites irregulares de suas colônias mortas/danificadas (PI) foram semelhantes à do grupo controle.

Já para as colônias vivas, no que se diz respeito a DF e R os valores médios dos grupos com filmes foram estatisticamente inferiores e superiores quando comparados ao grupo controle, respectivamente ($p=0,004$ e $p=0,001$). Desta forma, os biofilmes dos grupos experimentais demonstraram os limites das colônias vivas menos irregulares, em comparação com o grupo controle, observado no Gráfico 5.22 e Gráfico 5.23.

Gráfico 5.22 - Valores médios e desvios padrão de dimensão fractal de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Gráfico 5.23 - Valores médios e desvios padrão de rugosidade do biofilme de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Com relação aos parâmetros texturais de entropia estrutural (EE), energia (E) e homogeneidade (H) do material Lava Ultimate estão apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros de estrutura de entropia estrutural (EE), energia (E) e homogeneidade (H) para os grupos do material Lava Ultimate. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle

Lava Ultimate				
Grupos	Cor	EE	E	H
LU-CTL	SY	1,44 ($\pm 0,26$)	0,73 ($\pm 0,05$)	0,89 ($\pm 0,02$)
	PI	1,38 ($\pm 0,20$)	0,72 ($\pm 0,04$)	0,89 ($\pm 0,02$)
LU-PAr	SY	1,04 ($\pm 0,32$)	0,81 ($\pm 0,06$)	0,92 ($\pm 0,03$)
	PI	1,19 ($\pm 0,38$)	0,76 ($\pm 0,08$)	0,91 ($\pm 0,03$)
LU-PO2	SY	1,24 ($\pm 0,25$)	0,78 ($\pm 0,03$)	0,91 ($\pm 0,05$)
	PI	1,42 ($\pm 0,29$)	0,72 ($\pm 0,05$)	0,89 ($\pm 0,02$)
LU-PIDP	SY	1,10 ($\pm 0,17$)	0,80 ($\pm 0,03$)	0,92 ($\pm 0,01$)
	PI	1,36 ($\pm 0,25$)	0,72 ($\pm 0,05$)	0,89 ($\pm 0,02$)

Com relação à entropia estrutural (Gráfico 5.24) energia (Gráfico 5.25) e homogeneidade (Gráfico 5.26) foram observadas diferenças estatisticamente significantes entre as colônias vivas (SY) nos biofilmes ($p=0,012$, $p=0,008$ e $p=0,004$, respectivamente). Houve uma diminuição nos valores médios de EE e um aumento nos valores de E, para os grupos PAr e PIDP. Além disso, todos os grupos com filmes apresentaram valores estatisticamente maiores de H em relação ao grupo controle, também em relação às colônias vivas.

Desta maneira, os biofilmes dos grupos PAr e PIDP tiveram colônias vivas que apresentaram estruturas menos heterogêneas e com menos padrões repetidos quando comparados ao grupo controle. Todos os grupos com filmes mostraram biofilmes mais homogêneos do que do grupo controle.

Não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes nas colônias mortas/danificadas (PI) para os parâmetros de entropia estrutural, energia e homogeneidade ($p=0,339$, $p=0,378$ e $p=0,324$, respectivamente).

Gráfico 5.24 - Valores médios e desvios padrão de entropia estrutural de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Gráfico 5.25 - Valores médios e desvios padrão de energia de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Gráfico 5.26 - Valores médios e desvios padrão de homogeneidade de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Lava Ultimate. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

A Figura 5.8 mostra imagens em três dimensões representativas dos biofilmes formados nos grupos do material Lava Ultimate. As imagens demonstram que as colônias vivas nos biofilmes dos grupos com filmes estão mais irregulares ao longo do eixo z, indicando biofilmes com espessuras mais desiguais quando comparados ao biofilme do controle.

No entanto, as imagens dos grupos com filmes, principalmente PAr e PIDP, evidenciam colônias vivas dispostas de forma menos heterogênea e com menos padrões repetidos, quando comparadas ao grupo controle.

Figura 5.8 - Reconstruções em 3-D representativas dos biofilmes de *S. mutans* cultivados em todos os grupos para o Lava Ultimate (unidade = 23,9 μm).

5.9.3 Enamic

Os resultados obtidos para os parâmetros volumétricos de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), espessura do biofilme (EB) e rugosidade (R) do biofilme para os grupos do material Enamic estão apresentados na Tabela 5.11. As células grifadas significam que houve diferença estatisticamente significativa entre o grupo com filme e o grupo controle, para cada canal (SY/PI) analisado separadamente.

Tabela 5.11 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros volumétricos de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), espessura do biofilme (EB) e rugosidade (R) para todos os grupos do material Enamic. Os valores grifados apresentaram resultados estatisticamente significantes, quando comparados ao grupo controle

Grupos	Cor	Enamic				
		BV (μm^3)	P	DF	EB	R
EN-CTL	SY	115619 (± 30173)	0,98 ($\pm 0,01$)	2,13 ($\pm 0,09$)	6,98 ($\pm 2,09$)	1,38 ($\pm 0,11$)
	PI	111548 (± 29675)	0,98 ($\pm 0,01$)	2,13 ($\pm 0,11$)	6,77 ($\pm 2,21$)	1,39 ($\pm 0,14$)
EN-PAr	SY	128332 (± 16256)	0,98 ($\pm 0,001$)	2,13 ($\pm 0,06$)	7,58 ($\pm 1,73$)	1,39 ($\pm 0,05$)
	PI	129372 (± 15115)	0,98 ($\pm 0,001$)	2,16 ($\pm 0,07$)	7,59 ($\pm 1,70$)	1,37 ($\pm 0,05$)
EN-PO2	SY	145071 (± 43190)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,20 ($\pm 0,10$)	7,83 ($\pm 2,75$)	1,29 ($\pm 0,17$)
	PI	143592 (± 40733)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,23 ($\pm 0,10$)	7,72 ($\pm 5,56$)	1,28 ($\pm 0,07$)
EN-PIDP	SY	127993 (± 27723)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,18 ($\pm 0,06$)	6,28 ($\pm 1,31$)	1,35 ($\pm 0,07$)
	PI	130440 (± 31319)	0,97 ($\pm 0,01$)	2,19 ($\pm 0,08$)	6,23 ($\pm 1,30$)	1,34 ($\pm 0,09$)

Foram observadas diferenças estatisticamente significantes nos valores médios de todos os grupos revestidos por filmes para as colônias mortas/danificadas (PI) para o parâmetro de porosidade ($p=0,023$) (Gráfico 5.27). Os valores médios de porosidade encontrados no grupo PIDP foram estatisticamente inferiores aos dos grupos controle e PAr e semelhantes à média do grupo PO2. Desta forma, para o grupo PIDP houve menos espaços vazios presentes na estrutura do biofilme quando comparado aos grupos PAr e controle.

Gráfico 5.27 - Valores médios e desvios padrão de porosidade de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para os grupos do material Enamic. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

Não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes nos valores médios de porosidade ($p=0,030$) com relação às colônias vivas e para também para os seguintes parâmetros, considerando ambos os tipos de colônias: biovolume ($p=0,266$; $p=0,195$), dimensão fractal ($p=0,120$; $p=0,165$), espessura média de biofilme ($p=0,393$; $p=0,355$) e rugosidade do biofilme ($p=0,225$; $p=0,199$)

Não houve diferença estatisticamente significativa nos canais de células vivas (SY) e células mortas/danificadas (PI) para qualquer dos parâmetros entropia estrutural ($p=0,078$; $p=0,058$, respectivamente), energia ($p=0,085$; $p=0,050$, respectivamente) e homogeneidade ($p=0,098$; $p=0,068$, respectivamente (Tabela 5.12)).

Tabela 5.12 - Médias e desvios padrão dos valores dos parâmetros de estrutura de entropia estrutural (EE), energia (E) e homogeneidade (H) para os grupos do material Enamic

Enamic				
Grupos	Cor	EE	E	H
EN-CTL	SY	1,16 ($\pm 0,33$)	0,78 ($\pm 0,07$)	0,91 ($\pm 0,03$)
	PI	1,05 ($\pm 0,32$)	0,80 ($\pm 0,07$)	0,92 ($\pm 0,03$)
EN-PAr	SY	1,02 ($\pm 0,21$)	0,81 ($\pm 0,05$)	0,92 ($\pm 0,02$)
	PI	1,06 ($\pm 0,18$)	0,79 ($\pm 0,04$)	0,92 ($\pm 0,02$)
EN-PO2	SY	1,34 ($\pm 0,67$)	0,74 ($\pm 0,14$)	0,89 ($\pm 0,06$)
	PI	1,33 ($\pm 0,61$)	0,73 ($\pm 0,13$)	0,89 ($\pm 0,06$)
EN-PIDP	SY	1,52 ($\pm 0,30$)	0,70 ($\pm 0,06$)	0,88 ($\pm 0,03$)
	PI	1,50 ($\pm 0,35$)	0,69 ($\pm 0,07$)	0,88 ($\pm 0,03$)

A Figura 5.9 mostra imagens em três dimensões representativas dos biofilmes formados nos grupos do material Enamic. Nas imagens 3-D, observou-se que a presença dos filmes, para ambos os tipos de colônias, não modificou o volume e a espessura média dos biofilmes, a irregularidade dos limites das colônias e a variação da espessura quando comparados ao grupo controle. Os biofilmes também foram semelhantes em termos de homogeneidade e padrões repetidos. Entretanto, foram observados menos espaços vazios para as colônias mortas/danificadas para todos os grupos com filme em comparação ao grupo controle.

Figura 5.9 - Reconstruções em 3-D representativas dos biofilmes de *S. mutans* cultivados em todos os grupos para o Enamic (unidade = 23,9 μm)

5.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.10.1 Resistência à flexão biaxial

As médias e desvios padrão da resistência à flexão biaxial estão apresentados no Gráfico 5.28. Não houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos com e sem filme, para todos os materiais. Os valores médios de resistência à flexão foram: 81 MPa para a porcelana ($p= 0,854$), 197 MPa Lava Ultimate ($p= 0,319$) e 164 MPa Enamic ($p= 0,512$).

Gráfico 5.28 - Resistência à flexão biaxial de todos os materiais estudados e dos grupos experimentais. Para cada material foi realizado uma análise estatística específica em que letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes ($p>0,05$)

5.10.2 Fadiga acelerada progressiva (*step-stress*)

5.10.2.1 Porcelana

Os valores do parâmetro beta (β), relacionado a estatística de Weibull e que descreve a alteração na taxa de falhas ao longo do tempo, estão descritos na Tabela 5.13. As referências utilizadas para o (β) foram descritas previamente na seção de materiais e métodos.

Tabela 5.13 - Valores de probabilidade de Weibull (β) e intervalos de confiança (95%) para cada grupo experimental em porcelana

Porcelana		
Grupos	Beta (β)	Intervalo de confiança
CTL	0,26	0,17 - 0,40
PAr	0,22	0,13 - 0,36
PO2	0,29	0,16 - 0,53
PIDP	0,46	0,27 - 0,78

Não houve diferença estatisticamente significativa nos valores de probabilidade de Weibull (β) para os grupos com filmes comparados ao grupo CTL. Evidenciou-se que a fadiga não influenciou na sobrevivência da porcelana, que independentemente do grupo analisado as falhas foram ocasionadas por falha grosseiras do material ($\beta < 1$).

Com auxílio do software ALTA PRO, foram produzidos gráficos de probabilidade de Weibull para a tensão de 30 MPa com os valores de probabilidade de fratura em função do número de ciclos com intervalo de confiança de 95% (bilateral) para o substrato porcelana (Gráfico 5.29). Para melhor visualização dos intervalos de confiança, foram produzidos gráficos separados (Gráfico 5.30, Gráfico 5.31, Gráfico 5.32, Gráfico 5.33) para cada condição experimental deste material.

Gráfico 5.29 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura de todos os grupos, para o substrato porcelana. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas da mesma cor que os corpos de prova de cada grupo

Gráfico 5.30 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo PC-CTL. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Gráfico 5.31 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo PC-PAR. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Gráfico 5.32 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo PC-PO2. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Gráfico 5.33 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo PC-PIDP. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Com relação à probabilidade de falha para a tensão de 30 MPa, para missões de 50.000, 500.000 e 1.000.000 de ciclos (Tabela 5.14), observou-se que todos os grupos com filmes foram estatisticamente semelhantes ao grupo controle, para todas as missões, evidenciado pela sobreposição dos limites inferiores e superiores (intervalos de confiança). Para as missões de 500.000 e 1.000.000 ciclos, observou-se que o grupo PAr apresentou menor probabilidade de falha que grupo PIDP.

Tabela 5.14 - Valores de probabilidade de falha (%) e o intervalo de confiança (95%, bilateral), para uma missão de 50.000, 500.000 e 1.000.000 ciclos para uma tensão de 30 MPa, em cada grupo experimental da porcelana

Missão (Ciclos)	Grupos	Probabilidade de falha (%)	Intervalo de confiança (%)
50.000	CTL	78,6	64,4 – 90,0
	PAr	66,4	51,2 – 81,0
	PO2	65,0	50,0 – 80,0
	PIDP	87,6	75,0 – 95,6
500.000	CTL	94,2	82,6 – 99,0
	PAr	83,8	67,8 – 94,6
	PO2	87,6	71,7 – 96,9
	PIDP	99,7	95,1 – 99,9
1.000.000	CTL	96,7	86,5 – 99,7
	PAr	88,0	71,9 – 97,1
	PO2	92,3	76,1 – 99,0
	PIDP	99,9	97,3 – 100

5.10.2.2 Lava Ultimate

Conforme os resultados na Tabela 5.15 não houve diferença estatisticamente significativa entre os valores de β para os grupos experimentais. No entanto, para o grupo PO2 temos um valor de β igual a 1 que sugere que a taxa de falha para esse grupo não varia com o tempo, e é associado a falhas de natureza aleatória. Com relação aos grupos CTL, PAr e PIDP, os valores foram acima de 1, indicando que a taxa de falha aumentou com o tempo e, portanto, está relacionada ao acúmulo de danos oriundos do teste.

Tabela 5.15 – Valores de Beta e intervalos de confiança (95%) obtidos do cálculo da probabilidade de Weibull para cada grupo experimental

Lava Ultimate		
Grupos	Beta (β)	Intervalo de confiança
CTL	1,37	0,62 - 3,04
Par	1,54	0,92 - 2,58
PO2	1,00	0,63 - 1,58
PIDP	1,37	0,72 - 2,61

Com auxílio do software ALTA PRO, foram produzidos gráficos de probabilidade de Weibull para a tensão de 30 MPa com a probabilidade de fratura em função do número de ciclos com intervalo de confiança de 95% (bilateral) para o substrato LU (Gráfico 5.34). Para melhor visualização dos intervalos de confiança,

foram produzidos gráficos separados para cada condição experimental do material LU (Gráfico 5.35, Gráfico 5.36, Gráfico 5.37, Gráfico 5.38).

