

MARCELO GEOVANNY CASCANTE CALDERÓN

**Influência do aquecimento de agentes de acoplamento químico na resistência
de união de um cimento resinoso à zircônia**

São Paulo

2018

MARCELO GEOVANNY CASCANTE CALDERÓN

**Influência do aquecimento de agentes de acoplamento químico na resistência
de união de um cimento resinoso à zircônia**

Versão Corrigida

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

Orientador: Prof. Dr. Igor Studart Medeiros

São Paulo

2018

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

Cascante Calderón, Marcelo Geovanny.

Influência do aquecimento de agentes de acoplamento químico na resistência de união de um cimento resinoso à zircônia / Marcelo Geovanny Cascante Calderón; orientador Igor Studart Medeiros. -- São Paulo, 2018.

77 p.: fig., tab.; 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 corrigida.

1. Resistência de união - odontologia. 2. Aquecimento. 3. Zircônia. I. Medeiros, Igor Studart. II. Título.

Cascante Calderón MG. Influência do aquecimento de agentes de acoplamento químico na resistência de união de um cimento resinoso à zircônia. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: 07 / 12 /2018

Banca Examinadora

Prof.(a)Dr(a). Leonardo Eloy Rodrigues Filho

Instituição: FOUSP

Julgamento: APROVADO

Prof(a). Dr(a). Lucas Hian da Silva

Instituição: UNICID

Julgamento: APROVADO

Prof(a). Dr(a). Ricardo Sgura

Instituição: UNINOVE

Julgamento: APROVADO

DEDICATÓRIA

À minha esposa, mulher honesta, trabalhadora e dedicada, sem o seu apoio e sacrifício ao cuidado da minha família, não teria sido possível minha concentração nesta tarefa dura e difícil.

Aos meus filhos, Israel e Marcelita, fruto do amor do nosso lar. Por vocês fiz esse esforço, para que amanhã possam ir mais longe e alcançar objetivos maiores em suas vidas. Nada é impossível se eles o propuserem.

Meus pais, obrigado pelo seu apoio incansável, fazendo um grande esforço e sacrifício econômico treinou a pessoa e o profissional que está completando sua formação hoje. Desde a minha infância, eles acreditaram em mim e me estimularam. Sem eles, eu não teria chegado até aqui.

Às minhas irmãs, por serem as melhores irmãs que um ser humano pode ter.

Às minhas cunhadas e à minha sogra estar sempre presente e cuidar da minha esposa e dos meus filhos enquanto eu estava ausente, ajudando a minha dedicação a este trabalho em tempo integral.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Central do Equador e à Universidade de São Paulo, Brasil, porque através de suas respectivas autoridades permitiram a realização de um programa de Doutorado (DINTER), no qual muitos professores tiveram a oportunidade de completar os estudos universitários para o benefício e desenvolvimento de nosso país.

Ao meu Professor Tutor Igor Studart Medeiros, muito obrigado por me ensinar com humildade que a grandeza do conhecimento não é inatingível, mas vem do amor e da dedicação ao trabalho. Você me ensinou a ensinar, no meu retorno ao meu país, vou tentar com todas as minhas forças para colocar em prática tudo o que aprendi com você.

Ao Professor Rafael Yague Ballester por seus ensinamentos, não só da ciência, mas da vida. Eu não havia percebido até hoje como é importante se apresentar como professor.

Ao Professor Paulo Capel, minha eterna gratidão, pois foi um amigo, um suporte, um irmão desse estudante estrangeiro em um país diferente. E foi você, sua esposa e família, que me fizeram sentir mais perto de casa.

Ao Professor Paulo César, por sua amizade e sua personalidade magnética, além de ser, talvez, a pessoa mais conhecedora da cerâmica no mundo. Tive a maravilhosa oportunidade de aprender com você.

Professor Carlos Francci, gostei muito de suas aulas de estética mas, além disso, ensinou-me que a generosidade é uma parte importante de um docente.

Professora Josete Meira, Professor Roberto Braga, Professor Fernando Nogueira, todos vocês são profissionais magníficos na sua área. A Universidade de São Paulo deve se orgulhar de ter seus serviços.

Sr. Antonio, minha admiração e respeito por fazer todas aquelas peças e dispositivos que se imagina e precisa fazer para pesquisas in vitro.

Querida Juliana Dias Aguiar, você foi um anjo no meu caminho e o dos outros equatorianos, que tiveram a sorte de conhecê-la. Eu nunca esquecerei como você nos ajudou. Parou de fazer suas coisas para nos auxiliar nos desafios. Você foi extremamente generosa. Agora você tem um amigo no Equador e sempre terá as portas abertas em minha casa.

Amanda Cavalcante Reis, você foi a segunda pessoa no Brasil a me oferecer sua generosa mão e amizade quando eu cheguei. De alguma forma você ajudou a tornar a minha estadia no Brasil mais agradável.

Aos meus colegas e amigos do Equador, Katty Zurita, Inés Villacis, Eduardo Garrido, Eduardo Cepeda, Roberto Romero, Pablo Garrido, Blanca Real, Fabricio Cevallos, Nilda Navarrete, sem a sua companhia, teria sido muito difícil suportar as longas horas de trabalho em um país estrangeiro.

Alice Natsuko, eu só quero te dizer que te admiro muito por sua dedicação ao seu trabalho. Isto aprendi com você; espero que você tenha sucesso na vida.

Pavel, obrigado por me ensinar de maneira exemplar como se adaptar a um país estrangeiro e adotá-lo como seu.

Sabrina foi uma pessoa que ofereceu sua companhia ao grupo equatoriano de Materiais Dentários, e de alguma forma, conseguiu nos fazer esquecer a tristeza.

À Letícia Morgado e ao professor Roberto Stegun, agradeço por me deixarem assistir parte do curso de Prótese. Letícia, aprendi e gostei muito da dedicação e do cuidado que você coloca em cada paciente da clínica de prótese.

Sandra, Victor Baldo e Mariana Reis, sou eternamente grato a vocês por sua ajuda com meu trabalho e seu acompanhamento no laboratório. Eu não teria completado esta fase se vocês não estivessem lá.

"A coisa maravilhosa sobre aprender é que ninguém pode tirar isso de nós".

B.B. KING

RESUMO

Calderon MGC. Influência do aquecimento de agentes de acoplamento químico na resistência de união de um cimento resinoso à zircônia [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2018. Versão Corrigida.

Esta pesquisa in vitro avaliou a influência do aquecimento de diferentes agentes de acoplamento na resistência de união de um cimento resinoso (Panavia F2.0[®]/Kuraray Noritake, Japão) e uma zircônia (Y-TZP – YZ <Vita>). Inicialmente, placas de zircônia foram silicatizadas com o sistema Rocatec (3M / ESPE). Foram aplicados os agentes de acoplamento químico: Single Bond Universal (3M/ESPE); Monobond N (Ivoclar Vivadent) e Clearfil Ceramic Primer (Kuraray Co); após, foram aquecidos em um forno resistivo em diferentes temperaturas (75^oC e 100^oC) por 5 min, antes da cimentação resinoso de um cilindro de resina composta previamente confeccionado (diam. 0,8 mm). Os grupos controle de cada agente de acoplamento foram mantidos à temperatura ambiente (24^oC). Metade dos corpos-de-prova foi submetida imediatamente ao teste de microcisalhamento (0,5 mm/min) realizado com auxílio de um fio ortodôntico e a outra metade envelhecida por meio de 2.000 ciclos térmicos (5^oC e 55^oC), seguido de armazenamento em água destilada a 37^o C por 2 meses, antes do ensaio mecânico. A análise de variância de três fatores (ANOVA) e o teste de Tukey (p<0,05) mostraram que o aquecimento dos agentes químicos de acoplamento produziu maiores valores de resistência de união entre o cimento e a zircônia. A resistência de união imediata foi superior para o Monobond N (30 MPa) e Single Bond Universal (32,5 MPa). Após o envelhecimento, houve redução da resistência de união em todos os grupos e o grupo Monobond N (16,9 MPa) apresentou resistência de união superior à dos demais. A associação de um tratamento térmico simples a um agente de acoplamento é válida para produzir resistência de união superior entre o cimento resinoso e a zircônia.

Palavras-chave: Resistência de união. Primer cerâmico. Adesivo universal. Aquecimento. Zirconia. Acoplamento químico.

ABSTRACT

Calderon, MGC. Influence of heating of chemical coupling agents on the bond strength of a resin cement to zirconia [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2018. Versão Corrigida.

This in vitro study evaluated the influence of the heating different coupling agents on microshear bond strength between zirconia (Y-TZP-YZ <Vita>) and a resin cement (Panavia F2.0® / Kuraray Noritake, Japan). Initially, the zirconia blocks were silicoated with the Rocatec system (3M / ESPE). After, the chemical coupling agents were applied: Single Bond Universal (3M / ESPE); Monobond N (Ivoclar Vivadent) and Clearfil Ceramic Primer (Kuraray Co). They were then heated in a resistive furnace at different temperatures (75°C and 100°C) for 5 min prior to resin cementation of a preformed resin composite cylinder (0.8 mm diameter). Control groups were maintained at room temperature (24°C). Half of the specimens were immediately submitted to the microshear test (0.5 mm/min) performed with an orthodontic wire and the other half was subjected to 2,000 thermal cycles (5°C and 55°C), followed by storage in distilled water at 37°C for 2 months before the microshear test. 3-way ANOVA and Tukey's test ($p < 0.05$) showed that the heating of the chemical coupling agents produced higher bond strength between the ceramic and resin cement. Immediate bond strength was superior for Monobond N (30 MPa) and Single Bond Universal (32,5 MPa). After aging, there was reduction of bond strength in all groups and the Monobond N group (16,9 MPa) was superior to the others. The combination of a simple heat treatment with a coupling agent is valid to produce greater bond strength.