Gráfico 5.34 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até fratura de todos os grupos para o substrato Lava Ultimate. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas da mesma cor que os corpos de prova de cada grupo

Gráfico 5.35 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo LU-CTL. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Gráfico 5.36 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo LU-PAR. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Gráfico 5.37 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo LU-PO2. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Gráfico 5.38 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo LU-PIDP. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Com relação à probabilidade de falha para a tensão de 30 MPa, para missões de 50.000, 500.000 e 1.000.000 de ciclos (Tabela 5.16), observou-se que todos os grupos com filmes foram estatisticamente semelhantes ao grupo controle para todas as missões, evidenciado pela sobreposição dos limites inferiores e superiores.

Todavia, há uma tendência numérica de redução da probabilidade de falha para alguns grupos revestidos por filme se considerarmos as diferenças estatísticas quando a média de um grupo estiver fora do intervalo de confiança de outro grupo. Neste sentido, o grupo PO₂ apresentaram menor probabilidade de fratura para 500000 e 1000000 de ciclos se comparados aos respectivos grupos controle.

Tabela 5.16 - Valores de probabilidade de falha (%) e o intervalo de confiança (95%, bilateral), para uma missão de 50.000, 500.000 e 1.000.000 ciclos para uma tensão de 30 MPa, em cada grupo experimental para o Lava Ultimate

Missão (Ciclos)	Grupos	Probabilidade de falha (%)	Intervalo de confiança (%)
50.000	CTL	0,30	0,02 – 3,92
	PAr	0,03	0,002 – 0,49
	PO2	0,02	0,001 - 0,34
	PIDP	0,11	0,01 – 1,20
500.000	CTL	6,90	2,1 – 21,05
	PAr	1,10	0,21 – 6,38
	PO2	0,20	0,02 – 2,31
	PIDP	2,60	0,51 – 12,10
1.000.000	CTL	16,93	3,95 – 57,35
	PAr	3,39	0,61 – 17,62
	PO2	0,43	0,04 – 4,44
	PIDP	6,73	1,08 – 35,97

5.10.2.3 Enamic

Não houve diferença estatisticamente significativa entre os valores de β para os grupos experimentais do Enamic (Tabela 5.17). No entanto, para os grupos EN-CTL e EN-PO2 os valores de β foram 0,69 e 0,56, respectivamente, que indicam taxa de falhas que diminuem com o tempo, sugestivas de falhas precoces ou causadas por falhas grosseiras no material. O grupo EN-Par apresentou valor de β de 1,07 que sugere que as falhas não variam com o tempo e estão associadas a falhas de natureza aleatória. O grupo PIDP apresentou valor de 1,41 indicando que a taxa de falha aumentou com o tempo e, portanto, está relacionada ao acúmulo de danos oriundos do teste.

Tabela 5.17 - Valores de Beta e intervalos de confiança (95%) obtidos do cálculo da probabilidade de Weibull para cada grupo experimental

Enamic		
Grupos	Beta (β)	Intervalo de confiança
CTL	0,69	0,35 - 1,36
PAr	1,07	0,64 - 1,78
PO2	0,56	0,31 - 0,99
PIDP	1,41	0,64 - 3,10

Com auxílio do software ALTA PRO, foram produzidos gráficos de probabilidade de Weibull para a tensão de 30 MPa com os valores de probabilidade de fratura em função do número de ciclos com intervalo de confiança de 95% (bilateral) para o substrato Enamic (Gráfico 5.39). Para melhor visualização dos intervalos de confiança, foram produzidos gráficos separados (Gráfico 5.40, Gráfico 5.41, Gráfico 5.42, Gráfico 5.43) para cada condição experimental deste material.

Gráfico 5.39 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até fratura de todos os grupos, para o substrato Enamic. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas da mesma cor que os corpos de prova de cada grupo

Gráfico 5.40 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo EN-CTL. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Gráfico 5.41 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo EN-PAR. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Gráfico 5.42 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo EN-PO2. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Gráfico 5.43 - Probabilidade de Weibull para os ciclos até a fratura, para grupo EN-PIDP. Intervalos de confiança de 95% são exibidos em linhas vermelhas

Por fim, a probabilidade de falha do material Enamic, em %, para as missões estabelecidas, está exposta na Tabela 5.18. Foi utilizado um intervalo de confiança de 95% (bilateral) e uma tensão de 30 MPa.

Com relação à probabilidade de falha para a tensão de 30 MPa, para missões de 50.000, 500.000 e 1.000.000 de ciclos, observou-se que todos os grupos com filmes foram estatisticamente semelhantes ao grupo controle para todas as missões, evidenciado pela sobreposição dos limites inferiores e superiores.

Todavia, há uma tendência numérica de redução da probabilidade de falha para alguns grupos revestidos por filme se considerarmos as diferenças estatísticas quando a média de um grupo estiver fora do intervalo de confiança de outro grupo. Neste sentido, o grupo PIDP apresentou menor probabilidade de fratura para 50.000 ciclos se comparado ao controle. O grupo PO2 em missões de 500.000 e 1.000.000 de ciclos apresentou menor probabilidade de falha se comparado ao grupo CTL e PAr.

Tabela 5.18 - Valores de probabilidade de falha (%) e o intervalo de confiança (95%, bilateral), para uma missão de 50.000, 500.000 e 1.000.000 ciclos para uma tensão de 30 MPa, em cada grupo experimental para o Enamic

Missão (Ciclos)	Grupos	Probabilidade de falha (%)	Intervalo de confiança (%)
50.000	CTL	0,47	0,08 - 2,74
	PAr	0,74	0,12 - 4,41
	PO2	0,28	0,03 - 1,2
	PIDP	0,05	0,002 - 1,13
500.000	CTL	2,32	0,46 - 11,19
	PAr	8,38	2,61 - 25,12
	PO2	1,02	0,20 - 5,00
	PIDP	1,41	0,26 - 7,47
1.000.000	CTL	3,73	0,68 - 18,96
	PAr	16,79	5,25 - 46,55
	PO2	1,51	0,32 - 6,92
	PIDP	3,72	0,57 - 22,05

6 DISCUSSÃO

O presente estudo teve como objetivo investigar o efeito da presença de filmes finos compostos por hexametildisiloxano (HMDSO) e diferentes gases depositados por meio distintas técnicas a plasma, nas propriedades de superfície, ópticas, microbiológicas e mecânicas de materiais restauradores indiretos. A hipótese nula proposta de que as propriedades físicas e características da superfície dos materiais restauradores não são afetadas após a deposição dos filmes finos foi rejeitada devido a presença de alterações observadas nas propriedades analisadas.

A compreensão das propriedades de superfície como a rugosidade, molhabilidade, energia de superfície e a composição química da superfície é fundamental para a escolha do material restaurador indireto.

Para comparar a rugosidade superficial de todos os materiais com e sem filmes foi utilizado o parâmetro Ra, que corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade à linha média, dentro do comprimento de medição. A presença do filme fino do grupo PAr diminuiu a rugosidade média da superfície da porcelana, quando comparada a Ra do seu grupo controle, possivelmente pelo preenchimento dos poros e irregularidades da superfície do substrato pelo filme. Resultado semelhante foi descrito no estudo de Vendemiatti et al (30) quando filmes poliméricos revestiam o substrato de poliamida. No caso do grupo EN-PIDP, a associação do bombardeamento de íons ao processo de deposição provavelmente provocou um aumento dos defeitos na superfície dos espécimes do Enamic devido à maior energia fornecida ao sistema durante o processo híbrido de deposição, causando um aumento de Ra. Este resultado é corroborado pelos achados de Rangel et al. (203) que apresentaram maior rugosidade (Ra) nos filmes depositados pela implantação iônica em praticamente todas as composições dos filmes testados.

Embora alterações pontuais da rugosidade da superfície tenham sido observadas, todos os valores médios foram mantidos abaixo de 0,2 μm , o que demonstra ser um resultado promissor, já que diversos trabalhos apontam o aumento da rugosidade um facilitador para a adesão e retenção microbiana e consequentemente a ocorrência de infecções (85, 152, 233, 234). Uma das limitações do presente estudo refere-se ao polimento das superfícies obtidas com auxílio da

politriz que conduz a menos riscos realizados de uma forma mais controlada em comparação com a realidade observada na prática odontológica. Portanto, os resultados da rugosidade podem diferir daqueles encontrados em estudos que utilizam sistemas de polimento utilizados na clínica.

A espessura dos filmes variou de acordo com a técnica de deposição de plasma. Os filmes depositados por PECVD (PO₂ e PAr) apresentaram valores médios de espessura quase 10 vezes superiores aos do filme depositado por IIDIP (PIDP). Os presentes resultados indicam que uma compactação do filme ocorreu durante o processo híbrido de IIDIP seguido do tratamento com argônio, que também contribuiu para reduzir ainda mais a espessura do filme devido ao fenômeno de ablação iônica (37). Um estudo de Rangel et al. (203) demonstrou que a utilização das duas técnicas de deposição de filmes finos, PECVD e IIDIP, resulta em filmes com diferentes espessuras que variaram entre 40 nm a 160 nm. Espessuras maiores foram detectadas para a técnica PECVD, na grande maioria das composições dos filmes, em comparação aos filmes desenvolvidos pela IIDIP.

De acordo com a literatura, superfícies são consideradas hidrofílicas (maior afinidade pela água) quando o valor do ângulo de contato é menor que 90 graus ($0^\circ < \theta < 90^\circ$); em contrapartida, superfícies com ângulo de contato com valores maiores que 90 graus são considerados hidrofóbicas ($90^\circ < \theta < 120^\circ$), superfícies que possuem menos afinidade pela água (235-237).

Estudos anteriores indicam que filmes finos depositados por PECVD em atmosferas de HMDSO, O₂ e/ou Ar, são caracteristicamente hidrofóbicos, podendo ter um caráter do tipo organosilicone ou similar à sílica dependendo das condições de deposição (30, 41, 238).

Todos os materiais restauradores indiretos sem tratamento (grupos CTL) apresentaram uma superfície hidrofílica com ângulos de contato variando de 30° a 60°. Com a presença dos filmes finos depositados por PECVD (grupos PAr e PO₂), a molhabilidade dos substratos foi alterada de um caráter hidrofílico (30 a 60°) para um caráter hidrofóbico (PAr, $\theta=90^\circ$ e PO₂, $\theta=80^\circ$). A natureza hidrofóbica dos filmes PAr é similar à de compostos de organosilicone (30). Comparativamente, os filmes com O₂ em sua composição (grupo PO₂) demonstram natureza mais hidrofílica ($\theta=80^\circ$) similar a uma estrutura de sílica (187).

Os materiais que receberam os filmes depositados por IIDIP (grupo PIDP) demonstraram um ligeiro aumento no valor dos ângulos de contato ($\theta=60^\circ$) mantendo

seu comportamento hidrofílico semelhante ao de compostos de oxycarbeto de silício. Um estudo de Wan et al. revelou resultados similares ao investigar a natureza química e molhabilidade de filmes finos de carbono tipo diamante (DLC) dopados de silício depositados por meio da IIDIP que possuíam característica de um oxycarbeto de silício e um caráter hidrofílico (239). Relatos na literatura demonstram superfícies hidrofílicas quando a técnica IIDIP é utilizada para a deposição de um filme associado ou não a um tratamento pós-deposição, muito semelhante ao utilizado nesse estudo (179, 203, 204).

Portanto, foi possível demonstrar que a natureza termodinâmica da superfície pode ser alterada por meio de diferentes metodologias de deposição. Os filmes finos depositados a plasma podem ser adaptados de acordo com necessidades específicas, alterando técnicas de deposição, proporções de gás/vapor, fontes de energia e tempo de deposição (31, 33).

Conforme esperado, houve uma relação inversamente proporcional dos resultados de molhabilidade com os de energia de superfície. O aumento do ângulo de contato dos materiais revestidos por filmes foi acompanhado por uma diminuição na energia de superfície. Evidenciou-se, deste modo, que grupos com maior hidrofobia (PAr e PO₂) apresentaram menores valores de energia de superfície. A redução da energia de superfície foi menor para grupo PIDP. A respeito das componentes dispersiva e polar, foi possível observar que a componente dispersiva foi preponderante para todos os grupos, logo esses filmes podem apresentar maior afinidade para líquidos apolares.

As micrografias eletrônicas de varredura apresentadas mostraram diferenças morfológicas de acordo com o substrato, composição do plasma e técnica de deposição dos filmes finos. Nos grupos controle foram observadas irregularidades nos compósitos provavelmente oriundas do polimento e poros na superfície da porcelana que foram cobertos ou suavizados pela presença dos diferentes filmes. É possível afirmar que os filmes finos recobriram toda a superfície dos materiais restauradores sem quaisquer sinais de descontinuidades ou riscos, indicando adesão aos diferentes substratos.

A presença de estruturas granulares, principalmente nos filmes dos grupos PAr e PO₂, pode estar relacionada à fragmentação da molécula de HMDSO decorrente da reação de polimerização a plasma como relatado em outros trabalhos na literatura (196, 202). A quantidade e o tamanho dos grânulos variaram para cada tipo de filme.

Os filmes formados pela técnica de PECVD com a mistura de HMDSO/O₂ demonstraram maiores dimensões e aglomerados das estruturas granulares, quando comparados à mistura HMDSO/Ar, resultado muito similar ao visto no estudo de Ricci et al. (202) que estudaram as composições moleculares, através dos espectros de FTIR, de filmes de diluições de HMDSO/O₂, associados ou não ao argônio ou nitrogênio, e concluíram que a formação, o tamanho e composição de partículas granulares são frutos da presença de oxigênio na mistura durante a reação do plasma e à medida que argônio ou nitrogênio são admitidos na reação existe uma redução da presença dessas estruturas. Desta forma, podemos concluir que o aumento das dimensões das partículas no grupo PO2 deveu-se ao efeito do oxigênio na ativação química da molécula precursora de HMDSO (30, 202). No caso dos filmes do grupo PAr, a presença de argônio, que é um componente que reduz a reação de polimerização durante a fase de plasma (200), e também a incorporação dessas estruturas agrupadas nos filmes, causou uma diminuição na quantidade e tamanho desses grânulos para todos os tipos de substrato.

As diferenças morfológicas dos filmes PIDP, para todos os substratos, quando comparados aos filmes finos dos grupos PAr e PO2, deve-se provavelmente a diferença na cinética de deposição de filmes (240).

Os resultados obtidos por MEV foram complementados pela microscopia de força atômica (MFA) para visualização da morfologia e topografia dos substratos com e sem filmes. Os resultados obtidos pela MFA foram concordantes com as micrografias, destacando a presença mais evidente dos grânulos para o PO2, mas também evidenciado no grupo PAr. O tamanho dos grânulos foi verificado nas imagens (5 x 5 µm), variando entre 50 a 500 nm de diâmetro como demonstrado também no estudo de Turri et al. (204). Neste trabalho, os autores sugerem que a presença desses grânulos pode influenciar a rugosidade superficial, não observado no presente estudo.

As alterações na molhabilidade, energia de superfície, rugosidade e na morfologia são clinicamente interessantes, pois estas propriedades podem ter influência direta na adesão bacteriana, na formação de biofilmes e na sobrevivência da restauração (20, 152, 233).

Outro aspecto de destaque quando se estuda material estético são as propriedades ópticas. A manutenção da cor durante o período funcional da

restauração e tão importantes quanto as propriedades mecânicas e superficiais do material (241, 242).

Para avaliar as propriedades de cor neste estudo, foram avaliados dois critérios, o índice de translucidez conhecido como razão de contraste e diferença de cor (ΔE), utilizando-se como referência os substratos sem filme. A hipótese proposta do presente trabalho de que a diferença de cor (ΔE) e razão de contraste dos materiais restauradores não sofrem alterações após a deposição dos filmes finos foi rejeitada.

Conforme observado nos resultados para os parâmetros de cor, não houve alterações na razão de contraste para a porcelana e o Enamic, revestidos com os três tipos de filmes finos, quando comparados aos seus grupos controle. Por outro lado, houve uma redução na RC para o grupo LU-PIDP, com diminuição de sua translucidez, o que poderia estar relacionado ao desajuste do índice de refração entre o filme e o substrato, embora os filmes finos poliméricos derivados do HMDSO sejam transparentes nos espectros visíveis (243).

Quanto ao ΔE , há divergências na literatura em relação ao limiar para valor ΔE aceitável para os materiais restauradores estéticos (244). Alguns trabalhos estabelecem limiares de ΔE de 3,7 (245), 2,72 (246), 3,3 (247) e 4,2 (248). Neste trabalho, determinamos como um valor de referência o valor adotado por Vichi et al. (247), que considerou valores de ΔE imperceptíveis e clinicamente aceitáveis abaixo de 3,3, portanto, todos os grupos no presente estudo mantiveram valores de ΔE abaixo do valor aceitável indicando que as diferenças de cor quando os substratos são revestidos com os filmes finos são imperceptíveis.

Os espectros infravermelhos para o PAr apresentaram os principais modos de vibração da molécula do monômero (HMDSO), demonstrando a preservação de fragmentos de organosilicone na estrutura do filme (31). A retenção de silício nos filmes é evidenciada por absorções em torno de 1020 cm^{-1} ($\nu\text{ Si-O}$) (190, 198) e na região de $700\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ como relatado anteriormente (30, 190, 198). Os picos vibracionais do grupo PAr em 2960 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , $800\text{-}795\text{ cm}^{-1}$ foram mais proeminentes do que no grupo PO2, confirmando um caráter mais orgânico do primeiro filme. Com a presença de oxigênio na mistura (PO2), observa-se uma diminuição das vibrações nas bandas de CH_3 , juntamente com a presença de uma nova e ampla banda de absorção em $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, sugerindo a presença de ligações Si-OH, uma vez que este pico é atribuído ao alongamento de OH (187, 202). O grupo PIDP mostrou uma menor quantidade de bandas, principalmente devido a

sua espessura reduzida (70 nm) em comparação aos outros filmes. No entanto, dois picos foram observados quando amplificados, associados a presença de grupos Si-O-Si ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) e u C-H ($\sim 2900\text{ cm}^{-1}$) (190, 198).

A presença de grupos não polares CH_3 na superfície das amostras preparadas PAr explica a baixa receptividade à água apresentada por essas amostras (caráter hidrofóbico). Possivelmente os grupos metil protegem os grupos de Si-O-Si polares presentes na estrutura organosilicone, produzindo uma blindagem eletrostática que reduz seu efeito sobre as moléculas de água. Este fenômeno não é observado para as amostras preparadas com PO2 (semelhante a sílica) e PIDP (semelhante ao oxicarbeto de silício, SiC_xO_y), uma vez que maiores proporções de grupos metil são abstraídas durante a deposição, explicando assim a maior afinidade dessas duas amostras em relação à água (239, 249). Deste modo, todos os filmes apresentaram diferentes composições química e alteraram a superfície dos substratos.

Além dos resultados de FTIR, as análises de EDS e XPS foram capazes de confirmar as evidências da formação de três filmes diferentes, conforme descrito nos resultados. A utilização de duas técnicas de caracterização para a investigação da composição química foi necessária devido a percepção de que o feixe do EDS estava penetrando além da espessura do filme do grupo PIDP, detectando não só os elementos do filme, mas também do substrato. As comparações entre os espécimes revestidos e não revestidos mostraram o desaparecimento dos principais elementos de cada material, confirmando que os substratos foram completamente cobertos pelos filmes finos.

Ambas as análises químicas (EDS e XPS) revelaram a presença anormal de carbono (C) nos substratos de porcelana não revestidos (PC-CTL), variando suas proporções atômicas entre 18% para o XPS e 50% para EDS. Não há resposta conclusiva para a presença deste componente na porcelana, mas estudos indicam que a presença de C pode ser fruto de uma contaminação do processo de sinterização, das técnicas de polimento antes da análise ou aditivos orgânicos presentes na cerâmica (250, 251). Contudo, de acordo com o estudo de Durand et al. (227), nenhum desses motivos são suficientes para justificar a ocorrência da aparição deste elemento em quantidades de até 50%. Muitos trabalhos não justificam a presença do C na porcelana ou que relatam a composição química da cerâmica com e sem a presença de C (227, 228), subtraindo o valor de C da porcentagem e recalculando os valores dos outros componentes.

Para os grupos revestidos por filmes, as análises de XPS e EDS evidenciaram diferenças químicas entre ambos os filmes depositados por PECVD. Os filmes PAr exibiram um alto teor de carbono (C) (aproximadamente 50%), seguido de silício (Si) (30%) e oxigênio (O) (25%). Estas proporções estão de acordo com estudos anteriores e com a composição do polidimetilsiloxano convencional (200, 252). No entanto, a mistura de HMDSO/O₂ (grupo PO₂) demonstrou uma inversão no conteúdo de C e O (15 e 50%, respectivamente), com uma redução no conteúdo de C e a manutenção do valor de Si (30%). Os resultados do grupo PIDP mostraram um comportamento semelhante, com uma diminuição no conteúdo de C e aumento em O.

Com relação às propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes finos foi possível avaliar a dureza, penetração em testes de riscamento e os coeficientes de atrito para as condições experimentais. A dureza dos filmes foi obtida em profundidades que variaram de 15 a 25% da espessura de cada um dos filmes para minimizar a influência das características do substrato na dureza do filme analisado. Estas interferências começam a se tornar importantes quando a profundidade do ensaio é maior que 25% da espessura total da camada investigada (253).

Os resultados mecânicos e tribológicos corroboram com as outras análises das propriedades de superfície e composição química dos filmes discutidas anteriormente. Para PAr, que possui um caráter mais organosilicone, obteve-se um filme com menor dureza (0,1 a 0,4 GPa), maior profundidade de penetração dos nanoriscos e maior coeficiente de atrito (0,4). Em contraposição, os filmes PO₂ possuem uma maior dureza (2,0 GPa), profundidade de penetração intermediária e um menor coeficiente de atrito (0,1), sugerindo a tendência de um filme mais resistente, assemelhando-se à sílica. Já as medidas de dureza dos filmes PDIP, em razão de sua espessura inferior a 100 nm, foram fortemente influenciadas pela dureza do substrato.

Neste mesmo sentido, outros trabalhos demonstram que a dureza e o coeficiente de atrito são influenciados pelos parâmetros de deposição e, consequentemente, pela composição química, rugosidade e etc (196, 203). Os autores destas investigações demonstraram que a maior presença de O₂ durante a técnica de deposição a plasma (196), bem como a utilização da técnica de IIDIP (203), tendem a aumentar a dureza dos filmes finos. No entanto, foi possível encontrar resultados diferentes na literatura (254), com uma menor dureza em filmes com maior proporção de O₂ (tipo sílica) se comparada a do HMDSO.

Quando os resultados de nanoindentação, EDS e XPS são aliados aos do FTIR, da molhabilidade e das análises de MEV, pode-se inferir que os grupos PO₂ e PIDP têm diferenças estruturais, mesmo que ambos tenham uma estrutura à base de silício, com um conteúdo reduzido de C. Uma estrutura a base de sílica (PO₂) e uma outra similar a um oxycarbeto de silício (PIDP) são propostas para esses grupos, enquanto o filme PAr apresentou uma estrutura típica de organosilicone. Portanto, considerando o mesmo composto organometálico inicial (HMDSO), as diferentes metodologias de deposição de plasma permitiram a criação de estruturas com diferentes composições químicas, densidades, molhabilidade e energia de superfície.

As diferenças encontradas nos filmes implicaram também em alterações estatisticamente significantes em alguns parâmetros dos biofilmes formados. A hipótese de que a presença dos filmes finos não altera o crescimento dos biofilmes nos diferentes materiais restauradores foi rejeitada.

Dentre as técnicas de destaque para estudar a morfologia dos biofilmes estão a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia confocal de varredura a laser (CLSM). Esta última permite a avaliação do biofilme *in situ* e tornou-se mais conveniente para adquirir e quantificar imagens de estruturas de biofilme sem a sua destruição (255). Aliado a CLSM, *softwares* de quantificação do biofilme foram desenvolvidos para facilitar a avaliação da heterogeneidade, tamanho e morfologia dos biofilmes usando parâmetros estruturais e volumétricos em duas e três dimensões (166, 168, 256). No presente estudo, utilizou-se um *software* denominado ISA 3D com a análise de parâmetros em três dimensões, de acordo com a metodologia descrita anteriormente (165).

A literatura relata que os biofilmes bacterianos são formados por comunidades de bactérias que são envoltas em uma matriz autoproduzida de substâncias poliméricas extracelulares (257), heterogêneos e altamente estratificados tipicamente compostos por uma camada basal coesa e uma camada superior relativamente frágil (258-260). A estrutura dos biofilmes apresenta no seu interior a distribuição de biomassa ou materiais carbonáceos associados a células (incluindo todas as células viáveis e não viáveis e suas substâncias poliméricas extracelulares) (261).

O propósito desta etapa foi o de compreender o biofilme monoespécie (*S. mutans*) formado sobre os diferentes filmes e substratos, por meio dos parâmetros de biovolume (BV), porosidade (P), dimensão fractal (DF), entropia textural (EE),

espessura média do biofilme (EB), rugosidade do biofilme (R), energia (E) e homogeneidade (H).

Em razão do aspecto inovador dos filmes propostos, com relatos escassos na literatura, preferiu-se o uso do método de única espécie bacteriana, sem a utilização de saliva como meio para formação da película aderida, para evitar a interferência de muitos fatores concorrentes na avaliação dos biofilmes formados. Além disso, estudos *in vitro* para o crescimento de biofilmes possuem diversas limitações que devem ser consideradas, como: o tipo e quantidade das bactérias cultivadas (biofilmes de uma única espécie *versus* multiespécie), as características de cada microrganismo e a forma como se inter-relacionam, o ambiente o qual são cultivadas, por exemplo, bactérias cultivadas na presença ou não da película adquirida (saliva) como na cavidade bucal, além da interação dos microrganismos com o material restaurador (262-264). Deste modo, há que se interpretar os resultados do presente estudo considerando estas limitações.

Estudos apontam grande variação dos parâmetros do biofilme de acordo com o material de substrato. As diferenças podem estar relacionadas a fatores principais como composição química, rugosidade e energia de superfície/hidrofobia (152, 163, 234, 265, 266).

Alguns investigadores encontraram uma correlação positiva entre rugosidade e biovolume e rugosidade e espessura do biofilme, quando as superfícies de colonização apresentam diferenças de rugosidade acima de 0,8 μm (20, 267, 268). Por outro lado, para superfícies que apresentam rugosidade inferior a 0,2 μm não é possível estabelecer esta correlação (269).

Rimondini et al. estudaram a adesão *in vitro* e *in vivo* de diferentes bactérias, a *P. gingivalis*, *S. mutans*, *S. sanguis*, *A. viscosus*, *A. naeslundii*, e notaram que, em geral, *S. mutans* foi a cepa mais aderente, produzindo mais filme condicionante (*slime*) na cerâmica sinterizada (*as-fired*) do que na cerâmica altamente polida e os espécimes de titânio. No entanto, não houve diferença entre os espécimes da zircônia sinterizada e altamente polida com relação a quantidade de bactérias e o tipo de morfologia. Os autores relacionaram esses resultados ao fato da rugosidade média dessas superfícies ter ficado abaixo do limite de 0,2 μm ("*as-fired*" – 0,18 μm ; polida – 0,04 μm).

Este aspecto foi igualmente demonstrado por Buergers et al. (270) que compararam quatro resinas compostas comerciais (Filtek Silorane, Filtek Z250, Tetric

EvoCeram, Quixfil e TPH Spectrum) e uma resina composta à base de silorano de baixa contração com relação à molhabilidade, rugosidade superficial e adesão bacteriana (*S. oralis*, *S. sanguinis*, *S. gordonii* and *S. mutans*). Concluíram que não houve correlação na análise de regressão linear entre rugosidade superficial e quantidade de adesão de bactérias em razão de todos os substratos possuírem Ra variando entre 0,04 e 0,11 μm , portanto abaixo de 0,2 μm .

No presente estudo, a rugosidade média da superfície foi inferior a 0,2 μm para todos os grupos experimentais. Desta maneira, sugere-se que as alterações ocorridas nos biofilmes não foram isoladamente correlacionadas por mudanças desta propriedade de superfície.

Além da rugosidade, a energia livre de superfície de materiais restauradores pode influenciar a formação de biofilme. A grande maioria dos microorganismos encontrados no ambiente oral apresentam alta energia livre e aderem preferencialmente a substratos com alta energia (hidrofílica). Estudos *in vivo* e *in vitro* demonstraram que a menor formação de biofilme em materiais com baixa energia livre de superfície (materiais hidrofóbicos) (152, 234, 271). Neste sentido, às superfícies mais hidrofóbicas, especialmente para os filmes PAr e PO2, podem ser menos favoráveis à formação dos biofilmes na cavidade oral.