Keywords: Bonding strength. Primer ceramic. Universal adhesive. Heating. Zirconia. Chemical coupling agents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Hidrólise do silano	30
Figura 2.2 - Molécula de 10-MDP	31
Figura 2.3 - Mecanismos de união do 10-MDP à zircônia	32
Figura 4.1 - Sequência de cortes do bloco de zircônia pré-sinterizada	40
Figura 4.2 - Politriz semi-automática e lixas 600,1000 e 1200	41
Figura 4.3 - Silicatização dos corpos-de-prova	43
Figura 4.4 - Aplicação ativa do agente químico.....	44
Figura 4.5 - Forno experimental para aquecimento dos agentes químicos	45
Figura 4.6 - Delineamento experimental.....	45
Figura 4.7 - Manipulação do cimento resinoso e cimentação do cilindro de resina composta na superfície da zircônia	46
Figura 4.8 - Máquina de ensaio universal e, em detalhe, a imagem do corpo de prova posicionado para o ensaio	47
Figura 4.9 - Posicionamento da gota da água sobre a superfície da zircônia e análise do ângulo de contato formado.....	49
Figura 5.1 - Valores médios dos ângulos de contato após a aplicação dos agentes químicos aquecidos.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1- Materiais utilizados no estudo	39
Tabela 4.2- Ciclos de sinterização da zircônia	41
Tabela 5.1- Resultado da análise de variância de três fatores principais e interações	52
Tabela 5.2- Médias e desvios padrão da resistência de união para os agentes químicos.....	52
Tabela 5.3- Médias e desvios padrão da resistência de união para as diferentes temperaturas	53
Tabela 5.4- Médias e desvios padrão da resistência de união para o envelhecimento	53
Tabela 5.5- Médias e desvios padrão da resistência de união para a interação material x envelhecimento.....	54
Tabela 5.6- Médias e desvios padrão da resistência de união para a interação tripla (agente químico, temperatura, envelhecimento)	55
Tabela 5.7- Porcentagens do padrão de fratura após o ensaio de microcisalhamento	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
Al₂O₃	Dióxido de alumínio
BIS-GMA	Metacrilato de bisfenol-A-glicidila
CR/Y-TZP	União cimento resinoso – zircônia (Y-TZP)
DSC	Calorimetria diferencial por varredura
HCl	Ácido Clorídrico
CO₂	Dióxido de carbono
Er:YAG	Granada de ítrio-alumínio dopada com érbio
mm	Milímetros
mm³	Milímetros Cúbicos
min	Minutos
mm/min	Milímetros por minuto
mW/cm²	MiliWatts por centímetro quadrado
NiCr	Níquel-Cromo
4 META	<i>4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride methyl methacrylate</i>
10-MDP	<i>10-methacryloyloxydecyl dihydrogenphosphate</i>
Nd:Yag	Granada de ítrio-alumínio dopada com neodímio
OH	Hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
PHENIL P	<i>2-phenoxyphosphonyloxy ethyl</i>
PVC	Cloreto de polivinila
r²	Raio ao quadrado
Ra	Rugosidade média superficial
RU	Resistência de União
S	Segundos
SiO₂	Sílica – Dióxido de silício
Si	Silício
SIE	Tratamento ácido de infiltração seletiva
TEGDMA	Dimetacrilato de trietileno glicol
UDMA	Uretano di-metacrilato

VBADTDT

6-4-vinylbenzyl-n-propyl amino-1,3,5-triazine-2,4-dithione

Y-TZP

Zircônia parcialmente estabilizada por ítria

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celcius
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Graus Celcius por minuto
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	Grupo Vinil
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Grupo Allyl
MPa	MegaPascal
N	Newton
μl	Microlitro
μm	Micrometro
$-\text{NH}_2$	Grupo Amino
$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	Grupo Isocianato
$-\text{O}-\text{CH}_3$	Terminação Metoxi
$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Terminação Etoxi
Θ	Ângulo de contato
π	Pi
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1	Zircônia	27
2.2	Mecanismos de União para Y-TZP	28
2.3	Agentes Químicos	29
2.3.1	Silanos.....	29
2.3.2	Monômeros Ácidos Fosfatados	31
2.4	Aquecimento de silanos e <i>primers</i> Erro! Indicador não definido.	
2.5	Envelhecimento "IN VITRO"	34
3	PROPOSIÇÃO	37
3.1	Objetivo Geral	37
3.1.1	Objetivos Especificos	37
4	MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1	Material	39
4.2	Método	40
4.2.1	Corte dos Blocos de Y-TZP	40
4.3	Preparo da Superfície de Zircônia	42
4.4	Distribuições dos Grupos Experimentais	44
4.5	Técnica de Cimentação	46
4.6	Teste Mecânico	47
4.6.1	Ensaio de Resistência ao Microcisalhamento	47
4.7	Ângulo de Contato e Energia de Superfície	49
5	RESULTADOS	51
5.1	Resistencia de União entre o Cimento e a Zircônia	51
5.2	Padrão de Fratura	56
5.3	Ângulo de Contato	57
6	DISCUSSÃO	59
7	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O uso de restaurações totalmente cerâmicas tem aumentado nos últimos anos especialmente em razão do crescimento do apelo à estética. Dentro deste contexto, precisa-se de um material que seja capaz de suportar os esforços mecânicos da boca com espessuras mínimas, boa estética, confiabilidade e durabilidade.

As cerâmicas destinadas ao uso odontológico tem experimentado uma evolução grande neste século ^(6, 7). Um destaque tem sido observado para a zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) devido, principalmente, a suas elevadas propriedades mecânicas e estabilidade química. Dentre as propriedades mecânicas, destacam-se sua alta dureza, resistência ao desgaste, alta tenacidade à fratura, resistência à corrosão, além da biocompatibilidade ^(8, 9).

Por outro lado, as próteses bilaminadas em zircônia apresentam pelo menos duas grandes desvantagens: alto índice de fratura por falhas catastróficas, especialmente pelo lascamento (*chipping*) da porcelana de cobertura ⁽¹⁰⁻¹²⁾ e a dificuldade de estabelecer união confiável e durável aos cimentos resinosos, em razão, principalmente, da alta estabilidade química da superfície da zircônia ⁽¹³⁻¹⁵⁾. A falta de união químico-mecânica pode trazer consequências a longo prazo como a infiltração marginal e o descolamento da restauração.⁽¹⁴⁾ Um estudo clínico retrospectivo de 3 anos de acompanhamento indicou que a segunda maior complicação encontrada para falhas das coroas unitárias de Y-TZP foi o descolamento. ¹⁶

Os procedimentos para cimentação de próteses de zircônia na boca são variados e devem ser respeitados para que se obtenha sucesso. Pesquisas demonstraram que o incorreto tratamento das superfícies da estrutura dental remanescente ou da superfície interna da cerâmica podem levar ao fracasso da restauração ⁽⁵⁾, especialmente quando consideradas as características próprias do ambiente oral, como a variação de temperatura, pH e ciclos mastigatórios. ⁽¹⁶⁾

Diferentemente das cerâmicas vítreas que podem ser condicionadas com ácido fluorídrico, a zircônia é considerada ácido-resistente devido à sua composição e à estrutura cristalina estável. ⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. Por isso, estratégias específicas de modificação da

superfície da zircônia são propostas para melhorar sua adesão aos cimentos resinosos e obter uma união durável. As estratégias incluem: desgastes com discos e pontas diamantadas ⁽²⁰⁾; jateamento de partículas de alumina (Al_2O_3) e Al_2O_3 revestidas com sílica (SiO_2) em diferentes tamanhos ⁽²¹⁾; a cobertura da superfície interna com vidros ou porcelanas de baixa fusão; a infiltração seletiva de vidro (SIE - *selective infiltration etching*) ^(22, 23); além de tratamento com diversos tipos de *lasers* (e.g. Nd:YAG, CO_2 , Er:YAG). ⁽²⁴⁾ Complementarmente, o uso de agentes de acoplamento químico, cimentos resinosos e *primers* que contem MDP (10-methacryloyloxydecyl dihydrogenphosphate) e outros agentes fosfatados bifuncionais tem sido sugeridos para aumentar a resistência de união entre os cimentos resinosos e a zircônia ^(2, 25-27) ⁽⁴⁾

Além da associação de modificações na superfície interna da zircônia para a produção de retenções mecânicas com agentes de acoplamento, a literatura tem apontado o aquecimento dos agentes de união (silanos e *primers* cerâmicos) para favorecer a união dos cimentos resinosos à superfície cerâmica, tanto para as cerâmicas vítreas quanto para as cristalinas. ⁽²⁸⁻³⁰⁾ Todavia, restam dúvidas quanto à resposta ao aquecimento em produtos com formulações distintas, como os adesivos universais, a temperatura indicada para o aquecimento e a manutenção de resistência de união a longo prazo.

Neste sentido, o presente estudo se propõe a avaliar o efeito do aquecimento de *primers* cerâmicos e de um adesivo universal sobre a resistência de união de um cimento resinoso à zircônia testada imediatamente e após envelhecimento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Zircônia (Y-TZP)

Nos últimos anos, as cerâmicas dentárias têm alcançado um grande interesse principalmente devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e químicas.^(6, 31) Dentro deste desenvolvimento, a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítrio (Y-TZP) aparece como uma alternativa para restaurações dentárias extensas e estéticas, devido à sua elevada resistência à flexão (700 a 1200 MPa) e tenacidade à fratura (7 a 10 MPa.m^{-1/2}), alto módulo de Young, além de biocompatibilidade, estabilidade dimensional e cor favorável se comparada ao metal.^(26, 32-35)

Estudos clínicos realizados para avaliar a resistência da zircônia aos esforços mastigatórios mostram que ele apresenta resistência compatível para confecção de próteses unitárias e próteses parciais fixas.^(10, 11, 36), pinos endodônticos⁽³²⁾ braquetes ortodônticos, implantes e pilares protéticos.^{(33) (37)}

A Y-TZP pode ser cimentada com cimentos convencionais, como fosfato de zinco, ionômeros de vidro e cimentos resinosos,⁽³⁸⁾ no entanto, o sucesso clínico a longo prazo das restaurações baseia-se na estabilidade e retenção da peça⁽³⁹⁾ (22, 38, 40) na correta adaptação marginal⁽¹³⁾ e na vedação de microtrincas da superfície interna das peças cerâmicas após jateamento com partículas de Al₂O₃.⁽⁴¹⁾ Neste sentido, um recente estudo⁽⁴²⁾ aponta que a cimentação adesiva de coroas de zircônia aumenta a sua resistência à fadiga.⁽⁴³⁾

Dentre as muitas técnicas que foram descritas para melhorar a adesão entre as cerâmicas vítreas estão o condicionamento com ácido fluorídrico de 5 a 10% e a aplicação de um silano.^(29, 44, 45) Porém, este método não funciona em cerâmicas cristalinas, como alumina e zircônia, que não permitem condicionamento com o ácido fluorídrico. As cerâmicas cristalinas estão classificadas dentro do grupo das cerâmicas ácido-resistentes e materiais não condicionáveis.^{(38, 46) (47)}

Neste sentido, para as cerâmicas policristalinas, várias estratégias foram criadas para modificar a superfície da zircônia, no intuito de deixá-la mais reativa para receber um agente de acoplamento e um cimento resinoso e promover a adesão confiável e de qualidade. Atualmente, estes métodos de modificação podem ser classificados em dois grandes grupos: mecânicos e químicos, que incluem o uso de: jateamento com partículas de Al_2O_3 revestidas com sílica, soluções químicas, *laser*, agentes químicos de acoplamento, entre outros. ⁽⁴⁸⁾

2.2 Mecanismos de União para Y-TZP

Dentre as múltiplas estratégias que foram desenvolvidas para melhorar a união da zircônia ao cimento resinoso, destacam-se duas: mecânica e química.

Na estratégia mecânica, baseada principalmente na criação de rugosidade na superfície da cerâmica, destaca-se o jateamento com 2 tipos de partículas: de óxido de alumínio (Al_2O_3) somente, e outra de Al_2O_3 revestidas com sílica. Este último tratamento é denominado na literatura como silicatização ou tratamento triboquímico.

Os tratamentos das superfícies com jateamento por partículas de alumina foram pesquisados por Tanaka et al, já em 1986, para melhorar a adesão entre uma liga metálica e uma resina acrílica. Os pesquisadores definiram aquele tratamento como um método que incrementa a rugosidade da superfície, remove mecanicamente os contaminantes da superfície e facilita o molhamento pelos adesivos. ⁽⁴⁹⁾

O uso exclusivo de jateamento de alumina para modificação da superfície da zircônia produz uma interface zircônia-cimento instável a longo prazo. ^(19, 23, 24) Keshvad et al. verificaram que a combinação do jateamento de Al_2O_3 e a aplicação de um silano foi capaz de melhorar a resistência de união nas cerâmicas de dissilicato de lítio, enquanto no grupo das zircônias foram observados valores muito baixos, até mesmo nulos, após a termociclagem. Para melhorar a adesão a materiais cristalinos, tratamentos de superfície específicos são propostos. ^(42, 50)

Muitos projetos de pesquisa concentraram seus esforços no desenvolvimento de uma técnica que combina retenção mecânica e adesão química para alcançar melhores resultados. As evidências científicas destacam a silicatização combinado com o uso de agentes químicos de acoplamento, como silanos e *primers* cerâmicos ou adesivos/cimentos baseados em uma molécula conhecida como 10-MDP. (10-methacryloyloxydecyl dihydrogenphosphate) ⁽⁵¹⁾

As partículas de Al_2O_3 revestidas com sílica, quando lançadas em altas velocidades e pressão, colidem no zircônia e criam micro-retenções assim como depositam uma camada de sílica, aderida à superfície em razão do impacto.⁽⁵²⁾ Após a silicatização, um agente químico como o silano é aplicado para o estabelecimento de ligações químicas por grupamentos silanol ao silício presente na superfície, o que permite aumentar a resistência de união, quando um cimento resinoso é usado.⁽⁵³⁾

2.3 Agentes Químicos

2.3.1 Silanos

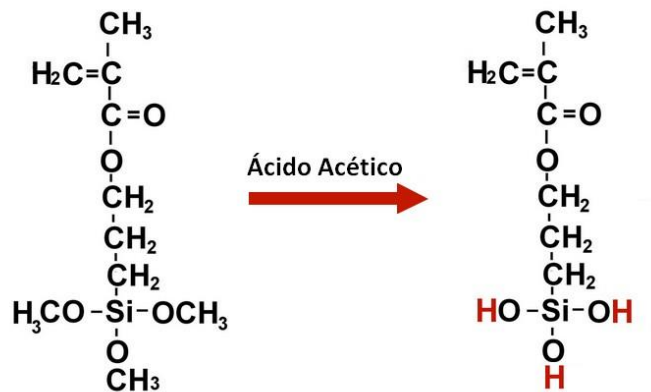
Os agentes de acoplamento químico conhecidos como silanos ou compostos organo-funcionais são substâncias químicas que contém átomos de carbono e silício que são capazes de se unir à matriz orgânica da resina, por meio da dupla ligação de carbonos, e à partículas inorgânicas por meio do grupamento silanol ⁽⁵⁴⁾.

Os dois extremos da cadeia orgânica do silano são formados, de um lado por grupos vinil ($-CH=CH_2$), allyl ($-CH_2CH=CH_2$), amino ($-NH_2$) ou isocianato ($-N=C=O$), capazes de reagir quimicamente e polimerizar com uma matriz orgânica da resina composta; E o outro extremo apresenta terminações alcoxi, methoxi ($-O-CH_3$) ou etoxi ($-O-CH_2CH_3$) que, após hidrólise, reagem com os substratos inorgânicos formando ligações covalentes.^(1, 54)

Para serem capaz de atuar como agentes de ligação, os silanos devem ser hidrolisados previamente em uma solução aquosa.^{(54) (55) (56)} A hidrólise consiste na

reação do grupamento alcoxi com o ácido acético em meio aquoso, convertendo o terminal alcoxi em um grupo silanol (SiOH), liberando álcool como resíduo da reação (Figura 2.1).

Figura 2.1 – Hidrólise do silano



Fonte: Alex ⁽⁵⁵⁾

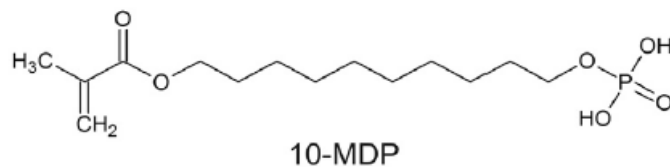
Há evidências científicas de que, para acelerar o mecanismo de interação química entre silanos e superfícies inorgânicas, o uso do aquecimento pode aumentar a resistência de união entre as cerâmicas e cimentos.⁽⁵⁷⁻⁶⁰⁾ No entanto, ainda não há consenso sobre qual é a temperatura ideal para produzir um efeito melhor.

2.3.2 Monômeros Ácidos Fosfatados

Os monômeros ácido-fosfatados: 6-4-vinylbenzyl-*n*-propyl amino-1,3,5-triazine-2,4-dithione (VBADTDT)⁽⁶¹⁾, 4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride methyl methacrylate (4 META)⁽⁶²⁾, 2-phenoxyphosphonyloxy ethyl (PHENIL P)⁽⁶³⁾, 10-methacryloyloxydecyl dihydrogenphosphate (10-MDP)⁽⁶³⁾ foram documentados na literatura como moléculas capazes de estabelecer ligações primárias com a zircônia.^(2, 25, 62-64)

A literatura tem dado maior destaque para a molécula de 10-MDP (Figura 2.2) que possui um grupo éster fosfato (PO₄) em um dos extremos que, por meio dos átomos de oxigênio do fosfato, forma ligação com a zircônia e, no outro extremo, um grupo vinil que reage com os monômeros do cimento resinoso devido principalmente grupos metacrílicos funcionais.^{(34, 65) (66)}

Figura 2.2 - Molécula de 10-MDP

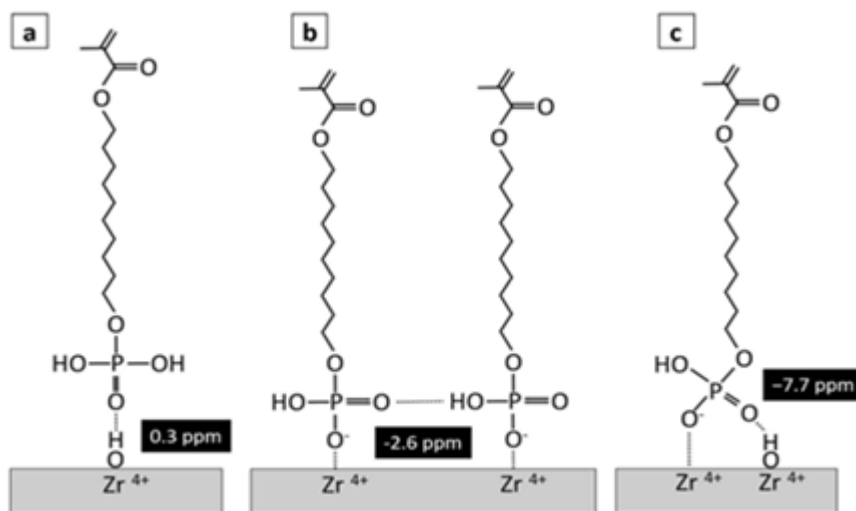


Fonte: Adaptado de Tiane et al.⁽⁶⁷⁾

Estudos mostram que o uso de material com 10-MDP, após abrasão a ar de partículas de Al_2O_3 , é capaz de aumentar a resistência de união entre a zircônia e os cimentos resinosos. ^(25, 68) 14 Jin-Soo Ahn et al. ⁽⁵⁴⁾ estudaram esse fenômeno, mas usaram um cimento e um *primer* à base de 10-MDP e concluíram que a maior resistência de união foi alcançada quando um *primer* com 10-MDP foi utilizado

Nagaoka et al. mencionam três prováveis mecanismos de interação da molécula de MDP com a zircônia: no primeiro, o monômero MDP se liga na superfície da zircônia através da união do hidrogênio (Zr-OH) ao grupo fosfato P=O,⁽³⁴⁾ confirmando os achados de Ying Chen et al. ⁽⁶⁵⁾; no segundo modelo, forma-se uma ligação iônica entre a zircônia e o 10-MDP; e no terceiro modelo, a ligação se produz com uma combinação destes dos anteriores (Figura 2.3).

Figura 2.3 - Mecanismos de união do 10-MDP à zircônia



Fonte: Nagaoka et al. ⁽³⁴⁾

Embora os melhores resultados, em termos de resistência de união desta molécula, sejam obtidos quando combinados com o tratamento triboquímico, o 10-MDP é capaz de elevar a resistência de união mesmo sem jateamento. Um estudo comparou a resistência de união entre diferentes adesivos que continham 10-MDP em diferentes concentrações, sem uso do jato de Al_2O_3 , e observou que os adesivos que

contém o 10 MDP são capazes de se ligar quimicamente a uma camada de óxido de uma superfície de estrutura cristalina, resultando em ligações químicas secundárias na interface. ⁽⁶⁹⁾ Embora as ligações secundárias estejam presentes, as moléculas de 10-MDP se encontram dispersas de maneira irregular e aumentam a hidrofilia da interface de união. ⁽⁶⁸⁾

2.4 Aquecimento de silanos e *primers*

O calor é uma forma de energia, chamada energia térmica, que é capaz de ser transmitida de um corpo para outro. Na odontologia, o calor é usado principalmente para plastificação (no caso de materiais termoplásticos) ou alterar propriedades mecânicas e físicas de diversos materiais. Procedimentos como endurecer uma liga metálica, aumentar as propriedades elásticas de um fio de ortodontia, aumentar o grau de conversão de uma resina também são procedimentos clínicos ou laboratoriais que utilizam o calor para favorecer o alcance de propriedades desejadas dos materiais. ⁽⁵²⁾

Dentro deste contexto, existem trabalhos que usam o calor no intuito de aprimorar o comportamento de alguns adesivos odontológicos, *primers*, silanos e sua resistência de união a diferentes substratos, como as cerâmicas. Diversos trabalhos mostram que o calor propicia o aumento da resistência de união entre os silanos e diferentes substratos, como porcelanas, fibras de vidro e até mesmo a zircônia. No entanto, apesar das muitas investigações, ainda ficam dúvidas sobre a temperatura e o tempo mais favoráveis, que fonte de calor utilizar e se o benefício alcançado é durável ao longo do tempo. ^{(28-30, 57, 58, 60, 70) (58, 71)}

Fabianelli et al. ⁽³⁰⁾ e de Figueiredo et al. ⁽⁵⁷⁾ estudaram o aquecimento de silanos e explicaram que a evaporação e a eliminação dos solventes no interior da camada de silano aumentam a presença de ligações de siloxano, o que permitiria ter mais terminais de união. De Carvalho et al. ⁽²⁷⁾ explicam que essa evaporação de solventes promove a formação de ligações covalentes na interface silano e cerâmica, tornando-a mais forte e resistente.