Todavia, há que se considerar que bactérias com características hidrofóbicas preferem superfícies com caráter hidrofóbico e os microorganismos com caráter hidrofílico tendem a se aderir mais em superfícies hidrofílicas (272). Sobre essa questão, o estudo de Grivet et al. (273) faz uma análise similar com relação a colonização de bactérias do tipo *Streptococcus* (*S. mitis*, *S. mutans*, *S. oralis* e *S. sanguinis*) sobre ligas metálicas de uso odontológico. As ligas metálicas utilizadas eram todas hidrofóbicas e foram colonizadas preferencialmente pelas bactérias *S. sanguinis*, *S. mutans* e *S. oralis* também hidrofóbicas, ao passo que a *S. Mitis* (mais hidrofílica) apresentou uma menor adesão às superfícies.

Neste sentido, a maior rugosidade dos grupos de porcelana (0,17 micrometros), se comparada a do Enamic e Lava Ultimate, associada a maior hidrofobia dos filmes dos grupos PC-PAr e PC-PO2 podem justificar o aumento no biovolume (BV) do biofilme, para ambos os tipos de colônias (vivas e mortas/danificadas), uma vez que a bactéria utilizada no presente estudo (*S. mutans*) tem uma característica mais hidrofóbica (152, 273-275).

Contrariamente, no estudo de Buergers et al. (270), a hidrofobia também foi investigada como um dos fatores que influenciaram a adesão das bactérias *S. mutans* nas superfícies das resinas. Eles concluíram que o aumento do caráter hidrofóbico das resinas a base de silorano resultou em uma superfície com menor adesão bacteriana.

No presente estudo houve a diminuição da rugosidade média do biofilme (RB) na porcelana para todos os grupos com filmes, em ambos os tipos de colônia e para o substrato Lava Ultimate houve um aumento dos valores médios de RB, para os grupos com filme com relação as colônias vivas. Esse resultado pode estar associado a mudança da composição química das superfícies dos grupos recobertos de filmes quando comparado aos respectivos grupos controle. Com a presença dos filmes, houve um mascaramento de elementos químicos característicos da porcelana (K, Al, Na, Zr, Ca, Mg e Ba), e alteração na proporção dos elementos C, O, Si do Lava Ultimate, após a formação dos filmes, que continham apenas O, C e Si em diferentes proporções. Vários estudos da literatura apontam que as alterações na composição química da superfície podem ser determinantes na alteração do biofilme formado (152, 159, 160, 276).

O parâmetro de porosidade para as colônias mortas/danificadas do grupo EN-PIDP foi significativamente inferior ao grupo EN-CTL, todavia é um parâmetro questionado na literatura para qualificar a heterogeneidade do biofilme na medida em que a interpretação biológica dos resultados resultam do uso do conceito bem conhecido da porosidade de uma matriz rígida para descrever a porosidade de uma matriz de biofilme gelatinosa (277).

A dimensão fractal (DF), um parâmetro que mede a heterogeneidade da distribuição da biomassa no biofilme, foi alterada em colônias vivas de todos os grupos de filmes finos do Lava Ultimate. A diminuição da DF tornou o contorno das colônias vivas destes biofilmes menos irregular, diminuindo a heterogeneidade da biomassa total do biofilme.

As alterações dos parâmetros estruturais entropia estrutural (EE), Energia (E) e Homogeneidade (H) em alguns grupos da Porcelana e Lava Ultimate podem estar associados às mudanças de composição e energia de superfície proporcionados pela presença dos filmes.

Embora os estudos sobre biofilme sejam relativamente explorados na literatura científica odontológica por relacionarem-se a processos cariosos e doenças

periodontais, em razão da particularidade das condições de análises e dos parâmetros propostos para o presente trabalho, tornou-se escasso o contraste com a literatura.

Primeiramente, a maior parte dos estudos da literatura analisa somente parâmetros como biovolume, espessura do biofilme e contagem de unidades formadoras de colônias (UFC) (276, 278-282), desta feita não foi possível encontrar na literatura estudos que apontassem informações a respeito dos biofilmes formados pelas colônias vivas e mortas/danificadas por meio dos parâmetros volumétricos (Porosidade, Dimensão Fractal, e a Rugosidade dos biofilmes), assim como os parâmetros estruturais (Entropia, Energia e Homogeneidade) sobre materiais odontológicos. Seguidamente, deve-se considerar a limitação do presente estudo em produzir um biofilme monoespécie, *in vitro*, sem contato com a saliva, ao passo que a literatura apontam também estudos de biofilmes multiespécies *in vivo* (157, 276, 283).

Desta forma, recomenda-se o aprofundamento dos estudos com biofilmes multiespécies associados a saliva e outros eletrólitos sobre os filmes finos depositados na superfície de materiais restauradores.

Em relação à resistência à fadiga, o presente estudo utilizou o método de fadiga acelerada progressiva (*step-stress*) com o objetivo de testar a hipótese de que a probabilidade de fratura dos materiais restauradores não muda após a deposição dos filmes finos. O *step-stress* é um teste de fadiga relativamente recente na literatura odontológica, com poucos estudos publicados, que apresentam variações nos parâmetros de amplitude da tensão, frequência e número de ciclos utilizados (136, 284).

De acordo com Borba et al. (285), diferentes perfis de *step-stress* podem ser traçados para avaliar a confiabilidade de materiais restauradores. Os autores utilizaram modelos de ensaio distribuídos em proporções de 4:2:1 ou 3:2:1, por meio de três perfis (lento, moderado e severo). Para a carga inicial utilizou-se 30% da carga média para a fratura rápida (140, 286-289). A razão para usar diferentes perfis de carregamento baseia-se na necessidade de distribuir as falhas em diferentes etapas, permitindo melhores resultados para os testes estatísticos de previsibilidade e o estreitamento dos limites de confiança (287).

No presente estudo, determinou-se a carga inicial baseada em testes de flexão biaxial monotônico (fratura rápida) com os diferentes materiais. Em razão da limitação do equipamento de ciclagem mecânica, utilizou-se como carga inicial o peso do pistão

(10 N) equivalente a 16%, 7% e 9% dos valores de fratura rápida da PC, LU e EN, respectivamente.

Wiskott et al. (290) propõem em seu estudo que os testes da fadiga em odontologia devem ser realizados por no mínimo 10^6 ciclos para que a ciclagem realize um efeito de degradação significativo no material. Concordando com esta proposição, Braem et al. (291) também sugerem o uso de 10^6 ciclos, período de tempo que para ele representa cerca de 1 ano de uso clínico, cálculo baseado em 2.700 mastigações por dia, levando em consideração que uma pessoa realiza três refeições por dia, durando em média 15 minutos à uma frequência de 1 Hz. Desta maneira, um ciclo de mastigação é realizado a cada segundo totalizando 60 ciclos por minuto e 900 ciclos por refeição. Em contrapartida, dois estudos de Rosentritt et al. (292, 293) sugerem a utilização de 1.200.000 de ciclos (50 N e 1,6 Hz) que seria equivalente a 5 anos de serviço no ambiente oral. Outro estudo relatou o uso de 500.000 ciclos (20 Hz) e indicou que estes parâmetros equivalem a um período de 10 anos de função na cavidade oral (294).

Como visto nos estudos relatados, não existe um consenso na literatura sobre a determinação de uma relação entre o número de ciclos e o tempo de serviço clínico devido à complexidade da função oral mastigatória. No presente estudo, foi utilizado um total de 10^6 , 500.000 e 250.000 ciclos para os perfis lento, moderado e severo, respectivamente, e uma frequência de aproximadamente 2 Hz.

Através dos resultados de probabilidade de falha de Weibull foi visto que a presença dos filmes não influenciou o comportamento mecânico dos materiais quando submetidos a uma tensão de 30 MPa. Esse valor de tensão foi determinado com base em estudos de elementos finitos que avaliaram a tensão máxima principal desenvolvida em coroas de porcelana e resina composta em dentes posteriores (295, 296). De acordo com Lohbauer et al. (297) para uma taxa de probabilidade de falha máxima de 5%, uma tensão de 33,5 MPa após 4 anos de serviço e 33 MPa, após 12 anos podem ser relacionadas. Outros autores relatam que são encontradas na literatura força máxima de mastigação variando entre 300 a 400 N, e uma média de 220 N para a região de molar. Eles atribuem essas forças a uma área de contato de 7-8 mm² (um dente molar) o qual resulta em uma pressão de mastigação média de 27-31 MPa (298, 299).

Com relação aos resultados para a porcelana, do presente estudo, observa-se que não houve diferença estatisticamente significativa nos valores da probabilidade de

Weibull (β) e probabilidade de falha das missões (50.000, 500.000 e 1.000.000 ciclos), quando comparado os grupos com filme e controle. Evidenciou-se que a fadiga não influenciou na sobrevivência da porcelana, que independentemente do grupo analisado as falhas foram ocasionadas por falha grosseiras do material ($\beta < 1$).

Observou-se que para a missão de 50.000 ciclos, a probabilidade de falha da porcelana (CTL) foi de 75%, resultados que se assemelham com os relatos da literatura (140, 300). Um estudo de Coelho et al. (140) utilizou espécimes em forma de coroas de zircônia (LAVA, 3M/ESPE) e com a presença da porcelana de cobertura (LAVA Veneer, 3M/ESPE) para testar a hipótese de que a simulação da mastigação resulta no lascamento da material de cobertura. Através de testes de fadiga cíclica (*step-stress*) os resultados apontaram que a carga de 200 N/50.000 ciclos conduziu a uma falha de mais de 50% dos espécimes. Além disso, verificaram que todas as fraturas ocorreram na porcelana de cobertura.

Guess et al (300) testou diferentes métodos de fadiga (*step-stress*, 900 N/180.000 ciclos e *stair-case*, 1000 N/1.000.000 ciclos) em coroas monolíticas (IPS e.max CAD, Ivoclar Vivadent) e com uma porcelana de cobertura (IPS e.max ZirCAD/Ceram). Resultados demonstraram que não houve falha de nenhuma das coroas monolíticas (IPS e.max CAD) até a carga de 900N e 180.000 ciclos. Entretanto, um total de 49% das coroas revestidas de porcelana demonstrou o início da formação e propagação de trincas antes do lascamento da porcelana de cobertura acontecer, resistindo a uma carga de 500N antes da falha. O valor de beta foi encontrado (7,0 e intervalo de confiança entre 4,5 a 10,2), resultando em falhas por meio de danos acumulados. A confiabilidade foi calculada para uma missão de 100.000 ciclos e 200N, e valores obtidos foram menor que 0,01 (em um intervalo de confiança de 0,03 – 0,00, bilateral, 90%), enquanto para 200 N e 50.000 ciclos, a confiabilidade foi de 0,95 (0,99 – 0,80, bilateral, 90%). Concluíram que a confiabilidade dessas coroas é limitada e que em uma carga de 200 N mais de 90% dos espécimes falhariam até 100.000 ciclos.

Os resultados obtidos para o LU demonstraram que os valores de β foram iguais ou maiores que 1, indicando que a taxa de falha aumentou com o tempo e, portanto, está relacionada ao acúmulo de danos oriundos do teste e não do material em si.

Com relação à probabilidade de falha foi possível observar uma tendência numérica de diminuição da probabilidade de falha com a presença dos filmes quando

comparados ao grupo controle. A impossibilidade de destacar diferenças estatisticamente significantes pode estar relacionada ao reduzido número de corpos de prova (8 corpos de prova/perfil) e à elevada variabilidade dos dados, resultando em intervalos de confiança muito abrangentes.

A relativamente baixa probabilidade de falha do LU quando submetido as missões de 50.000, 500.000 e 1.000.000 ciclos a uma tensão de 30 MPa são concordante com os resultados obtidos por Shembish et al (143). Neste trabalho os autores realizaram testes *step-stress* em coroas de um compósito indireto (Lava Ultimate, 3M ESPE) e uma cerâmica a base de leucita (IPS Empress CAD). A curva de Weibull foi determinada e a confiabilidade calculada apenas para a cerâmica, pois o compósito não apresentou falha durante o ensaio, para uma missão de 100.000 ciclos a 400 N (0,773 e intervalo de confiança, 90% bilateral, entre 0,867-0,673). Assim, concluíram que o LU pode suportar altas cargas em fadiga sem falha catastrófica, quando comparados a cerâmica testada (143).

Podemos concluir que os resultados do Enamic foram intermediários aos do LU e da PC. A probabilidade de falha para as dadas missões foi estatisticamente semelhante para todos os grupos, contudo, há uma tendência numérica, muito semelhante ao que aconteceu com o material LU, de uma redução da probabilidade de falha para os EN-PO2 e EN-PIDP.

Considerações finais

Considerando os resultados discutidos e os achados da literatura, evidenciou-se que os filmes produzidos apresentam composição e propriedades distintas e foram dependentes da técnica de deposição e dos parâmetros utilizados.

Podemos inferir que a presença dos filmes finos depositados por meio da polimerização a plasma (PECVD) implicou em filmes mais espessos quando comparamos aos obtidos pela IIDIP. Os filmes PAr e PO2 modificaram as superfícies dos materiais principalmente com relação à hidrofobia, morfologia e topografia.

Os filmes PAr por apresentarem uma estrutura polimérica, podem estar mais susceptíveis à degradação hidrolítica pelos componentes da saliva que os outros filmes desenvolvidos, além de apresentarem grande diferença de módulo de elasticidade quando comparados aos materiais restauradores testados, sugerindo que

a interface filme-material poderá também ser danificada pelos esforços mecânicos presentes na dinâmica oral.

A interação com o biofilme formado, embora tenha apresentado significância estatística em alguns critérios, pelas diferenças numéricas serem da mesma ordem de grandeza dos grupos controle, parece-nos clinicamente irrelevantes.

A probabilidade de falha desses materiais quando revestidos pelos filmes não apresentou alteração estatisticamente significativa, possivelmente em razão da grande variabilidade encontrada neste tipo de ensaio e do número reduzido de corpos de prova em cada condição experimental. Todavia, os filmes desenvolvidos por meio da polimerização a plasma (PAr e PO2) apresentaram uma tendência numérica de redução da probabilidade de falha, especialmente quando analisado o material Lava Ultimate.

Desta feita, implicamos que os filmes PO2 parecem os mais indicados para a proteção dos materiais restauradores estudados. Outras estratégias de deposição, como a utilização de diferentes camadas de filmes, como um “add-layer” ou “buffering layer” podem ser testadas para aprimorar a interação do filme com os diferentes substratos. Além disso, outros ensaios devem complementar estas análises para que se possa fazer uma indicação segura desta estratégia para aumentar a durabilidade dos materiais restauradores.