Silva et al. investigaram três temperaturas diferentes (45^o C, 79^o C, 100^o C), e observaram um melhor desempenho dos valores de adesão para 79^oC. A justificativa

está baseada na composição do *primer* utilizado (70% de álcool), e no ponto de ebulição (80°C), que propiciou a formação de uma rede polimérica sem substâncias voláteis. (60)

Barghi et al. explicam que o silano forma uma camada com três subcamadas. A camada mais interna está em contato com a cerâmica é a mais forte e que realmente está fazendo a adesão. As outras duas seriam mais superficiais e estariam em contato com o ambiente externo, portanto seriam as mais fracas. Quando submetidas ao calor, estas últimas evaporariam, deixando exposta a camada interna mais forte. (28)

No que diz respeito à longevidade da resistência de união obtida com uso de silanos aquecidos, Pinto et al sugerem que as reações de condensação dos silanos continuariam a se formar com a passagem do tempo, proporcionando estabilidade à camada mais interna do silano. (71)

2.5 Envelhecimento "IN VITRO"

O desempenho adesivo pode ser avaliado por meio de testes laboratoriais (*in vitro*) que visam avaliar o desempenho dos materiais sob os complexos esforços mecânicos. Para tanto, muitas pesquisas utilizam dois ou mais métodos para obter melhores evidências. (72)

Muitos métodos são propostos para realizar o envelhecimento acelerado dos materiais, entre elas podemos citar: imersão em água destilada, água fervente, exposição a HCl, tratamento em autoclave, ciclagem mecânica e ciclagem térmica. (72)

A termociclagem produz uma fadiga na interface devido às diferenças no coeficiente de expansão térmica entre a resina e a cerâmica e pode causar o aparecimento de microfissura e conseqüente fratura na interface adesiva. (73). Além disso, a água conduz à degradação hidrolítica da matriz orgânica e acelera o processo de envelhecimento de muitos materiais adesivos. (74) De acordo com Gale et al. (1999) não há padronização nos parâmetros utilizados, no que se refere ao número de ciclos térmico (300 a 1.000.000), nas temperaturas (0° C a 100°C) e no tempo de permanência em cada temperatura (10s a 240 s).

Os tratamentos térmicos em autoclaves demonstraram induzir algum grau de envelhecimento e têm sido propostos para produzir degradação térmica da zircônia. ⁽⁷⁵⁾ Todavia, os tratamentos de autoclave não são utilizados para materiais resinosos.

Estudos mostram que o armazenamento em água pode causar sua penetração e amolecimento da matriz do cimento e na estrutura resinosa, prejudicando a adesão. ^(76, 77) Além disso, especula-se que a água pode causar hidrólise no silano, enfraquecendo a união entre a matriz de resina e suas cargas. ⁽⁷⁸⁾ Por estas razões, os métodos de envelhecimento relacionados com a imersão em água são amplamente utilizados em testes in vitro. Não há consenso na literatura sobre a temperatura e os períodos de imersão, Os métodos mais comuns de envelhecimento por armazenagem para avaliar a resistência de união entre a zircônia e um cimento resinoso são: imersão em água deionizada 37⁰ C por uma semana, água aquecida por 8h; imersão em água a 37⁰ C por 2 meses, assim como 1, 3, 6 meses de armazenamento. ^(78, 79)

3 PROPOSIÇÃO

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi o de avaliar a influência do aquecimento de *primers* cerâmicos e de um adesivo universal na resistência de união de cimentos resinosos à zircônia (Y-TZP) imediatamente após a confecção da interface ou após envelhecimento.

3.1.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste estudo foram:

1. Avaliar a influência do aquecimento de *primers* cerâmicos e um adesivo universal em duas temperaturas (75°C e 100°C), na resistência de união e padrão de fratura da interface de união de um cimento resinoso à zircônia, após 24h e envelhecimento de 2 meses em água e 2000 ciclos térmicos (5°C e 55°C)

HIPÓTESE Experimental: O aquecimento dos agentes de acoplamento é capaz de aumentar a resistência de união imediata (24h) e após o envelhecimento da interface cimento resinoso-zircônia.

2. Avaliar o ângulo de contato que se forma entre a água e a superfície da zircônia após a aplicação e aquecimento dos agentes de acoplamento em duas temperaturas (75°C e 100°C)

HIPÓTESE Experimental: O aquecimento dos agentes de acoplamento altera o ângulo de contato da superfície da zircônia com a água

Os grupos experimentais foram comparados com os grupos controle produzidos e mantidos à temperatura ambiente (24°C).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Para esta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Materiais utilizados no estudo ⁽¹⁻⁵⁾

Material	Fabricante	Lote	Composição
Zirconia Vita YZT	Vita Blocks Zahnfabrik, Bad Saackingen, Germany	Lot51330	ZrO ₂ (90-94% em peso) Y ₂ O ₃ (4-6% em peso) Al ₂ O ₃ (0,3 %)
Single Bond Universal	3M/ ESPE	665023	10-MDP, monômero fosfato ácido, dimetacrilato, hema, vitrebond copolímero, partículas inorgânicas, etanol, água, silano.
Monobond N	Ivoclar/vivadent	W32658	Etanol, silano, metacrilato fosfórico, sulfeto de metacrilato
Clearfil Ceramic <i>Primer</i>	Kuraray Noritake Dental Inc.Okayama Japão	9C0014	10-MDP, etanol ,3- methacryloxypropyl trimethoxy silano
Panavia F 2.0	Kuraray Noritake Dental Inc.Okayama Japão	000056	10- MDP, dimetacrilatos alifáticos, sílica, canforoquinona, iniciadores, catalisadores.
Rocatec	3M/ ESPE	539858	Partículas de óxido de alumínio modificadas por sílica (30 µm)

4.2 Método

4.2.1 Corte dos Blocos de Y-TZP

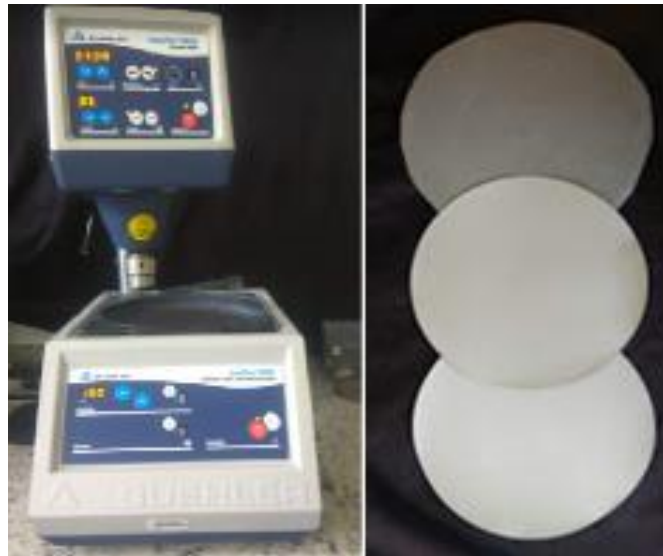
Foram utilizados 40 blocos pré-sinterizados de cerâmica de zircônia (Vita YZ-20/19, Cor LL1 <VITA Blocks Zahnfabrik, Bad Saackingen, Germany), seccionados em máquina de corte Isomet 1000 (Buehler, Lake Bluff, USA) com disco diamantado de 0,3 mm de espessura (Extec-Blade. XL 12235, Extec Corp., Enfield, CT, USA), de modo a produzir placas com dimensões aproximadas de 16 x 7 x 2 mm ^(19, 80) (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Sequência de cortes do bloco de zircônia pré-sinterizada



Um dos lados dos blocos pré-sinterizados foi polido em uma Politriz semi-automática (Ecomet 3000 <Buehler, Illinois, USA), com uma sequência gradual de lixas de carboneto de silício de granulação 600, 1000 e 1200⁽⁸¹⁾ (SiC Grinding Buehler, Dresden, Germany). O polimento da zircônia visou unicamente a padronização da superfície para adesão.

Figura 4.2 - Politriz semi-automática e lixas 600,1000 e 1200



A sinterização da zircônia foi realizada em um forno Zyrcomat (VITA Zahnfabrik, Bad Saackingen, Germany), de acordo com as recomendações do fabricante (Tabela 4.2). Após a sinterização, as placas ficaram com dimensões aproximadas de 12 x 6 x 1,5 mm.^(19, 80)

Tabela 4.2 - Ciclos de sinterização da zircônia

Sinterização	Temperatura Pré-secagem (C°)	Tempo Pre secagem	Tempo Elevação da temp.	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temp. Atingida (C°)	Manutenção na temp.	Vácuo
Inicial (Limpeza)	600	0:03	0:03	33	1310	5.00	0.00
Final (Regeneração)	500	0.00	0:005	100	1000	15.00	0.00

Fonte: O autor

4.3 Preparo da Superfície de Zircônia

As placas foram lavadas em água com auxílio de uma cuba ultrassônica (Ultrasonic Clear CBU-100) por 3 min. Depois, foram cuidadosamente manipuladas com pinças e luvas para secagem com jato de ar.⁽⁸²⁾

Em seguida, as superfícies de todas as placas de zircônia foram jateadas com jato de partículas de 30 μm de óxido de alumínio recobertas com sílica (Rocatec Soft <3M/ESPE. St Paul. MN. USA>), procedimento chamado de silicatização. Utilizou-se um ângulo de incidência de 45° a uma distância padrão de 10 mm, com auxílio de suporte que padroniza o ângulo e a distância (Figura 4.3). O jateamento foi realizado com pressão de 2,8 libras e tempo de 15 s.⁽⁸³⁾ Depois, as superfícies foram lavadas com água destilada por 30 s e secas com jato de ar por 20 s.

Figura 4.3 – Dispositivo para padronização no procedimento de silicatização.



Fonte: O autor

Para efeito de caracterização da superfície da zircônia, após a silicatização, a rugosidade foi medida e comparada com a rugosidade da superfície polida. O ensaio foi feito com auxílio do perfilômetro (Dektak D150 <Veeco. Nova Iorque. EUA>) com raio de ponta de 12,5 μm . Foram realizadas cinco varreduras sobre cada superfície com e sem jateamento ($n=4$). Os dados de R_a (rugosidade média) foram analisados para caracterização da rugosidade superficial através do um teste de T de Student para amostras pareadas ($p<0,05$).

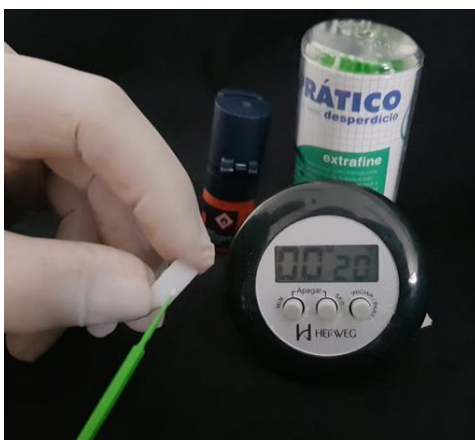
Para preparação dos cilindros de resina composta previamente à produção das interfaces de união, foram adquiridos 3 metros de tubo *tygom* (Saint-Gobain Northampton. Massachusetts, USA) de 0,8 mm de diâmetro que foram cortados em frações de 1 mm de comprimento. Cada tubo cortado foi preenchido com resina composta (Filtek Z250, cor B2 <3M/ESPE, St. Paul, MN, USA>) para preparar 1600 cilindros de resina. ^(19, 82)

Todos os palitos foram fotoativados com uma fonte de luz (Led VALO Cordless, Ultradent Products, South Jordan. UT. USA.), com uma irradiância de 1100 mW/cm^2 por 20 s.⁽¹⁹⁾ Ao final, o diâmetro dos palitos de resina composta foram medidos com paquímetro digital (Mitutoyo America Corporation. Aurora. Illinois. USA).