7 CONCLUSÕES

Considerando as limitações do presente estudo, foi possível concluir que:

- Alterações foram observadas nas características e propriedades físicas dos materiais restauradores revestidos pelos filmes finos, como:
 - A espessura dos filmes manteve-se abaixo de 1 μm e a rugosidade média da superfície dos grupos revestidos por filmes conservou-se abaixo de 0,2 μm .
 - A presença dos filmes finos resultou em superfícies tanto com caráter hidrofóbico e baixa energia de superfície (PAr e PO2) e também com caráter hidrofílico e alta energia de superfície (PIDP).
 - O aparecimento de estruturas granulares nos filmes PAr e PO2 e a suavização de irregularidades e poros nos grupos PIDP.
 - O desenvolvimento de três filmes finos quimicamente distintos com similaridade ao organosilicone (PAr), à sílica (PO2) e ao oxicarbeto de silício (PIDP).
 - As características tribológicas foram filme-dependentes.
- Os filmes apresentaram pouca influência no ΔE , com diferenças de cor inferiores a 3,3.
- Houve modificações em alguns parâmetros estruturais e na viabilidade das colônias (viva e mortas/danificadas) dos biofilmes formados sobre materiais restauradores revestidos por filmes finos.
- A probabilidade de falha dos materiais restauradores não foi alterada com a presença dos filmes finos.

REFERÊNCIAS¹

1. Kelly JR. Ceramics in restorative and prosthetic dentistry. *Annu Rev Mater Sci*. 1997;27:443-68.
2. Costa CAD, Teixeira HM, do Nascimento ABL, Hebling J. Biocompatibility of resin-based dental materials applied as liners in deep cavities prepared in human teeth. *J Biomed Mater Res B*. 2007;81B(1):175-84.
3. Cho MS, Lee YK, Lim BS, Lim YJ. Changes in optical properties of enamel porcelain after repeated external staining. *J Prosthet Dent*. 2006;95(6):437-43.
4. Sinmazisik G, Ovecoglu ML. Physical properties and microstructural characterization of dental porcelains mixed with distilled water and modeling liquid. *Dent Mater*. 2006;22(8):735-45.
5. Raigrodski AJ, Chiche GJ. The safety and efficacy of anterior ceramic fixed partial dentures: A review of the literature. *J Prosthet Dent*. 2001;86(5):520-5.
6. Harada A, Nakamura K, Kanno T, Inagaki R, Ortengren U, Niwano Y, et al. Fracture resistance of computer-aided design/computer-aided manufacturing-generated composite resin-based molar crowns. *European journal of oral sciences*. 2015;123(2):122-9.
7. Ruse ND, Sadoun MJ. Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications. *J Dent Res*. 2014;93(12):1232-4.
8. Chen C, Trindade FZ, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. The fracture resistance of a CAD/CAM Resin Nano Ceramic (RNC) and a CAD ceramic at different thicknesses. *Dent Mater*. 2014;30(9):954-62.
9. Bourbia M, Ma D, Cvitkovitch DG, Santerre JP, Finer Y. Cariogenic Bacteria Degrade Dental Resin Composites and Adhesives. *J Dent Res*. 2013;92(11):989-94.
10. Finer Y, Santerre JP. Salivary esterase activity and its association with the biodegradation of dental composites. *J Dent Res*. 2004;83(1):22-6.

¹ De acordo com estilo Vancouver

11. Swain MV. Impact of oral fluids on dental ceramics: What is the clinical relevance? *Dent Mater.* 2014;30(1):33-42.
12. Morena R, Beaudreau GM, Lockwood PE, Evans AL, Fairhurst CW. Fatigue of Dental Ceramics in a Simulated Oral Environment. *J Dent Res.* 1986;65(7):993-7.
13. Ornaghi BP, Meier MM, Rosa V, Cesar PF, Lohbauer U, Braga RR. Subcritical crack growth and in vitro lifetime prediction of resin composites with different filler distributions. *Dent Mater.* 2012;28(9):985-95.
14. Loughran GM, Versluis A, Douglas WH. Evaluation of sub-critical fatigue crack propagation in a restorative composite. *Dent Mater.* 2005;21(3):252-61.
15. Rekow ED, Silva NRFA, Coelho PG, Zhang Y, Guess P, Thompson VP. Performance of Dental Ceramics: Challenges for Improvements. *J Dent Res.* 2011;90(8):937-52.
16. Drummond JL. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials. *J Dent Res.* 2008;87(8):710-9.
17. Kukiattrakoon B, Hengtrakool C, Kedjarune-Leggat U. The effect of acidic agents on surface ion leaching and surface characteristics of dental porcelains. *J Prosthet Dent.* 2010;103(3):148-62.
18. Esquivel-Upshaw JF, Dieng FY, Clark AE, Neal D, Anusavice KJ. Surface degradation of dental ceramics as a function of environmental pH. *Journal of dental research.* 2013;92(5):467-71.
19. Beyth N, Bahir R, Matalon S, Domb AJ, Weiss EI. *Streptococcus mutans* biofilm changes surface-topography of resin composites. *Dent Mater.* 2008;24(6):732-6.
20. Aykent F, Yondem I, Ozyesil AG, Gunal SK, Avunduk MC, Ozkan S. Effect of different finishing techniques for restorative materials on surface roughness and bacterial adhesion. *J Prosthet Dent.* 2010;103(4):221-7.
21. Fabrício Barbosa Rocha Guimarães HRG, Rosimeire Silva Fonseca, Letizia Monteiro de Barros, Vítor Alexandre Marinho, Amanda Beatriz D. Aniceto de Freitas. Influência do tempo de fotopolimerização de diferentes resinas compostas na sorção de água. *Revista odontologia ciência [Internet].* 2008; 1(23):[67-71 pp.]. Available from:

http://www.unip.br/comunicacao/publicacoes/ics/edicoes/2008/01_jan_mar/V26_N1_2008_p65-69.pdf.

22. Finer Y, Santerre JP. Salivary esterase activity and its association with the biodegradation of dental composites. *Journal of dental research*. 2004;83(1):22-6.
23. Shokati B, Tam LE, Santerre JP, Finer Y. Effect of salivary esterase on the integrity and fracture toughness of the dentin-resin interface. *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials*. 2010;94(1):230-7.
24. Kermanshahi S, Santerre JP, Cvitkovitch DG, Finer Y. Biodegradation of Resin-Dentin Interfaces Increases Bacterial Microleakage. *J Dent Res*. 2010;89(9):996-1001.
25. Rosa V, Yoshimura HN, Pinto MM, Fredericci C, Cesar PF. Effect of ion exchange on strength and slow crack growth of a dental porcelain. *Dent Mater*. 2009;25(6):736-43.
26. Rosenstiel SF, Denry IL, Zhu W, Gupta PK, Vandersluys RA. Fluoroalkylethyl Silane Coating as a Moisture Barrier for Dental Ceramics. *J Biomed Mater Res*. 1993;27(3):415-7.
27. Yodmongkol S, Chantarachindawong R, Thaweboon S, Thaweboon B, Amomsakchai T, Srihirin T. The Effects of Silane-Sio2 Nanocomposite Films on Candida Albicans Adhesion and the Surface and Physical Properties of Acrylic Resin Denture Base Material. *J Prosthet Dent*. 2014;112(6):1530-8.
28. Zuo WW, Feng D, Song AY, Gong HH, Zhu S. Effects of organic-inorganic hybrid coating on the color stability of denture base resins. *J Prosthet Dent*. 2016;115(1):103-8.
29. Feng D, Gong HH, Zhang JH, Guo XW, Yan M, Zhu S. Effects of antibacterial coating on monomer exudation and the mechanical properties of denture base resins. *J Prosthet Dent*. 2017;117(1):171-7.
30. Vendemiatti C, Hosokawa RS, Rangel RCC, Bortoleto JRR, Cruz NC, Rangel EC. Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO₂/CYH films. *Surf Coat Tech*. 2015;275:32-40.

31. Rangel R, Pompeu, TC, Barros Jr., JLS, Antonio, CA, Santos, AM, Pelici, BO, Freire, CMA, Cruz, NC, Rangel, EC Improvement of the Corrosion Resistance of Carbon Steel by Plasma Deposited Thin Films. In: Razavi RS, editor. Resistance of Carbon Steel by Plasma Deposited Thin Films: Intech; 2012. p. 152.
32. Sandhyarani M, Rameshbabu N, Venkateswarlu K, Krishna LR. Fabrication, characterization and in-vitro evaluation of nanostructured zirconia/hydroxyapatite composite film on zirconium. Surf Coat Tech. 2014;238:58-67.
33. Yasuda H. Plasma polymerization. Orlando, Florida: Academic Press, INC; 1985. 432 p.
34. Mello CB. Deposição de filmes finos baseada em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering [Doutorado]. Sao Jose dos Campos, Sao Paulo: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais; 2011.
35. Rangel EC, Cruz, N.C., Rangel, R.C.C, Landers, R., Durrant, S.F. Effect of Ion Irradiation on the Structural Properties and Hardness of a-C:H:Si:O:F Films. Journal of Physics. 2015;591 012044.
36. Freire FL, da Costa MEHM, Jacobsohn LG, Franceschini DF. Film growth and relationship between microstructure and mechanical properties of a-C : H : F films deposited by PECVD. Diam Relat Mater. 2001;10(2):125-31.
37. Santos RM, Turri R, Rangel EC, da Cruz NC, Schreiner W, Davanzo CU, et al. Diverse Amorphous Carbonaceous Thin Films Obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. Physics Procedia. 2012;32:48-57.
38. Araújo AMAd, Martinelli AE, Nascimento RMd, Melo DMA, Medeiros AL, Rocha LASMd, et al. Comportamento tribocorrosivo de sistemas metalocerâmicos odontológicos de Ni-Cr/porcelana e Ni-Cr/Ti/porcelana. Cerâmica. 2012;58:205-10.
39. Bellanda M, Cassinelli C, Morra M. Reduced plaque accumulation on hydrocarbon thin film deposited on restorative acrylic polymers. J Biomed Mater Res. 1997;36(2):216-22.
40. Vechiato Filho AJ, dos Santos DM, Goiato MC, de Medeiros RA, Moreno A, Bonatto Lda R, et al. Surface characterization of lithium disilicate ceramic after nonthermal plasma treatment. The Journal of prosthetic dentistry. 2014;112(5):1156-63.

41. Hayakawa T, Yoshinari M, Nemoto K. Characterization and protein-adsorption behavior of deposited organic thin film onto titanium by plasma polymerization with hexamethyldisiloxane. *Biomaterials*. 2004;25(1):119-27.
42. Zanini S, Riccardi C, Orlandi M, Grimoldi E. Characterisation of SiO_xCyHz thin films deposited by low-temperature PECVD. *Vacuum*. 2007;82(2):290-3.
43. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain veneers: a review of the literature. *Journal of dentistry*. 2000;28(3):163-77.
44. Kelly JR. Dental ceramics: current thinking and trends. *Dental clinics of North America*. 2004;48(2):viii, 513-30.
45. McLean JW. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. *J Prosthet Dent*. 2001;85(1):61-6.
46. Morena R, Lockwood PE, Fairhurst CW. Fracture toughness of commercial dental porcelains. *Dent Mater*. 1986;2(2):58-62.
47. Gomes EA, Assunção WG, Rocha EP, Santos PH. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. *Cerâmica*. 2008;54:319-25.
48. Silva FM, R.; Santana, L.; Pires, A.; Ferreira, H.; Lima, S. Avaliação de propriedades físicas de porcelanas dentárias sinterizadas através de energia de microondas. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos [Internet]*. 2012.
49. VITAVM®9 Product information [Internet]. VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co.KG. 2017 [cited 15/08/2017]. Available from: <https://www.vita-zahnfabrik.com/en/Veneering-material-23969,27568,95423.html>.
50. Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Aust Dent J*. 2011;56 Suppl 1:84-96.
51. Anusavice KJ, Chiayi Shen, H. Ralph Rawls. Phillips' science of dental materials. 12 ed. St. Louis, Missouri, USA: Saunders; 2013. 571 p.
52. Sakaguchi R, Powers, John M. Craig's restorative dental materials. 13 ed. Philadelphia, PA, USA: Mosby; 2012. 400 p.

53. Denry IL. Recent advances in ceramics for dentistry. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*. 1996;7(2):134-43.
54. Jones DW. Development of Dental Ceramics - an Historical-Perspective. *Dental clinics of North America*. 1985;29(4):621-44.
55. Mackert JR, Butts MB, Fairhurst CW. The Effect of the Leucite Transformation on Dental Porcelain Expansion. *Dent Mater*. 1986;2(1):32-6.
56. McLean JW, Hubbard JR, Kedge MI. *The Science and Art of Dental Ceramics: The nature of dental ceramics and their clinical use*: Quintessence Publishing Company; 1979.
57. Morena R, Lockwood PE, Fairhurst CW. Fracture-Toughness of Commercial Dental Porcelains. *Dent Mater*. 1986;2(2):58-62.
58. Broek D. *Elementary engineering fracture mechanics*. 4 ed. Dordrecht, Netherlands: Springer Netherlands; 1991.
59. Meyers MAC, K.K. *Mechanical Behavior of Materials*. 1st ed. San Diego, CA, USA: Prentice Hall Engineering/Science/Mathematics; 1998.
60. William D. Callister J. *Materials Science and Engineering: an Introduction*. New York John Wiley & Sons; 2007
61. Freiman SW. *Fracture Mechanics: Applications for Whitewares* In: Victoria E. H. GYO, William M. C., editor. *Science of Whitewares*: American Ceramic Society; 1996.
62. Thompson, Anusavice. Effect of Surface Etching of the Flexure Strength and Fracture-Toughness of Dicor(R)Disks Containing Controlled Flaws (Vol 73, Pg 505, 1994). *J Dent Res*. 1994;73(3):710-.
63. Seghi RR, Denry IL, Rosenstiel SF. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 1995;74(2):145-50.
64. Guess PC, Schultheis S, Bonfante EA, Coelho PG, Ferencz JL, Silva NRFA. All-Ceramic Systems: Laboratory and Clinical Performance. *Dental clinics of North America*. 2011;55(2):333-52.