4.4 DISTRIBUIÇÕES DOS GRUPOS EXPERIMENTAIS

Após a silicatização, aplicou-se uma camada do agente de acoplamento: Single Bond Universal ou Monobond N ou Clearfil Ceramic Primer, ativamente por 20 s, até a verificação da superfície totalmente brilhante (Figura 4.4)

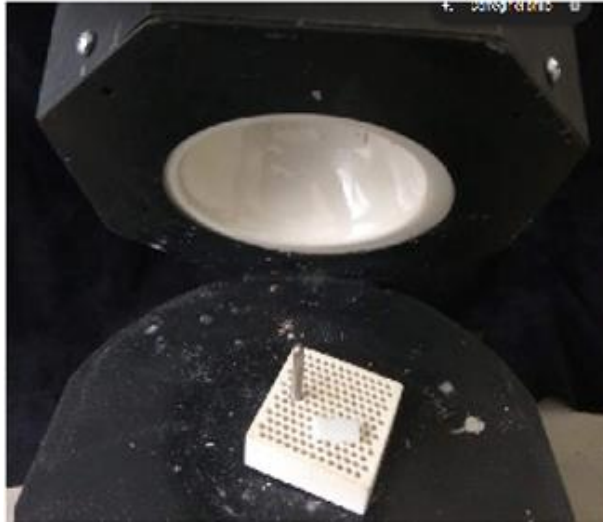
Figura 4.4 - Aplicação ativa do agente químico por 20 s.



Em seguida, após a aplicação do agente de acoplamento, o corpo-de-prova foi levado ao forno resistivo, para o tratamento térmico nas temperaturas pré-estabelecidas: 75⁰C e 100⁰C, durante 5 min, de acordo com o grupo experimental. O grupo controle de cada agente de acoplamento foi mantido em ambiente climatizado à temperatura de 24⁰C por 5 min.

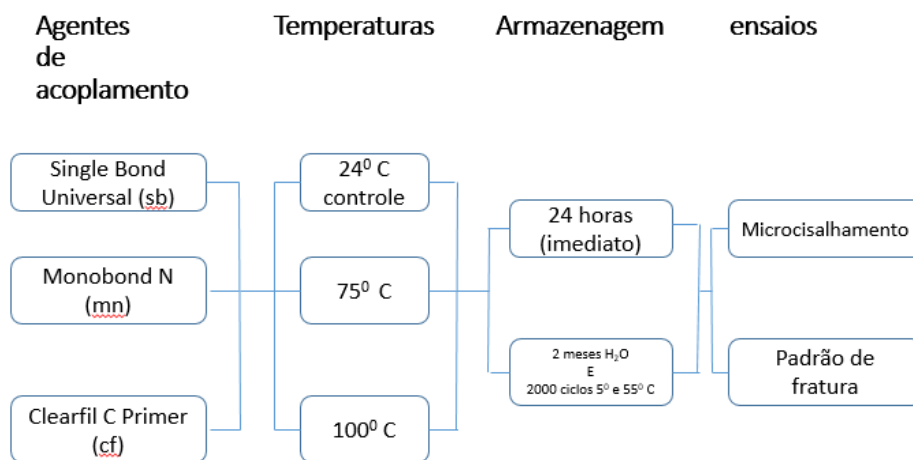
O forno resistivo utilizado foi desenvolvido no Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da USP especificamente para o aquecimento de materiais odontológicos. O forno apresenta uma taxa de aquecimento de 50⁰C/min, e estabiliza na temperatura desejada com uma variação de 1 a 2 graus. O aquecimento do forno é produzido por uma resistência elétrica embutida em uma cúpula de cerâmica (Figura 4.5).

Erro! Fonte de referência não encontrada. - Forno experimental para aquecimento dos agentes químicos



O delineamento experimental está exposto na figura 4.6.

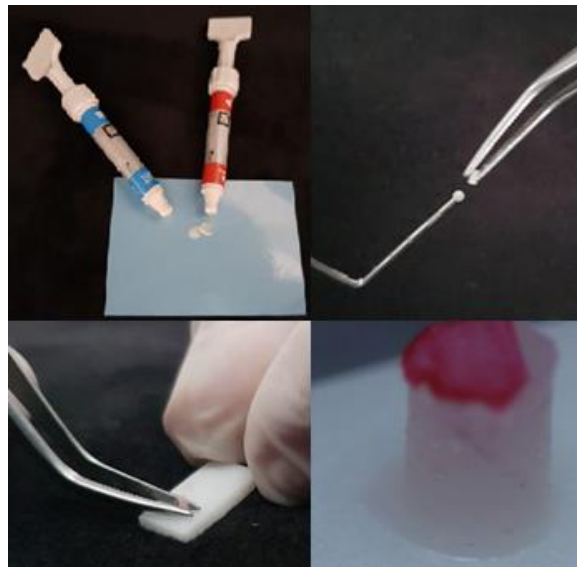
Figura 4.5 - Delineamento experimental



4.5 Técnica de Cimentação

Imediatamente após dispensar partes iguais das duas seringas do cimento Panavia, misturou-se por 20 s, controlado por um cronômetro digital. Aplicou-se uma gota de cimento, com auxílio de uma sonda periodontal, em um dos extremos do cilindro de resina composta previamente produzido, que foi posicionado perpendicularmente à superfície da zircônia. Com cuidado, retirou-se o excesso de cimento no entorno do palito de resina com uma lâmina de bisturi No 11 (Figura 4.6). Em seguida, procedeu-se a fotoativação com um aparelho LED VALO (VALO Cordless, Ultradent Products, South Jordan, UT, USA), com uma irradiância de 1100 mW/cm², por 20 seg.

Figura 4.6 - Manipulação do cimento resinoso e cimentação do cilindro de resina composta na superfície da zircônia



Foram cimentados seis cilindros de resina composta em cada superfície das placas de zircônia. Três palitos de cada superfície foram submetidos ao teste de microcisalhamento imediato (24h após a cimentação) e os outros três palitos foram ensaiados após termociclagem com 2000 ciclos com banhos de 30 segundos com água destilada a 5°C e 55°C, seguido de um período de 2 meses de armazenagem⁽⁷³⁾ em água destilada em estufa a 37°C. Durante o período de armazenagem, a troca de água foi realizada semanalmente.

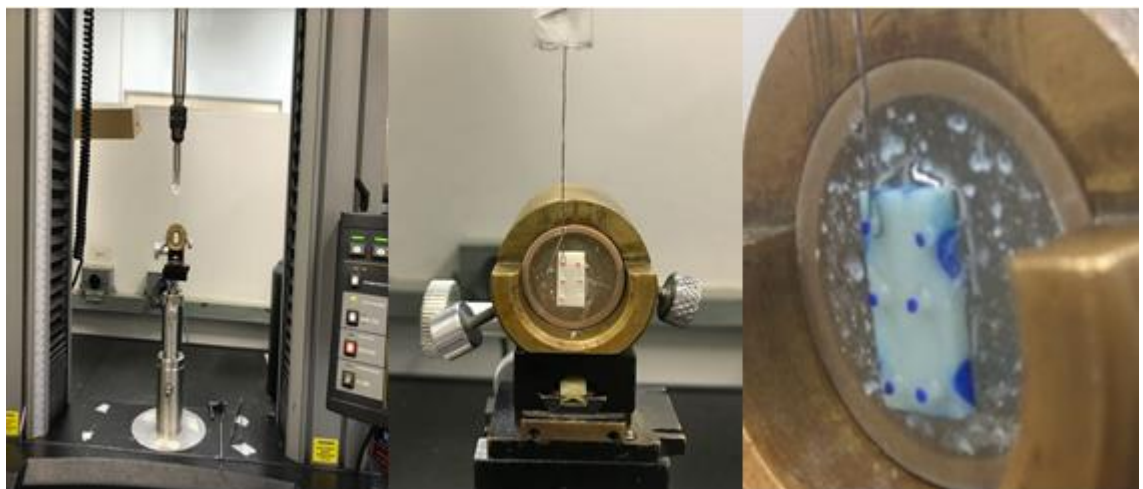
4.6 Teste Mecânico

4.6.1 Ensaio de Resistência de união

A resistência de união por meio do ensaio de microcisalhamento foi realizada na máquina universal de ensaios mecânicos (Instron, modelo 5565, Instron Corp, Canton MA, EUA). As placas de zircônia (n=14) foram embutidas em resina acrílica dentro de um cano de PVC, adaptadas a uma matriz metálica, de modo a deixar a superfície da zircônia paralela ao longo eixo do atuador da máquina de testes (Figura 4.7).

O teste de microcisalhamento foi realizado com auxílio de um fio ortodôntico de aço inoxidável com 0,2 mm de diâmetro (Morelli Ortodontia, Sorocaba, Brasil) preso ao prolongamento superior do atuador da máquina e simultaneamente ao cilindro do corpo de prova. Teve-se sempre a precaução do fio ortodôntico ficar encostado sempre sobre a superfície da zircônia. O ensaio foi feito com velocidade do atuador de 0,5 mm/min.

Figura 4.7 - Máquina de ensaio universal e, em detalhe, a imagem do corpo de prova posicionado para o ensaio



Os valores de resistência de união foram obtidos a partir da mensuração de carga necessária para provocar o início da fratura e foram expressos em newtons (N)

e convertidos em megaPascal. Os dados foram submetidos à análise da normalidade pelo teste Kolmogorov-Smirnov ($\alpha=0,05$), aplicado para as duas variáveis independentes: Material e Temperatura. Para a análise de semelhança entre as variâncias (homocedasticidade), optou-se pelo teste de Levene ($\alpha=0,05$).

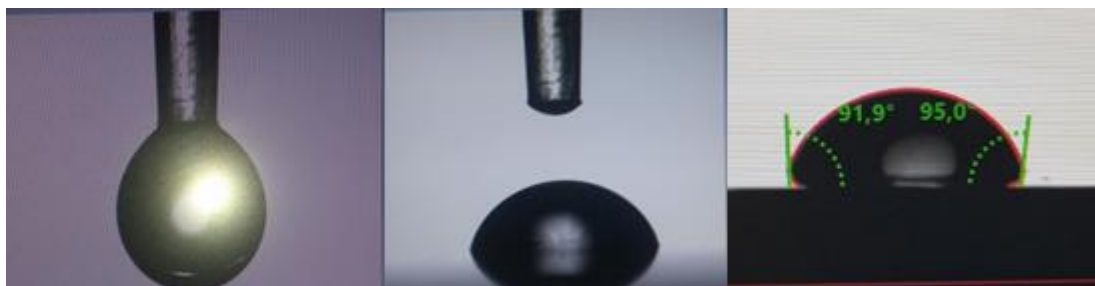
Devido ao grande número de medidas repetidas, foi feita a análise denominada Modelos Lineares Mistos: ANOVA 3 fatores (*Split-plot*) com ajuste de Greenhouse-Geisser e um fator (envelhecimento) sendo considerado uma medida repetida ($\alpha=0,05$). Para conhecer a diferença entre os grupos, aplicou-se um teste post-hoc de Tukey. Para esta análise, foi utilizado o programa computacional SPSS v.22. (IBM).

4.7 Ângulo de Contato e Energia de Superfície

Para a análise do ângulo de contato formado entre uma gota de água destilada e a superfície da zircônia após a aplicação dos agentes de acoplamento e tratamento térmico, um goniômetro Drop Shape Analyzer (DSA25, Krüss, Hamburg, Germany) foi utilizado com base no método da gota séssil.⁽⁶³⁾ O goniômetro está equipado com uma microseringa capaz de produzir gotas de até 0,2 µl na superfície do corpo de prova. O ângulo de contato foi analisado com auxílio de uma câmera CCD conectada a um microcomputador e a análise realizada com o *software* DropImage (ramé-hart instrument co). Foram coletados dez valores dos ângulos de contato direito e esquerdo de cada gota de água deionizada. Foi produzida uma média dos ângulos esquerdo e direito para cada gota (Figura 4.8). Foi medida uma gota em cada superfície. Foram utilizadas três superfícies para cada condição experimental (n=3).

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

Figura 4.8 - Posicionamento da gota da água sobre a superfície da zircônia e análise do ângulo de contato formado



5 RESULTADOS

Os dados da Ra das superfícies de zircônia dos grupos polido ou jateados foram submetidos ao teste T de Student que indicou diferença significativa ($p=0,001$). As superfícies jateadas apresentaram rugosidade média de $0,29 \mu\text{m}$ ($\pm 0,09 \mu\text{m}$) que foi estatisticamente superior à obtida nas superfícies polidas com valores de $0,20 \mu\text{m}$ ($\pm 0,02 \mu\text{m}$).

5.1 Resistência de União entre o Cimento e a Zircônia

A grande maioria dos grupos apresentou aderência à curva normal, exceto para os grupos envelhecidos do Clearfil Ceramic Primer e Monobond N. Preenchido o requisito de normalidade para a maioria dos grupos, o teste de Levene indicou variâncias semelhantes ($p = 0,216$).

Com a finalidade de facilitar as análises dos diferentes resultados encontrados na pesquisa, as médias foram apresentadas em tabelas separadas levando em consideração as diferentes fontes de variação que foram estudadas: agente químico, temperatura e envelhecimento, bem como as interações mais importantes.

A ANOVA de 3 fatores (*split-plot*) com ajuste de Greenhouse-Geisser e um fator com medida repetida (envelhecimento) permitiu observar que os fatores principais material, temperatura e envelhecimento, assim como a interação material x envelhecimento foram altamente significantes (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Resultado da análise de variância de três fatores principais e interações

Fatores	g.l.	Quadrado médio	Significância
Material	2	127657,218	0,0001
Temperatura	2	48807,79	0,0001
Envelhecimento	1	1674010,004	0,0001
material * temperatura	4	621,665	0,86
material * envelhecimento	2	66771,742	0,0001
temperatura * envelhecimento	2	4192,552	0,13
material * temperatura * envelhecimento	4	2976,879	0,21

A Tabela 5.1 mostra os resultados de RU e desvios padrão obtidos para os diferentes agentes químicos utilizados independente da temperatura e do envelhecimento. Por meio da comparação múltipla de Tukey, evidenciou-se que o Monobond N apresentou um comportamento estatisticamente superior aos outros agentes utilizados e o Clearfil Ceramic Primer mostrou os menores valores em relação aos demais grupos.

Tabela 5.1 - Médias e desvios padrão da resistência de união para os agentes químicos

AGENTE QUIMICO	Média	D.P
Monobond N	28,5 ^A	4,2
Single Bond Universal	21,1 ^B	5,1
Clearfil Ceramic Primer	15,9 ^C	5,1

P=0,0001

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significante

A Tabela apresenta os valores médios e os desvios padrão de resistência de união para as diferentes temperaturas. Verifica-se pelo teste de Tukey que o aquecimento a 75°C e 100°C produziu valores de resistência de união semelhantes e estatisticamente superiores aos obtidos a 24°C.

Tabela 5.3 - Médias e desvios padrão da resistência de união para as diferentes temperaturas

TEMPERATURA	Média	D.P
24°C	17,4 ^B	0,23
75°C	21,2 ^A	0,98
100°C	21,9 ^A	1,02

P=0,0001

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significante

A Tabela 5.4 apresenta os valores médios e os desvios padrões de resistência de união para o envelhecimento. Verifica-se pelo teste de Tukey que o envelhecimento conduziu a valores de RU estatisticamente inferiores aos valores imediatos.

Tabela 5.4 - Médias e desvios padrão da resistência de união para o envelhecimento

Envelhecimento	Média	D.P
Imediato	28,3 ^A	0,98
Envelhecido	12,0 ^B	1,02

P=0,0001

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significante

Os resultados com valores médios e os desvios padrões de resistência de união para interação agente químico x envelhecimento estão apresentados na tabela 5.5. Evidencia-se pelo teste de Tukey que para a condição imediata, os grupos Single Bond Universal e Monobond N apresentaram valores médios semelhantes e estatisticamente superiores se comparadas aos do Clearfil Ceramic Primer. Observou-se redução da resistência de união para todos os grupos após o envelhecimento, todavia, o grupo Monobond N apresentou valores superiores aos dos grupos Single Bond Universal e Clearfil Ceramic Primer.

Tabela 5.5 - Médias e desvios padrão da resistência de união para a interação material x envelhecimento

MATERIAL	ENVELHECIMENTO	Média	D.P
Single Bond Universal	imediato	32,5 ^A	4,9
	envelhecido	9,7 ^B	3,1
Monobond N	imediato	30,0 ^A	4,1
	envelhecido	16,9 ^B	4,9
Clearfil Ceramic Primer	imediato	22,5 ^A	5,0
	envelhecido	6,3 ^B	2,2
p=0,0001			

Embora a interação tripla (material * temperatura * envelhecimento) não tenha apresentado significância, na tabela 5.6 são apresentados os valores médios de resistência de união e desvios padrão para cada condição experimental.

Tabela 5.6 - Médias e desvios padrão da resistência de união para a interação tripla (agente químico, temperatura, envelhecimento)

ENVELHECIMENTO	MATERIAL	TEMPERATURA	Média	D.P
IMEDIATO	Single Bond Universal	24°C	30,0	4,8
		75°C	34,9	4,5
		100°C	32,5	5,4
	Monobond N	24°C	26,5	3,4
		75°C	30,8	4,4
		100°C	32,5	3,4
	Clearfil Ceramic Primer	24°C	20,5	4,4
		75°C	24,0	4,5
		100°C	22,6	4,4
ENVELHECIDO	Single Bond Universal	24°C	7,2	2,8
		75°C	9,9	2,8
		100°C	12,0	3,7
	Monobond N	24°C	14,5	3,4
		75°C	17,7	6,2
		100°C	18,6	5,2
	Clearfil Ceramic Primer	24°C	2,2	0,7
		75°C	6,8	2,6
		100°C	10	3,5

5.2 Padrão de Fratura

Após os testes de resistência de união, as superfícies de zircônia foram levadas para um estereomicroscópio para análise do padrão de fratura e classificados da seguinte maneira: adesiva (entre o cimento e zircônia); coesiva (no cimento); mista (falhas adesivas e coesivas na mesma superfície de fratura). A distribuição dos padrões de fratura foi expressa em porcentagem (Tabela 5.6).

Os resultados gráficos das imagens que foram feitas no estereomicroscópio podem ser apreciados na Tabela 5.7.

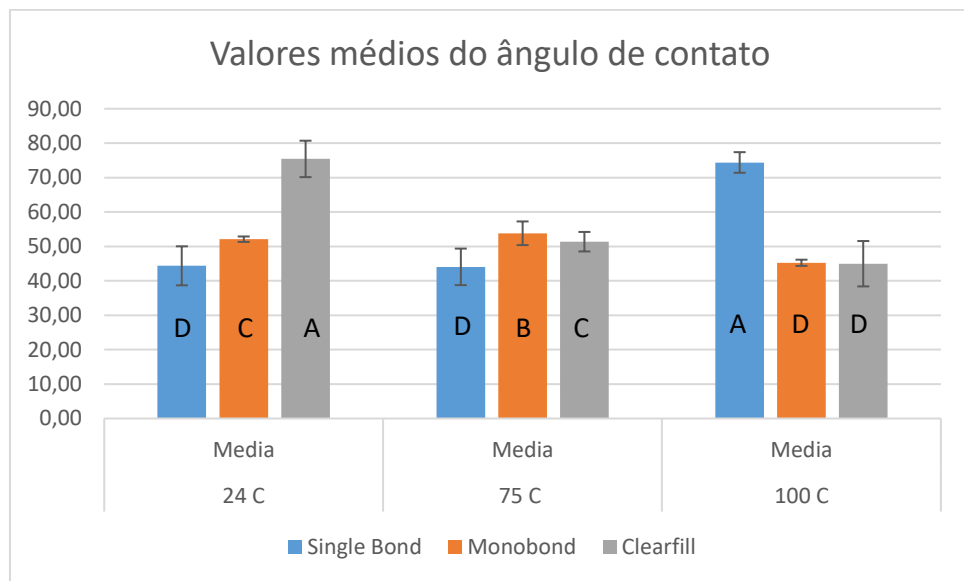
Tabela 5.7 - Porcentagens do padrão de fratura após o ensaio de microcisalhamento

Single Bond Universal						
Tipos de falhas	24 ⁰		75 ⁰		100 ⁰	
	Imediato	Envelhecido	Imediato	Envelhecido	Imediato	Envelhecido
Adesiva	0%	97,7%	4,7%	97,7%	2,4%	95,8%
Coesiva	93%	0%	85,8%	0%	85,7%	4,8%
Mista	7%	2,3%	9,5%	2,3%	11,9%	0%
Monobond N						
Tipos de falhas	24 ⁰		75 ⁰		100 ⁰	
	Imediato	Envelhecido	Imediato	Envelhecido	Imediato	Envelhecido
Adesiva	2,4%	88,4%	2,2%	99%	0%	95,2%
Coesiva	88,1%	2,4%	88,1%	0,5%	85,8%	4,8%
Mista	9,5%	9,5%	9,4%	0,5%	14,2%	0%
Clearfil Ceramic Primer						
Tipos de falhas	24 ⁰		75 ⁰		100 ⁰	
	Imediato	Envelhecido	Imediato	Envelhecido	Imediato	Envelhecido
Adesiva	0%	99%	0%	92,8%	2,3%	97,7%
Coesiva	92,9%	0,5%	90,5%	7,14%	88,2%	0%
Mista	7,14%	0,5%	9,5%	0%	9,5%	2,3%

5.3 Ângulo de Contato

Os valores médios do ângulo de contato (Θ) em graus estão apresentados na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Valores médios dos ângulos de contato após a aplicação dos agentes químicos aquecidos



Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significante.