65. Pjetursson BE, Sailer I, Zwahlen M, Hämmerle CHF. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal–ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part I: single crowns. *Clin Oral Implan Res.* 2007;18:73-85.
66. Della Bona A, Kelly JR. The clinical success of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc.* 2008;139:8S-13S.
67. Walls AWG. The Use of Adhesively Retained All-Porcelain Veneers during the Management of Fractured and Worn Anterior Teeth .2. Clinical-Results after 5 Years of Follow-Up. *Brit Dent J.* 1995;178(9):337-40.
68. Fradeani M. Six-year follow-up with empress veneers. *Int J Periodont Rest.* 1998;18(3):217-25.
69. Layton D, Walton T. An up to 16-year prospective study of 304 porcelain veneers. *International Journal of Prosthodontics.* 2007;20(4):389-96.
70. Fradeani M, Redemagni M, Corrado M. Porcelain laminate veneers: 6- to 12-year clinical evaluation--a retrospective study. *The International journal of periodontics & restorative dentistry.* 2005;25(1):9-17.
71. El-Mowafy O, Brochu JF. Longevity and clinical performance of IPS-Empress ceramic restorations--a literature review. *J Can Dent Assoc.* 2002;68(4):233-7.
72. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic Steel. *Nature.* 1975;258(5537):703-4.
73. Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dent Mater.* 2008;24(3):289-98.
74. Aboushelib MN, Dozic A, Liem JK. Influence of framework color and layering technique on the final color of zirconia veneered restorations. *Quintessence Int.* 2010;41(5):E84-E9.
75. Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res.* 1989;23(1):45-61.

76. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999;20(1):1-25.
77. Al-Amleh B, Lyons K, Swain M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehabil*. 2010;37(8):641-52.
78. Örtorp A, Kihl ML, Carlsson GE. A 3-year retrospective and clinical follow-up study of zirconia single crowns performed in a private practice. *Journal of dentistry*. 2009;37(9):731-6.
79. Bottino MA, Salazar-Marcho SM, Leite FPP, Vasquez VC, Valandro LF. Flexural Strength of Glass-Infiltrated Zirconia/Alumina-Based Ceramics and Feldspathic Veneering Porcelains. *J Prosthodont*. 2009;18(5):417-20.
80. Fischer J, Stawarczy B, Hammerle CHF. Flexural strength of veneering ceramics for zirconia. *Journal of dentistry*. 2008;36(5):316-21.
81. Thompson VP, Rekow ED. 23 - Dental ceramics A2 - Kokubo, Tadashi. *Bioceramics and their Clinical Applications: Woodhead Publishing*; 2008. p. 518-47.
82. Rosentritt M, Steiger D, Behr M, Handel G, Kolbeck C. Influence of substructure design and spacer settings on the in vitro performance of molar zirconia crowns. *Journal of dentistry*. 2009;37(12):978-83.
83. Swain MV. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta Biomaterialia*. 2009;5(5):1668-77.
84. Aboushelib MN, Feilzer AJ, de Jager N, Kleverlaan CJ. Prestresses in bilayered all-ceramic restorations. *J Biomed Mater Res B*. 2008;87B(1):139-45.
85. Bollen CM, Lambrechts P, Quirynen M. Comparison of surface roughness of oral hard materials to the threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature. *Dent Mater*. 1997;13(4):258-69.
86. Bollen CML, Papaioanno W, VanEldere J, Schepers E, Quirynen M, vanSteenberghe D. The influence of abutment surface roughness on plaque accumulation and peri-implant mucositis. *Clin Oral Implan Res*. 1996;7(3):201-11.

87. Zhang Y, Griggs JA, Benham AW. Influence of powder/liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelains. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2004;91(2):128-35.
88. Vichi A, Louca C, Corciolani G, Ferrari M. Color related to ceramic and zirconia restorations: A review. *Dent Mater*. 2011;27(1):97-108.
89. Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: core materials. *J Prosthet Dent*. 2002;88(1):4-9.
90. Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: core and veneer materials. *J Prosthet Dent*. 2002;88(1):10-5.
91. Antonson SA, Anusavice KJ. Contrast ratio of veneering and core ceramics as a function of thickness. *International Journal of Prosthodontics*. 2001;14(4):316-20.
92. Yılmaz C, Korkmaz T, Demirköprülü H, Ergün G, Özkan Y. Color Stability of Glazed and Polished Dental Porcelains. *Journal of Prosthodontics*. 2008;17(1):20-4.
93. Yuzugullu B, Celik C, Erkut S, Ozcelik TB. The Effects of Extraoral Porcelain Polishing Sequences on Surface Roughness and Color of Feldspathic Porcelain. *International Journal of Prosthodontics*. 2009;22(5):472-5.
94. Motro PFK, Kursoglu P, Kazazoglu E. Effects of different surface treatments on stainability of ceramics. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2012;108(4):231-7.
95. Ferracane JL. Current Trends in Dental Composites. *Crit Rev Oral Biol M*. 1995;6(4):302-18.
96. Ferracane JL. Resin composite-State of the art. *Dent Mater*. 2011;27(1):29-38.
97. Ferracane JL. Resin-based composite performance: Are there some things we can't predict? *Dent Mater*. 2013;29(1):51-8.
98. Arocha MA, Basilio J, Llopis J, Di Bella E, Roig M, Ardu S, et al. Colour stainability of indirect CAD-CAM processed composites vs. conventionally laboratory processed

composites after immersion in staining solutions. *Journal of dentistry*. 2014;42(7):831-8.

99. Nandini S. Indirect resin composites. *Journal of conservative dentistry : JCD*. 2010;13(4):184-94.

100. Jackson RD, Morgan M. The new posterior resins and a simplified placement technique. *J Am Dent Assoc*. 2000;131(3):375-83.

101. Donly KJ, Jensen ME, Triolo P, Chan D. A clinical comparison of resin composite inlay and onlay posterior restorations and cast-gold restorations at 7 years. *Quintessence Int*. 1999;30(3):163-8.

102. Touati B. Excellence with simplicity in aesthetic dentistry. *Practical periodontics and aesthetic dentistry : PPAD*. 1997;9(7):806-8, 10, 12.

103. Miara P. Aesthetic guidelines for second-generation indirect inlay and onlay composite restorations. *Practical periodontics and aesthetic dentistry: PPAD*. 1998;10(4):423-31; quiz 32.

104. Fuhrer N. Restoring posterior teeth with a novel indirect composite resin system. *Journal of esthetic dentistry*. 1997;9(3):124-30.

105. Touati B, Aidan N. Second generation laboratory composite resins for indirect restorations. *Journal of esthetic dentistry*. 1997;9(3):108-18.

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

107. Miyazaki T, Hotta Y, Kunii J, Kuriyama S, Tamaki Y. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. *Dental materials journal*. 2009;28(1):44-56.

108. Davidowitz G, Kotick PG. The Use of CAD/CAM in Dentistry. *Dental clinics of North America*. 2011;55(3):559-70.

109. Nguyen J-F, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. *Dent Mater*. 28(5):529-34.

110. Magne P, Knezevic A. Simulated fatigue resistance of composite resin versus porcelain CAD/CAM overlay restorations on endodontically treated molars. *Quintessence Int.* 2009;40(2):125-33.
111. Kassem AS, Atta O, El-Mowafy O. Fatigue Resistance and Microleakage of CAD/CAM Ceramic and Composite Molar Crowns. *J Prosthodont.* 2012;21(1):28-32.
112. Lava™ Ultimate CAD/CAM Restorative Technical Product Profile [Internet]. 3M ESPE. Available from: http://www.3m.com/3M/en_US/company-us/all-3m-products/~/lava-ultimate-cerec-Lava-Ultimate-Restorative-for-CEREC?N=5002385+3294768924&rt=rud.
113. Coldea A, Swain MV, Thiel N. Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramic-network materials. *Dent Mater.* 2013;29(4):419-26.
114. Della Bona A, Corazza PH, Zhang Y. Characterization of a polymer-infiltrated ceramic-network material. *Dent Mater.* 2014;30(5):564-9.
115. VITA ENAMIC® Technical and scientific documentation [Internet]. 2013 Available from: www.vita-zahnfabrik.com
116. Koizumi H, Saiki O, Nogawa H, Hiraba H, Okazaki T, Matsumura H. Surface roughness and gloss of current CAD/CAM resin composites before and after toothbrush abrasion. *Dental materials journal.* 2015;34(6):881-7.
117. Al-Harbi FA, Ayad NM, ArRejaie AS, Bahgat HA, Baba NZ. Effect of Aging Regimens on Resin Nanoceramic Chairside CAD/CAM Material. *J Prosthodont.* 2017;26(5):432-9.
118. Flury S, Diebold E, Peutzfeldt A, Lussi A. Effect of artificial toothbrushing and water storage on the surface roughness and micromechanical properties of tooth-colored CAD-CAM materials. *J Prosthet Dent.* 2017;117(6):767-74.
119. Awad D, Stawarczyk B, Liebermann A, Ilie N. Translucency of esthetic dental restorative CAD/CAM materials and composite resins with respect to thickness and surface roughness. *J Prosthet Dent.* 2015;113(6):534-40.
120. Belli R, Geinzer E, Muschweck A, Petschelt A, Lohbauer U. Mechanical fatigue degradation of ceramics versus resin composites for dental restorations. *Dent Mater.* 2014;30(4):424-32.

121. Belli R, Wendler M, de Ligny D, Cicconi MR, Petschelt A, Peterlik H, et al. Chairside CAD/CAM materials. Part 1: Measurement of elastic constants and microstructural characterization. *Dent Mater*. 2017;33(1):84-98.
122. Wendler M, Belli R, Petschelt A, Mevec D, Harrer W, Lube T, et al. Chairside CAD/CAM materials. Part 2: Flexural strength testing. *Dent Mater*. 2017;33(1):99-109.
123. Albero A, Pascual A, Camps I, Grau-Benitez M. Comparative characterization of a novel cad-cam polymer-infiltrated-ceramic-network. *Journal of clinical and experimental dentistry*. 2015;7(4):e495-500.
124. Aboushelib MN, Elsafi MH. Survival of resin infiltrated ceramics under influence of fatigue. *Dent Mater*. 2016;32(4):529-34.
125. Esquivel-Upshaw JF, Dieng FY, Clark AE, Neal D, Anusavice KJ. Surface degradation of dental ceramics as a function of environmental pH. *J Dent Res*. 2013;92(5):467-71.
126. Palmer DS, Barco MT, Billy EJ. Temperature Extremes Produced Orally by Hot and Cold Liquids. *J Prosthet Dent*. 1992;67(3):325-7.
127. Anusavice KJ. Degradability of Dental Ceramics. *Advances in Dental Research*, Vol 6. 1992:82-9.
128. Delaviz Y, Finer Y, Santerre JP. Biodegradation of resin composites and adhesives by oral bacteria and saliva: A rationale for new material designs that consider the clinical environment and treatment challenges. *Dent Mater*. 2014;30(1):16-32.
129. Milleding P, Haraldsson C, Karlsson S. Ion leaching from dental ceramics during static in vitro corrosion testing. *J Biomed Mater Res*. 2002;61(4):541-50.
130. Milleding P, Wennerberg A, Alaeddin S, Karlsson S, Simon E. Surface corrosion of dental ceramics in vitro. *Biomaterials*. 1999;20(8):733-46.
131. Drummond JL, Novickas D, Lenke JW. Physiological Aging of an All-Ceramic Restorative Material. *Dent Mater*. 1991;7(2):133-7.

132. Pinto MM, Cesar PF, Rosa V, Yoshimura HN. Influence of pH on slow crack growth of dental porcelains. *Dent Mater.* 2008;24(6):814-23.
133. Larsen IB, Munksgaard EG. Effect of human saliva on surface degradation of composite resins. *Eur J Oral Sci.* 1991;99(3):254-61.
134. Mayworm CD, Camargo SS, Bastian FL. Influence of artificial saliva on abrasive wear and microhardness of dental composites filled with nanoparticles. *Journal of dentistry.* 2008;36(9):703-10.
135. Arola D. Fatigue testing of biomaterials and their interfaces. *Dent Mater.* 2017;33(4):367-81.
136. Bonfante EA, Coelho PG. A Critical Perspective on Mechanical Testing of Implants and Prostheses. *Advances in Dental Research.* 2016;28(1):18-27.
137. Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. Mechanistic aspects of fatigue crack growth behavior in resin based dental restorative composites. *Dent Mater.* 2009;25(7):909-16.
138. Barsoum M, Barsoum MW. *Fundamentals of Ceramics*: Taylor & Francis; 2002.
139. Ornaghi BP. Tenacidade à fratura, crescimento subcrítico de trinca e limite de fadiga de compósitos resinosos experimentais com diferentes tamanhos de partículas de carga: Universidade de São Paulo; 2010.
140. Coelho PG, Bonfante EA, Silva NRF, Rekow ED, Thompson VP. Laboratory Simulation of Y-TZP All-ceramic Crown Clinical Failures. *J Dent Res.* 2009;88(4):382-6.
141. Silva NRFA, Bonfante EA, Martins LM, Valverde GB, Thompson VP, Ferencz JL, et al. Reliability of Reduced-thickness and Thinly Veneered Lithium Disilicate Crowns. *J Dent Res.* 2012;91(3):305-10.
142. Guess PC, Bonfante EA, Silva NRFA, Coelho PG, Thompson VP. Effect of core design and veneering technique on damage and reliability of Y-TZP-supported crowns. *Dent Mater.* 2013;29(3):307-16.

143. Shembish FA, Tong H, Kaizer M, Janal MN, Thompson VP, Opdam NJ, et al. Fatigue resistance of CAD/CAM resin composite molar crowns. *Dent Mater.* 2016;32(4):499-509.

144. De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials.* 2002;23(3):937-45.

145. Sudreau F, Olagnon C, Fantozzi G. Lifetime prediction of ceramics: Importance of the test method. *Ceramics International.* 1994;20(2):125-35.

146. McCool JI, Boberick KG, Baran GR. Lifetime predictions for resin-based composites using cyclic and dynamic fatigue. *J Biomed Mater Res.* 2001;58(3):247-53.

147. Yoshimura HN, Pinto MM, Gonzaga CC, Cesar PF. Efeitos do acondicionamento de uma porcelana dentária em meio de saliva artificial na resistência mecânica e previsão do tempo de vida. *Cerâmica.* 2009;55:190-8.

148. Gonzaga CC. Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método do ensino. . São Paulo Universidade de São Paulo; 2007

149. Lohbauer U, Petschelt A, Greil P. Lifetime prediction of CAD/CAM dental ceramics. *J Biomed Mater Res.* 2002;63(6):780-5.

150. Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Twiggs SW. Dynamic fatigue of feldspathic porcelain. *Dent Mater.* 1993;9(4):269-73.

151. Borba M, de Araujo MD, Fukushima KA, Yoshimura HN, Cesar PF, Griggs JA, et al. Effect of the microstructure on the lifetime of dental ceramics. *Dent Mater.* 2011;27(7):710-21.

152. Teughels W, Van Assche N, Sliepen I, Quirynen M. Effect of material characteristics and/or surface topography on biofilm development. *Clin Oral Implan Res.* 2006;17(S2):68-81.

153. Marsh PD, Bowden GHW. Microbial community interactions in biofilms. In: Allison DG, Lappin-Scott HM, Wilson M, Gilbert P, editors. *Community Structure and Co-*

operation in Biofilms. Society for General Microbiology Symposia. Cambridge: Cambridge University Press; 2000. p. 167-98.