Os dados foram normais ($p = 0,80$) e homocedásticos. A análise de variância indicou significância estatística. O teste de Tukey mostrou que os grupos Clearfil Ceramic Primer aquecidos tiveram uma diminuição do ângulo de contato com o aumento da temperatura. O grupo Monobond N apresentou o maior ângulo de contato a 75°C se comparado ao Monobond N 24°C e 100°C. Já para o grupo Single Bond Universal, a temperatura de 100 °C produziu um aumento no valor médio do ângulo de contato.

6 DISCUSSÃO

Poucos artigos estudam a resistência de união por meio do microcisalhamento da interface cimento resinoso-zircônia imediatamente após a sua confecção e depois do envelhecimento. Uma pesquisa na base de dados com os termos zircônia, *microshear bond strength*, *resin cement*, *10-MDP*, encontrou apenas 28 artigos e apenas 13 continham a cisalhamento em área reduzida (microcisalhamento) como metodologia para avaliar a resistência de união. Este fato pode estar relacionado com a dificuldade para a produção dos corpos de prova que requer maior destreza manual. De acordo com Sano et al.,⁹⁷ a utilização de área de união reduzida apresenta melhores resultados de resistência de união, pois a distribuição das tensões no momento de exercer uma força sobre a área aderida é mais homogênea e há menor possibilidade de que essa pequena área apresente defeitos, gerando uma falha prematura. No presente estudo, utilizou-se área de 0,8 mm² e um fio ortodôntico de 0,2 mm de diâmetro para o carregamento, na tentativa de produzir uma tensão mais próxima da interface se comparada àquela gerada pela lâmina tradicional.⁹⁸

Um dos focos do presente trabalho foi o de observar se o aquecimento dos agentes de acoplamento promoveria o aumento dos valores de resistência de união ao microcisalhamento. Após a análise dos resultados, pode-se afirmar que o tratamento térmico dos agentes de acoplamento propicia aumento da resistência de união imediata, resultados que concordam com o estudo de Xie.⁽⁸⁴⁾

Sabe-se que o sucesso das restaurações cerâmicas é altamente dependente da obtenção de uma união confiável e duradoura, por meio de um mecanismo que permita integrar todas as partes do sistema em uma estrutura coesa.⁸⁵ No presente estudo foi utilizado o tratamento triboquímico e o uso subsequente de um silano associado a um *primer* cerâmico, contendo monômeros fosfatados, para a produção de uma interface cimento resinoso – zircônia de elevada resistência de união.^(53, 85) No tratamento triboquímico, o jato com partículas de Al₂O₃ recobertas com sílica é capaz de eliminar impurezas, aumentar a energia superficial, melhorar a molhabilidade⁽⁷⁰⁾, disponibilizar silício para ligação com silanos, além de produzir silicato de zircônio⁽³⁵⁾ que é mais reativo às molécula de acoplamento químico.⁽⁸⁶⁾

Quando o silano é colocado em uma superfície, três subcamadas são formadas espontaneamente: (1) a externa é a mais fraca porque tem grupos pequenos e fracos

de oligômeros, que podem ser facilmente removido por solventes orgânicos e água; (2) a camada intermediária que tem um número maior de oligômeros e algumas ligações de covalentes entre as moléculas de silano, e que podem ser removidas pela água; e (3) a camada mais interna e a mais reativa que realmente está contribuindo para a adesão, considerada a mais estável e durável.^(71, 87) Todavia, persistem dúvidas e preocupações sobre a manutenção destas ligações a longo prazo, especialmente em razão da hidrólise das ligações polimérica.^(88, 89)

Os monômeros fosfatados seriam responsáveis pela ligação nas regiões da superfície da zircônia em que o silício não está disponível, mesmo após a silicatização. Dentre os monômeros fosfatados, a literatura tem destacado resultados relevantes de resistência de união obtidos com uso da molécula de 10-MDP. Os estudo mencionam três prováveis mecanismos de interação da molécula de 10-MDP com a zircônia: no primeiro, o monômero MDP se liga na superfície da zircônia através da união do hidrogênio (Zr-OH) ao grupo fosfato P=O,⁽³⁴⁾ ⁶⁶ no segundo modelo, forma-se uma ligação iônica entre a zircônia e o 10-MDP; e no terceiro modelo, a ligação se produz com uma combinação destes dos anteriores.³³

A hipótese experimental do presente trabalho de que o aquecimento dos diferentes produtos para acoplamento químico favorece o aumento da resistência de união foi confirmada. Os agentes de acoplamento apresentaram maior resistência de união (21,2 MPa a 75⁰C e 21,9 MPa a 100⁰C) estatisticamente superior à média apresentada à temperatura ambiente (17 MPa a 24⁰C). O aquecimento dos silanos e agentes de acoplamento produziu valores mais elevados de resistência de união, como apresentado em outros estudos ^{58, 86}. que apontam que aquecimento em temperaturas de 50⁰C até 380⁰C por períodos variados de tempo podem aumentar significativamente a resistência de união.

É provável que o aquecimento tenha facilitado a volatilização do etanol e dos subprodutos produzidos pela hidrólise do silano e dos monômeros ácidos fosfatados, propiciando maior reatividade das moléculas funcionais disponíveis para a ligação.^(60, 71) Além disso, o calor possivelmente facilitou a formação de uma maior quantidade de ligações entre os grupamentos silanol e grupos fosfatados com a superfície da zircônia silicatizada.

Como observado por Silva et al.,⁹⁶ os *primers* absorvem o calor em uma primeira fase em torno de 60°C, que produz a eliminação de substâncias voláteis, principalmente álcool. Acima desta temperatura, uma acentuada perda de massa do *primer* e uma inversão da curva de calor foram observados pelo ensaio de termogravimetria e calorimetria diferencial (TG/DSC). O estudo indica ainda que temperaturas superiores a 80°C influenciariam negativamente a adesão em razão da volatilização de parte dos monômeros responsáveis pelas ligações químicas com a superfície da zircônia. Estes achados justificam parte dos resultados da presente investigação que mostrou o aumento da resistência de união obtida com os agentes químicos submetidos a 75°C. O tempo de exposição ao calor de apenas 5 minutos pode ser uma hipótese para justificar porque não houve prejuízos significantes aos componentes monoméricos dos agentes de acoplamento aquecidos a 100°C que propiciaram também elevada resistência de união à zircônia. Os achados de DSC do estudo de Silva et al.⁹⁶ podem justificar o aumento significativo do ângulo de contato obtido pelo grupo Single Bond Universal (76,1°) quando submetido a 100°C, em razão da polimerização dos monômeros metacrilato e copolímeros de ácido poliacrílico, levando à formação de uma camada hidrofóbica na superfície.

No presente estudo, o grupo Clearfil Ceramic Primer apresentou os menores valores de resistência de união quando testado imediatamente (20 MPa) e após envelhecimento (9,3 MPa). Possivelmente a concentração de monômeros presentes no Clearfil Ceramic Primer é menor que nos demais agentes de acoplamento, e conduziu a menor resistência de união. Além disso, a redução do ângulo de contato com o aquecimento do Clearfil Ceramic Primer sugere que as moléculas hidrofóbicas devem ter volatilizado preferencialmente e com isso houve redução da quantidade de moléculas reativas após o aquecimento. Além disso, a oxidação é muito reduzida na zircônia devido à sua baixa reatividade química o que conduz a uma dificuldade de funcionalização da superfície como demonstrado pelo estudo de Fahad A. Al-Harbi et al. que compararam o uso do Z Primer, Zirconia Primer e Clearfil Ceramic Primer associado a dois cimentos resinosos utilizados em diferentes substratos (resina composta, NiCr e zircônia). Os resultados evidenciaram os maiores valores de resistência de união na liga de NiCr, em razão de sua maior oxidação e, por isso, maior quantidade de sítios para adesão.⁽⁹⁰⁾

Uma série de metodologias são relatadas na literatura para tentar simular a degradação hidrolítica das interfaces adesivas^(73, 84). Observa-se que a combinação de termociclagem com o armazenamento em água é um métodos bastante utilizado para envelhecimento na interface adesiva.⁽⁵¹⁾ Todavia, em função da complexidade, este tema ainda requer muitos estudos que evidenciem o método que melhor reproduz o envelhecimento da interface semelhantemente ao ocorrido na cavidade oral.

O envelhecimento da interface de união cimento resinoso-zircônia, por meio do armazenamento em água e da termociclagem, pode auxiliar na compreensão dos efeitos da hidrólise e do estresse térmico na interface.^(64, 72-74) Nos grupos submetidos ao envelhecimento, observou-se uma redução dos valores médios para menos da metade da resistência de união inicial (21,7 MPa para grupos testados imediatamente e 12 MPa após armazenamento em água e termociclagem), resultados que são corroborados por outros estudos.^(39, 64, 91) Estudos indicam que ainda que o aquecimento de agentes de acoplamento conduzam à elevada resistência de união inicial parecem a interface não é estável após armazenamento a longo prazo.⁽⁷⁰⁾

O padrão de fratura coesivo foi predominante para os grupos testados imediatamente o que nos faz inferir que a interface produzida inicialmente apresentou estabilidade e que a resistência de união foi tão elevada que superou a resistência coesiva do cimento resinoso.⁽³⁰⁾ Por outro lado, o modo de falha envolvendo a interface YTZP/CR após envelhecimento foi predominantemente adesivo. Este resultado sugere que a interface foi o elo fraco, possivelmente em decorrência da tensão interfacial produzida pela ciclagem térmica e pela degradação hidrolítica do silano e matriz resinosa.

Em contraste, outros estudos demonstram que os cimentos resinosos que apresentam monômeros fosfatados tem alta afinidade química com a zircônia e são capazes de formar ligações resistentes ao envelhecimento.^(18, 64, 92) Possíveis justificativas para a elevada resistência de união, mesmo após envelhecimento, evidenciada nos referidos estudos são: alguns destes utilizam ensaios “macro”, nos quais a relação de superfície exposta (margens) ao envelhecimento em relação à área colada é reduzida; e o tipo de envelhecimento não foi suficientemente agressivo para produzir a redução da resistência de união.

Diversos trabalhos mostram que a elevada resistência de união necessária para suportar as variações de temperatura, pH, e o constante contato com a água, presentes no ambiente bucal, é muito dependente da estabilidade química das ligações: do silano com a sílica disponibilizada na superfície após o tratamento triboquímico e do monômero fosfatado com a zircônia. ^{(1) (70) (84) (96)} Embora os silanos sejam capazes de estabelecer ligações químicas na superfície silicatizada da zircônia (Si-O-Si), as ligações formadas são muito suscetíveis à degradação hidrotérmica, ^(93, 94) indicada pela redução significativa das resistências de união após o armazenamento. Sugere-se, portanto, que a degradação hidrolítica do silano parece ser um fenômeno importante para a redução da resistência de união, como relatado em outros estudos. ^(79, 92, 95, 96)

Em suma, observou-se que ao aquecer os agentes de união foi possível obter um aumento na resistência de união entre o cimento resinoso e a zircônia e que a resistência de união foi reduzida significativamente após o armazenamento.