154. Hall-Stoodley L, Costerton JW, Stoodley P. Bacterial biofilms: from the Natural environment to infectious diseases. *Nat Rev Micro*. 2004;2(2):95-108.

155. P. Stoodley, K. Sauer, D. G. Davies, Costerton JW. Biofilms as Complex Differentiated Communities. *Annual Review of Microbiology*. 2002;56(1):187-209.

156. Eick S, Glockmann E, Brandl B, Pfister W. Adherence of *Streptococcus mutans* to various restorative materials in a continuous flow system. *J Oral Rehabil*. 2004;31(3):278-85.

157. Hahn R, Weiger R, Netuschil L, Bruch M. Microbial accumulation and vitality on different restorative materials. *Dent Mater*. 1993;9(5):312-6.

158. Adamczyk E, Spiechowicz E. Plaque Accumulation on Crowns Made of Various Materials. *International Journal of Prosthodontics*. 1990;3(3):284-91.

159. Auschill TM, Arweiler NB, Brex M, Reich E, Sculean A, Netuschil L. The effect of dental restorative materials on dental biofilm. *Eur J Oral Sci*. 2002;110(1):48-53.

160. Padovani GC, Fucio SBP, Ambrosano GMB, Correr-Sobrinho L, Puppini-Rontani RM. In situ bacterial accumulation on dental restorative materials. CLSM/COMSTAT analysis. *Am J Dent*. 2015;28(1):3-8.

161. Hansel C, Leyhausen G, Mai UEH, Geurtsen W. Effects of Various Resin Composite (Co)monomers and Extracts on Two Caries-associated Micro-organisms in vitro. *J Dent Res*. 1998;77(1):60-7.

162. Takahashi Y, Imazato S, Russell RRB, Noiri Y, Ebisu S. Influence of Resin Monomers on Growth of Oral Streptococci. *J Dent Res*. 2004;83(4):302-6.

163. Cazzaniga G, Ottobelli M, Ionescu A, Garcia-Godoy F, Brambilla E. Surface properties of resin-based composite materials and biofilm formation: A review of the current literature. *Am J Dent*. 2015;28(6):311-20.

164. Xavier JB, Picioreanu, C., Almeida, J. S., van Loosdrecht, M. C. M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. *Boletim de Biotecnologia* 2015.

165. Khajotia SS, Smart KH, Pilula M, Thompson DM. Concurrent quantification of cellular and extracellular components of biofilms. *J Vis Exp*. 2013(82):e50639.
166. Heydorn A, Nielsen AT, Hentzer M, Sternberg C, Givskov M, Ersbøll BK, et al. Quantification of biofilm structures by the novel computer program comstat. *Microbiology*. 2000;146(10):2395-407.
167. Van Loosdrecht M, Heijnen J, Eberl H, Kreft J, Picioreanu C. Mathematical modelling of biofilm structures. *Antonie van Leeuwenhoek*. 2002;81(1):245-56.
168. Beyenal H, Donovan C, Lewandowski Z, Harkin G. Three-dimensional biofilm structure quantification. *Journal of microbiological methods*. 2004;59(3):395-413.
169. Fridman A. *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press; 2008.
170. Tonks L, Langmuir I. Oscillations in ionized gases. *Phys Rev*. 1929;33(2):195-210.
171. Hosokawa RS. Delineação de padrões na superfície da poliamida por processo de plasma. Bauru, São Paulo, SP, Brasil Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista; 2016
172. Piel A. *Plasma Physics: An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas*: Springer Berlin Heidelberg; 2010.
173. D'Agostino R. *Plasma deposition, treatment and etching of polymers*. San Diego, California: Academic Press, INC; 1990. 544 p.
174. Bittencourt JA. *Fundamentals of Plasma Physics*. 3 ed: Springer-Verlag New York; 2004 679 p.
175. Rosén D. *Studies of the reactive sputtering process and its application in electro acoustic devices [Doctoral]*. Uppsala, Sweden Faculty of Science and Technology, Uppsala Universitet; 2006
176. Inagaki N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. 1 ed: CRC Press; 1996 March 6, 1996. 280 p.

177. Castro AHR. Tratamento de polímeros com jato de plasma em pressão atmosférica. Guaratinguetá Universidade Estadual Paulista; 2013

178. Battaglin FAD. Abordagem inovadora com plasma de baixa temperatura para a deposição de filmes a partir do acetilacetato de alumínio. Bauru, São Paulo, Brasil Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista; 2016

179. Anders A. Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition: Wiley; 2000.

180. Rangel EC. Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD: Universidade Estadual de Campinas; 1999.

181. Rangel RCC. Efeito da implantação iônica por imersão em plasmas sobre a bioatividade de titânio. Bauru, São Paulo, Brasil Universidade Estadual Paulista; 2012.

182. Anders A. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. Surf Coat Tech. 2002;156(1-3):3-12.

183. Allan SY, McKenzie DR, Bilek MMM. Ion energy measurements during plasma immersion ion implantation of an insulator. Plasma Sources Science and Technology. 2010;19(4):045002.

184. Seshan K. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques 2ed. Norwich, New York, U.S.A.: William Andrew Publishing; 2002.

185. Deposição de Filmes Finos [Internet]. [cited 29/08/2017]. Available from: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>.

186. Lee SH, Lee DC. Preparation and characterization of thin films by plasma polymerization of hexamethyldisiloxane. Thin Solid Films. 1998;325(1-2):83-6.

187. Rino Morenta NDG, Sandra Van Vlierberghe, Peter Dubruelb, Christophe Leysa, Etienne Schachtb. Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma-polymerized at atmospheric pressure. Surface and Coatings Technology. 2009;203(10-11):1366-72.

188. Shi FF. Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*. 1996;82(1):1-15.

189. Czeremuszkina G, Latrèche M, Wertheimer MR, da Silva Sobrinho AS. Ultrathin Silicon-Compound Barrier Coatings for Polymeric Packaging Materials: An Industrial Perspective. *Plasmas and Polymers*. 2001;6(1):107-20.

190. Fracassi F, d'Agostino R, Palumbo F, Angelini E, Grassini S, Rosalbino F. Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals. *Surface and Coatings Technology*. 2003;174:107-11.

191. Carvalho ATd, Carvalho RAM, Silva MLPd, Demarquette NR. Hydrophobic plasma polymerized hexamethyldisilazane thin films: characterization and uses. *Materials Research*. 2006;9:9-13.

192. Pihan SA, Tsukruk T, Förch R. Plasma polymerized hexamethyl disiloxane in adhesion applications. *Surface and Coatings Technology*. 2009;203(13):1856-62.

193. Kuhn S, Kroth J, Ritz U, Hofmann A, Brendel C, Muller LP, et al. Reduced fibroblast adhesion and proliferation on plasma-modified titanium surfaces. *J Mater Sci-Mater M*. 2014;25(11):2549-60.

194. Vechiato AJ, dos Santos DM, Goiato MC, de Medeiros RA, Moreno A, Bonatto LD, et al. Surface Characterization of Lithium Disilicate Ceramic after Nonthermal Plasma Treatment. *J Prosthet Dent*. 2014;112(5):1156-63.

195. Yildirim MS, Kesimer M, Hasirci N, Kiliç N, Hasanreisoglu U. Adsorption of human salivary mucin MG1 onto glow-discharge plasma treated acrylic resin surfaces. *J Oral Rehabil*. 2006;33(10):775-83.

196. Lopes B, Rangel, RCC, Antonio, CA, Durrant, SF, Cruz, NC, Rangel, EC. Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C:H:Si:O Films. In: Nemecek J, editor. *Nanoindentation in Materials Science: InTech*; 2012. p. 308.

197. Vautrin-UI C, Roux F, Boisse-Laporte C, Pastol JL, Chausse A. Hexamethyldisiloxane (HMDSO)-plasma-polymerised coatings as primer for iron corrosion protection: influence of RF bias. *J Mater Chem*. 2002;12(8):2318-24.

198. Gengenbach TR, Griesser HJ. Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers. *Polymer*. 1999;40(18):5079-94.
199. Creatore M, Palumbo F, d'Agostino R. Deposition of SiO_x Films from Hexamethyldisiloxane/Oxygen Radiofrequency Glow Discharges: Process Optimization by Plasma Diagnostics. *Plasmas and Polymers*. 2002;7(3):291-310.
200. Santos NM, Goncalves TM, de Amorim J, Freire CMA, Bortoleto JRR, Durrant SF, et al. Effect of the plasma excitation power on the properties of SiO_xCyHz films deposited on AISI 304 steel. *Surf Coat Tech*. 2017;311:127-37.
201. Blanchard NE, Hanselmann B, Drosten J, Heuberger M, Hegemann D. Densification and Hydration of HMDSO Plasma Polymers. *Plasma Process Polym*. 2015;12(1):32-41.
202. Ricci M, Dorier JL, Hollenstein C, Fayet P. Influence of Argon and Nitrogen Admixture in HMDSO/O-2 Plasmas onto Powder Formation. *Plasma Process Polym*. 2011;8(2):108-17.
203. Rangel EC, da Cruz NC, Rangel RCC, Landers R, Durrant SF. Effect of Ion Irradiation on the Structural Properties and Hardness of a-C:H:Si:O:F Films. *J Phys Conf Ser*. 2015;591.
204. Turri RG, Santos RM, Rangel EC, da Cruz NC, Bortoleto JRR, da Silva JHD, et al. Optical, mechanical and surface properties of amorphous carbonaceous thin films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition and plasma immersion ion implantation and deposition. *Appl Surf Sci*. 2013;280:474-81.
205. Cha S, Park, Y. Plasma in dentistry. *Clinical plasma medicine*. 2014;2(1):4-10.
206. Stoffels E, Flikweert AJ, Stoffels WW, Kroesen GMW. Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio)materials. *Plasma Sources Sci T*. 2002;11(4):383-8.
207. Sladek REJ, Stoffels E, Walraven R, Tielbeek PJA, Koolhoven RA. Plasma treatment of dental cavities: A feasibility study. *Ieee T Plasma Sci*. 2004;32(4):1540-3.
208. von Woedtke T, Reuter S, Masur K, Weltmann KD. Plasmas for medicine. *Phys Rep*. 2013;530(4):291-320.

209. Giro G, Tovar N, Witek L, Marin C, Silva NRF, Bonfante EA, et al. Osseointegration assessment of chairside argon-based nonthermal plasma-treated Ca-P coated dental implants. *J Biomed Mater Res A*. 2013;101(1):98-103.
210. Shibata Y, Hosaka M, Kawai H, Miyazaki T. Glow discharge plasma treatment of titanium plates enhances adhesion of osteoblast-like cells to the plates through the integrin-mediated mechanism. *Int J Oral Max Impl*. 2002;17(6):771-7.
211. Kawai H, Shibata Y, Miyazaki T. Glow discharge plasma pretreatment enhances osteoclast differentiation and survival on titanium plates. *Biomaterials*. 2004;25(10):1805-11.
212. Mandracci P, Mussano F, Ceruti P, Pirri CF, Carossa S. Reduction of bacterial adhesion on dental composite resins by silicon-oxygen thin film coatings. *Biomed Mater*. 2015;10(1).
213. Zamperini CA, Carneiro Hde L, Rangel EC, Cruz NC, Vergani CE, Machado AL. In vitro adhesion of *Candida glabrata* to denture base acrylic resin modified by glow-discharge plasma treatment. *Mycoses*. 2013;56(2):134-44.
214. Whittaker AG, Graham EM, Baxter RL, Jones AC, Richardson PR, Meek G, et al. Plasma cleaning of dental instruments. *J Hosp Infect*. 2004;56(1):37-41.
215. von Wilmsow C, Moest T, Nkenke E, Stelzle F, Schlegel KA. Implants in bone: part I. A current overview about tissue response, surface modifications and future perspectives. *Oral Maxillofac Surg*. 2014;18(3):243-57.
216. Rangel EC. Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD. São Paulo, Brasil: Universidade Estadual de Campinas 1999.
217. Anders A. Increasing the retained dose by plasma immersion ion implantation and deposition. Berkeley, CA, USA: University of California; 1994.
218. Taut C. Dental amalgam: is this the end? *J Ir Dent Assoc*. 2013;59(6):311-7.
219. Silva PA. Propriedades mecânicas e tribológicas de filmes sintetizados mediante técnica de deposição e implantação iônica por imersão em plasmas. Guaratinguetá, São Paulo, Br Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá; Universidade Estadual Paulista; 2004.

220. Cabezas MG, Bateni A, Montanero JM, Neumann AW. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces without use of apex coordinates. *Langmuir*. 2006;22(24):10053-60.

221. Cruz PDNC. Aplicação da Eletrocapilaridade na Manipulação de Microgotas 2013. Available from: <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/eletrocap.pdf>.

222. Pinto MM. Propriedades ópticas e microestrutura de materiais cerâmicos de restauração dentária São Paulo - São Paulo Universidade de São Paulo - USP; 2009.

223. Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res*. 2004;19(1):3-20.

224. (ISO) IOfS. ISO 6872:2015 Dentistry — Ceramic materials. Flexural Stregnth2015.

225. Chung SM, Yap AUJ, Koh WK, Tsai KT, Lim CT. Measurement of Poisson's ratio of dental composite restorative materials. *Biomaterials*. 2004;25(13):2455-60.

226. Durand J-C, Jacquot B, Salehi H, Margerit J, Cuisinier FJG. Confocal Raman microscopy and SEM/EDS investigations of the interface between the zirconia core and veneering ceramic: the influence of a liner and regeneration firing. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2012;23(6):1343-53.

227. Durand J-C, Jacquot B, Salehi H, Fages M, Margerit J, Cuisinier FJG. Confocal Raman microscopic analysis of the zirconia/feldspathic ceramic interface. *Dent Mater*. 2012;28(6):661-71.

228. Hooshmand T, Daw R, van Noort R, Short RD. XPS analysis of the surface of leucite-reinforced feldspathic ceramics. *Dent Mater*. 2001;17(1):1-6.

229. Leung BTW, Tsoi JKH, Matinlinna JP, Pow EHN. Comparison of mechanical properties of three machinable ceramics with an experimental fluorophlogopite glass ceramic. *J Prosthet Dent*. 114(3):440-6.

230. Grenade C, De Pauw-Gillet M-C, Gailly P, Vanheusden A, Mainjot A. Biocompatibility of polymer-infiltrated-ceramic-network (PICN) materials with Human Gingival Fibroblasts (HGFs). *Dent Mater*. 2016;32(9):1152-64.

231. Park JH, Choi YS. Microtensile bond strength and micromorphologic analysis of surface-treated resin nanoceramics. *The journal of advanced prosthodontics*. 2016;8(4):275-84.

232. Drouin D, Couture AR, Joly D, Tastet X, Aimez V, Gauvin R. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning*. 2007;29(3):92-101.

233. Hahnel S, Rosentritt M, Handel G, Burgers R. Surface characterization of dental ceramics and initial streptococcal adhesion in vitro. *Dent Mater*. 2009;25(8):969-75.

234. Quirynen M, Bollen CML. The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. *J Clin Periodontol*. 1995;22(1):1-14.

235. Arkles B. Hydrophobicity, hydrophilicity and silane surface modification. Gelest Inc, Morrisville. 2011.

236. Yuan Y, Lee TR. Contact Angle and Wetting Properties. In: Bracco G, Holst B, editors. *Surface Science Techniques*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2013. p. 3-34.

237. Roura P, Fort J. Local thermodynamic derivation of Young's equation. *Journal of colloid and interface science*. 2004;272(2):420-9.

238. Wavhal DS, Zhang J, Steen ML, Fisher ER. Investigation of Gas Phase Species and Deposition of SiO₂ Films from HMDSO/O₂ Plasmas. *Plasma Process Polym*. 2006;3(3):276-87.

239. Wan GJ, Yang P, Fu RKY, Mei YF, Qiu T, Kwok SCH, et al. Characteristics and surface energy of silicon-doped diamond-like carbon films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition. *Diam Relat Mater*. 2006;15(9):1276-81.

240. Lu T, Qiao Y, Liu X. Surface modification of biomaterials using plasma immersion ion implantation and deposition. *Interface Focus*. 2012;2(3):325-36.

241. Hickel R, Peschke A, Tyas M, Mjör I, Bayne S, Peters M, et al. FDI World Dental Federation: clinical criteria for the evaluation of direct and indirect restorations—update and clinical examples. *Clinical Oral Investigations*. 2010;14(4):349-66.

242. Yannikakis SA, Zissis AJ, Polyzois GL, Caroni C. Color stability of provisional resin restorative materials. *J Prosthet Dent*. 1998;80(5):533-9.
243. Zajíčková L, Buršíková V, Peřina V, Macková A, Subedi D, Janča J, et al. Plasma modification of polycarbonates. *Surface and Coatings Technology*. 2001;142:449-54.
244. Paravina RD, Ghinea R, Herrera LJ, Bona AD, Igiel C, Linninger M, et al. Color difference thresholds in dentistry. *Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry [et al]*. 2015;27 Suppl 1:S1-9.
245. Johnston WM, Kao EC. Assessment of Appearance Match by Visual Observation and Clinical Colorimetry. *J Dent Res*. 1989;68(5):819-22.
246. Ragain JC, Johnston WM. Minimum Color Differences for Discriminating Mismatch between Composite and Tooth Color. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*. 2001;13(1):41-8.
247. Vichi A, Ferrari M, Davidson CL. Color and opacity variations in three different resin-based composite products after water aging. *Dent Mater*. 2004;20(6):530-4.
248. Alghazali N, Burnside G, Moallem M, Smith P, Preston A, Jarad FD. Assessment of perceptibility and acceptability of color difference of denture teeth. *Journal of Dentistry*. 2012;40(Supplement 1):e10-e7.
249. Gallis S, Nikas V, Kaloyeros AE. Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications. In: Nikitenkov NN, editor. *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*. Rijeka: InTech; 2017. p. Ch. 14.
250. Shojai F, Pettersson A, Mäntylä TA, Rosenholm J. Detection of carbon residue on the surface of 3Y–ZrO₂ powder and its effect on the rheology of the slip. *Ceramics International*. 2000;26(2):133-9.
251. Masia S, Calvert PD, Rhine WE, Bowen HK. Effect of oxides on binder burnout during ceramics processing. *Journal of Materials Science*. 1989;24(6):1907-12.
252. Alexander MR, Jones FR, Short RD. Radio-Frequency Hexamethyldisiloxane Plasma Deposition: A Comparison of Plasma- and Deposit-Chemistry. *Plasmas and Polymers*. 1997;2(4):277-300.

253. Pharr GM, Oliver WC. Measurement of Thin-Film Mechanical-Properties Using Nanoindentation. *Mrs Bulletin*. 1992;17(7):28-33.

254. Zajickova L, Bursikova V, Kucerova Z, Franta D, Dvorak P, Smid R, et al. Deposition of protective coatings in rf organosilicon discharges. *Plasma Sources Sci T*. 2007;16(1):S123-S32.

255. Kuehn M, Hausner M, Bungartz HJ, Wagner M, Wilderer PA, Wuertz S. Automated confocal laser scanning microscopy and semiautomated image processing for analysis of biofilms. *Appl Environ Microb*. 1998;64(11):4115-27.

256. Yang X, Beyenal H, Harkin G, Lewandowski Z. Quantifying biofilm structure using image analysis. *Journal of microbiological methods*. 2000;39(2):109-19.

257. Flemming HC, Wingender J, Szewzyk U, Steinberg P, Rice SA, Kjelleberg S. Biofilms: an emergent form of bacterial life. *Nature reviews Microbiology*. 2016;14(9):563-75.

258. Derlon N, Massé A, Escudié R, Bernet N, Paul E. Stratification in the cohesion of biofilms grown under various environmental conditions. *Water Research*. 2008;42(8):2102-10.

259. Rochex A, Massé A, Escudié R, Godon J-J, Bernet N. Influence of abrasion on biofilm detachment: evidence for stratification of the biofilm. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. 2009;36(3):467-70.

260. Coufort C, Derlon N, Ochoa-Chaves J, Line A, Paul E. Cohesion and detachment in biofilm systems for different electron acceptor and donors. *Water science and technology*. 2007;55(8-9):421-8.

261. Lau PCY, Lindhout T, Beveridge TJ, Dutcher JR, Lam JS. Differential Lipopolysaccharide Core Capping Leads to Quantitative and Correlated Modifications of Mechanical and Structural Properties in *Pseudomonas aeruginosa* Biofilms. *J Bacteriol*. 2009;191(21):6618-31.

262. Prattterpstra IH, Weerkamp AH, Busscher HJ. Adhesion of Oral Streptococci from a Flowing Suspension to Uncoated and Albumin-Coated Surfaces. *J Gen Microbiol*. 1987;133:3199-206.

263. Sipahi C, Anil N, Bayramli E. The effect of acquired salivary pellicle on the surface free energy and wettability of different denture base materials. *Journal of dentistry*. 2001;29(3):197-204.
264. Lee RG, Adamson C, Kim SW. Competitive Adsorption of Plasma-Proteins onto Polymer Surfaces. *Thrombosis research*. 1974;4(3):485-90.
265. Rupp F, Gittens RA, Scheideler L, Marmur A, Boyan BD, Schwartz Z, et al. A review on the wettability of dental implant surfaces I: Theoretical and experimental aspects. *Acta Biomaterialia*. 2014;10(7):2894-906.
266. Gittens RA, Scheideler L, Rupp F, Hyzy SL, Geis-Gerstorfer J, Schwartz Z, et al. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. *Acta Biomaterialia*. 2014;10(7):2907-18.
267. Anami LC, Pereira CA, Guerra E, Assuncao e Souza RO, Jorge AO, Bottino MA. Morphology and bacterial colonisation of tooth/ceramic restoration interface after different cement excess removal techniques. *Journal of dentistry*. 2012;40(9):742-9.
268. Al-Marzok MI, Al-Azzawi HJ. The effect of the surface roughness of porcelain on the adhesion of oral *Streptococcus mutans*. *The journal of contemporary dental practice*. 2009;10(6):E017-24.
269. Rimondini L, Cerroni L, Carrassi A, Torricelli P. Bacterial colonization of zirconia ceramic surfaces: an in vitro and in vivo study. *The International journal of oral & maxillofacial implants*. 2002;17(6):793-8.
270. Buergers R, Schneider-Brachert W, Hahnel S, Rosentritt M, Handel G. Streptococcal adhesion to novel low-shrink silorane-based restorative. *Dent Mater*. 2009;25(2):269-75.
271. Yoshinari M, Oda Y, Kato T, Okuda K, Hirayama A. Influence of surface modifications to titanium on oral bacterial adhesion in vitro. *J Biomed Mater Res*. 2000;52(2):388-94.
272. Katsikogianni M, Missirlis YF. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions. *European cells & materials*. 2004;8:37-57.

273. Grivet M, Morrier JJ, Benay G, Barsotti O. Effect of hydrophobicity on in vitro streptococcal adhesion to dental alloys. *Journal of materials science Materials in medicine*. 2000;11(10):637-42.
274. Wassmann T, Kreis S, Behr M, Buergers R. The influence of surface texture and wettability on initial bacterial adhesion on titanium and zirconium oxide dental implants. *International Journal of Implant Dentistry*. 2017;3:32.
275. Verran J, Taylor RL, Lees GC. Bacterial adhesion to inert thermoplastic surfaces. *J Mater Sci-Mater M*. 1996;7(10):597-601.
276. Bremer F, Grade S, Kohorst P, Stiesch M. In vivo biofilm formation on different dental ceramics. *Quintessence Int*. 2011;42(7):565-74.
277. Lewandowski Z. Notes on biofilm porosity. *Water Research*. 2000;34(9):2620-4.
278. Pereira S, Anami L, Pereira C, Souza R, Kantorski K, Bottino M, et al. Bacterial Colonization in the Marginal Region of Ceramic Restorations: Effects of Different Cement Removal Methods and Polishing. *Oper Dent*. 2016;41(6):642-54.
279. Netuschil L, Reich E, Unteregger G, Sculean A, Brex M. A pilot study of confocal laser scanning microscopy for the assessment of undisturbed dental plaque vitality and topography. *Arch Oral Biol*. 1998;43(4):277-85.
280. Brentel AS, Kantorski KZ, Valandro LF, Fúcio SB, Puppini-Rontani RM, Bottino MA. Confocal Laser Microscopic Analysis of Biofilm on Newer Feldspar Ceramic. *Oper Dent*. 2011;36(1):43-51.
281. Dittmer MP, Hellemann CF, Grade S, Heuer W, Stiesch M, Schwestka-Polly R, et al. Comparative three-dimensional analysis of initial biofilm formation on three orthodontic bracket materials. *Head & face medicine*. 2015;11:10.
282. de Fúcio SB, Puppini-Rontani RM, de Carvalho FG, Mattos-Graner Rde O, Corrêa-Sobrinho L, Garcia-Godoy F. Analyses of biofilms accumulated on dental restorative materials. *Am J Dent*. 2009;22(3):131-6.
283. Al-Ahmad A, Wiedmann-Al-Ahmad M, Faust J, Bächle M, Follo M, Wolkewitz M, et al. Biofilm formation and composition on different implant materials in vivo. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2010;95B(1):101-9.

284. Naumann M, Sterzenbach G, Proschel P. Evaluation of load testing of postendodontic restorations in vitro: Linear compressive loading, gradual cycling loading and chewing simulation. *J Biomed Mater Res B*. 2005;74B(2):829-34.
285. Borba M, Cesar PF, Griggs JA, Della Bona A. Step-stress analysis for predicting dental ceramic reliability. *Dent Mater*. 2013;29(8):913-8.
286. Silva NRFA, Thompson VP, Valverde GB, Coelho PG, Powers JM, Farah JW, et al. Comparative reliability analyses of zirconium oxide and lithium disilicate restorations in vitro and in vivo. *The Journal of the American Dental Association*. 2011;142(Supplement 2):4S-9S.
287. Silva NRFA, Coelho PG, Fernandes CAO, Navarro JM, Dias RA, Thompson VP. Reliability of One-Piece Ceramic Implant. *J Biomed Mater Res B*. 2009;88B(2):419-26.
288. Silva NRFA, De Souza GM, Coelho PG, Stappert CFJ, Clark EA, Rekow ED, et al. Effect of water storage time and composite cement thickness on fatigue of a glass-ceramic trilayer system. *J Biomed Mater Res B*. 2008;84B(1):117-23.
289. Silva NRFA, Bonfante EA, Rafferty BT, Zavanelli RA, Rekow ED, Thompson VP, et al. Modified Y-TZP Core Design Improves All-ceramic Crown Reliability. *J Dent Res*. 2011;90(1):104-8.
290. Wiskott HWA, Nicholls JI, Belser UC, Wiskott HW, Nicholls JI, Belser UC. Stress fatigue: basic principles and prosthodontic implications. *International Journal of Prosthodontics*. 1995;8(2):105-16.
291. Braem M. Materials for minimally invasive treatments. . In: Roulet JF, Vanherle, G., editor. *Adhesive technology for restorative dentistry*/Roulet, JF [edit]; et al[edit]: Quintessence; 2001. p. 87-95.
292. Rosentritt M, Behr M, Gebhard R, Handel G. Influence of stress simulation parameters on the fracture strength of all-ceramic fixed-partial dentures. *Dent Mater*. 2006;22(2):176-82.
293. Rosentritt M, Behr M, van der Zel JM, Feilzer AJ. Approach for valuating the influence of laboratory simulation. *Dent Mater*. 2009;25(3):348-52.
294. Zahran M, El-Mowafy O, Tam L, Watson PA, Finer Y. Fracture Strength and Fatigue Resistance of All-Ceramic Molar Crowns Manufactured with CAD/CAM Technology. *Journal of Prosthodontics*. 2008;17(5):370-7.

295. Imanishi A, Nakamura T, Ohyama T, Nakamura T. 3-D Finite element analysis of all-ceramic posterior crowns. *J Oral Rehabil.* 2003;30(8):818-22.
296. Nakamura T, Imanishi A, Kashima H, Ohyama T, Ishigaki S. Stress Analysis of Metal-Free Polymer Crowns Using the Three-Dimensional Finite Element Method. *International Journal of Prosthodontics.* 2001;14(5):401-5.
297. Lohbauer U, Krämer N, Petschelt A, Frankenberger R. Correlation of in vitro fatigue data and in vivo clinical performance of a glassceramic material. *Dent Mater.* 2008 24(1):39-44.
298. Proeschel PA, Morneburg T. Task-dependence of activity/bite-force relations and its impact on estimation of chewing force from EMG. *J Dent Res.* 2002;81(7):464-8.
299. Hidaka O, Iwasaki M, Saito M, Morimoto T. Influence of clenching intensity on bite force balance, occlusal contact area, and average bite pressure. *J Dent Res.* 1999;78(7):1336-44.
300. Guess PC, Zavanelli RA, Silva NR, Bonfante EA, Coelho PG, Thompson VP. Monolithic CAD/CAM lithium disilicate versus veneered Y-TZP crowns: comparison of failure modes and reliability after fatigue. *International Journal of Prosthodontics.* 2010;23(5):434-42.