7 CONCLUSÕES

Considerando as limitações do presente estudo, pode-se concluir que:

- O aquecimento dos agentes de acoplamento a 75°C e 100°C produziu aumento da resistência de união do cimento à zircônia
- A resistência de união imediata foi superior para o Monobond N e Single Bond Universal.
- Após o envelhecimento houve redução da resistência de união em todos os grupos e o Monobond N propiciou maior resistência de união entre os grupo envelhecidos.

REFERÊNCIAS¹

1. Matinlinna JP, Lung CYK, Tsoi JKH. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2018;34(1):13-28.
2. Llerena-Icochea A, Costa R, Borges A, Bombonatti J, Furuse A. Bonding Polycrystalline Zirconia With 10-MDP-containing Adhesives. *Operative dentistry*. 2017;42(3):335-41.
3. Magne P, Paranhos MPG, Burnett LH. New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements. *Dental Materials*. 2010;26(4):345-52.
4. Lim MJ, Yu MK, Lee KW. The effect of continuous application of MDP-containing primer and luting resin cement on bond strength to tribochemical silica-coated Y-TZP. 2018;43(2):e19.
5. Noda Y, Nakajima M, Takahashi M, Mamane T, Hosaka K, Takagaki T, et al. The effect of five kinds of surface treatment agents on the bond strength to various ceramics with thermocycle aging. *Dent Mater J*. 2017;36(6):755-61.
6. McLean JW. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2001;85(1):61-6.
7. Shenoy A, Shenoy N. Dental ceramics: An update. *Journal of conservative dentistry: JCD*. 2010;13(4):195.
8. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999;20(1):1-25.
9. Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007;35(11):819-26.
10. Näpänkangas R, Pihlaja J, Raustia A. Outcome of zirconia single crowns made by predoctoral dental students: A clinical retrospective study after 2 to 6 years of clinical service. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2015;113(4):289-94.
11. Pihlaja J, Napankangas R, Raustia A. Outcome of zirconia partial fixed dental prostheses made by predoctoral dental students: A clinical retrospective study after 3 to 7 years of clinical service. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2016;116(1):40-6.
12. Santos RL, Silva FS, Nascimento RM, Motta FV, Souza JC, Henriques B. On the mechanical properties and microstructure of zirconia-reinforced feldspar-based porcelain. *Ceramics International*. 2016;42(12):14214-21.
13. Derand P, Derand T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. *The International journal of prosthodontics*. 2000;13(2):131-5.
14. Melo RM, Souza RO, Dursun E, Monteiro EB, Valandro LF, Bottino MA. Surface Treatments of Zirconia to Enhance Bonding Durability. *Oper Dent*. 2015;40(6):636-43.
15. Ruyter EI, Vajeeston N, Knarvang T, Kvam K. A novel etching technique for surface treatment of zirconia ceramics to improve adhesion of resin-based luting cements. *Acta biomaterialia odontologica Scandinavica*. 2017;3(1):36-46.
16. 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.

¹ De acordo com Estilo Vancouver.

17. Özcan M, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dental Materials*. 2003;19(8):725-31.
18. Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dental Materials*. 1998;14(1):64-71.
19. da Silva EM, Miragaya L, Sabrosa CE, Maia LC. Stability of the bond between two resin cements and an yttria-stabilized zirconia ceramic after six months of aging in water. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2014;112(3):568-75.
20. Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJ. The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic. *Journal of dentistry*. 2006;34(3):195-206.
21. Sciasci P, Abi-Rached FO, Adabo GL, Baldissara P, Fonseca RG. Effect of surface treatments on the shear bond strength of luting cements to Y-TZP ceramic. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2015;113(3):212-9.
22. Aboushelib MN, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. Bonding to zirconia using a new surface treatment. *Journal of Prosthodontics*. 2010;19(5):340-6.
23. Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2007;98(5):379-88.
24. Keshvad A, Hakimaneh SMR. Microtensile Bond Strength of a Resin Cement to Silica-Based and Y-TZP Ceramics Using Different Surface Treatments. *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists*. 2018;27(1):67-74.
25. Ahn JS, Yi YA, Lee Y, Seo DG. Shear Bond Strength of MDP-Containing Self-Adhesive Resin Cement and Y-TZP Ceramics: Effect of Phosphate Monomer-Containing Primers. *Biomed Res Int*. 2015;2015:389234.
26. Khan AA, Al Kheraif AA, Jamaluddin S, Elsharawy M, Divakar DD. Recent Trends in Surface Treatment Methods for Bonding Composite Cement to Zirconia: A Review. *The journal of adhesive dentistry*. 2017;19(1):7-19.
27. Yi YA, Ahn JS, Park YJ, Jun SH, Lee IB, Cho BH, et al. The effect of sandblasting and different primers on shear bond strength between yttria-tetragonal zirconia polycrystal ceramic and a self-adhesive resin cement. *Operative dentistry*. 2015;40(1):63-71.
28. Barghi N, Berry T, Chung K. Effects of timing and heat treatment of silanated porcelain on the bond strength. *Journal of oral rehabilitation*. 2000;27(5):407-12.
29. de CARVALHO RF, MARTINS MEMN, de QUEIROZ JRC, LEITE FPP, Oezcan M. Influence of silane heat treatment on bond strength of resin cement to a feldspathic ceramic. *Dental materials journal*. 2011;30(3):392-7.
30. Fabianelli A, Pollington S, Papacchini F, Goracci C, Cantoro A, Ferrari M, et al. The effect of different surface treatments on bond strength between leucite reinforced feldspathic ceramic and composite resin. *J Dent*. 2010;38(1):39-43.
31. Shenoy A, Shenoy N. Dental ceramics: An update. *Journal of conservative dentistry : JCD*. 2010;13(4):195-203.
32. Raigrodski AJ. Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2004;92(6):557-62.
33. Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi GM. Bond strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments. *Operative dentistry*. 2009;34(3):280-7.

34. Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, Tamada Y, Irie M, Yoshida Y, et al. Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. *Scientific reports*. 2017;7:45563.
35. Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Hammerle CH. Surface characterization of dental Y-TZP ceramic after air abrasion treatment. *J Dent*. 2012;40(9):723-35.
36. Pelaez J, Cogolludo PG, Serrano B, Lozano L, José F, Suárez MJ. A four-year prospective clinical evaluation of zirconia and metal-ceramic posterior fixed dental prostheses. *International Journal of Prosthodontics*. 2012;25(5).
37. Vanderlei A, Bottino MA, Valandro LF. Evaluation of resin bond strength to yttria-stabilized tetragonal zirconia and framework marginal fit: comparison of different surface conditionings. *Oper Dent*. 2014;39(1):50-63.
38. Burke FJ, Fleming GJ, Nathanson D, Marquis PM. Are adhesive technologies needed to support ceramics? An assessment of the current evidence. *The journal of adhesive dentistry*. 2002;4(1):7-22.
39. Passos SP, May LG, Barca DC, Ozcan M, Bottino MA, Valandro LF. Adhesive quality of self-adhesive and conventional adhesive resin cement to Y-TZP ceramic before and after aging conditions. *Oper Dent*. 2010;35(6):689-96.
40. Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? *Dental Materials*. 2011;27(1):71-82.
41. Brentel AS, Ozcan M, Valandro LF, Alarca LG, Amaral R, Bottino MA. Microtensile bond strength of a resin cement to feldspathic ceramic after different etching and silanization regimens in dry and aged conditions. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2007;23(11):1323-31.
42. Bottino MA, Bergoli C, Lima EG, Marocho SM, Souza RO, Valandro LF. Bonding of Y-TZP to dentin: effects of Y-TZP surface conditioning, resin cement type, and aging. *Oper Dent*. 2014;39(3):291-300.
43. Campos F, Valandro LF, Feitosa SA, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ, de Jager N, et al. Adhesive Cementation Promotes Higher Fatigue Resistance to Zirconia Crowns. *Oper Dent*. 2017;42(2):215-24.
44. Thurmond JW, Barkmeier WW, Wilwerding TM. Effect of porcelain surface treatments on bond strengths of composite resin bonded to porcelain. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1994;72(4):355-9.
45. Aida M, Hayakawa T, Mizukawa K. Adhesion of composite to porcelain with various surface conditions. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1995;73(5):464-70.
46. Chaiyabutr Y, McGowan S, Phillips KM, Kois JC, Giordano RA. The effect of hydrofluoric acid surface treatment and bond strength of a zirconia veneering ceramic. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2008;100(3):194-202.
47. El-Shrkawy ZR, El-Hosary MM, Saleh O, Mandour MH. Effect of different surface treatments on bond strength, surface and microscopic structure of zirconia ceramic. *Future Dental Journal*. 2016;2(1):41-53.
48. Tzanakakis E-GC, Tzoutzas IG, Koidis PT. Is there a potential for durable adhesion to zirconia restorations? A systematic review. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2016;115(1):9-19.
49. Tanaka T, Fujiyama E, Shimizu H, Takaki A, Atsuta M. Surface treatment of nonprecious alloys for adhesion-fixed partial dentures. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 1986;55(4):456-62.
50. Blatz MB, Sadan A, Martin J, Lang B. In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2004;91(4):356-62.

51. Özcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *The journal of adhesive dentistry*. 2015;17(1):7-26.
52. Al Jabbari YS, Zinelis S, Al Taweel SM, Nagy WW. The Effect of Artificial Aging on The Bond Strength of Heat-activated Acrylic Resin to Surface-treated Nickel-chromium-beryllium Alloy. *The open dentistry journal*. 2016;10:124-30.
53. Su N, Yue L, Liao Y, Liu W, Zhang H, Li X, et al. The effect of various sandblasting conditions on surface changes of dental zirconia and shear bond strength between zirconia core and indirect composite resin. *The journal of advanced prosthodontics*. 2015;7(3):214-23.
54. Matinlinna JP, Lassila LV, Ozcan M, Yli-Urpo A, Vallittu PK. An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. *The International journal of prosthodontics*. 2004;17(2):155-64.
55. Alex G. Preparing porcelain surfaces for optimal bonding. *Compendium of continuing education in dentistry (Jamesburg, NJ : 1995)*. 2008;29(6):324-35; quiz 36.
56. Ahn J-S, Yi Y-A, Lee Y, Seo D-G. Shear bond strength of MDP-containing self-adhesive resin cement and Y-TZP ceramics: effect of phosphate monomer-containing primers. *BioMed research international*. 2015;2015.
57. de Figueiredo VMG, Corazza PH, Lepesqueur LSS, Miranda GM, Pagani C, de Melo RM, et al. Heat treatment of silanized feldspathic ceramic: Effect on the bond strength to resin after thermocycling. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2015;63:96-101.
58. Ha JY, Son JS, Kim KH, Kwon TY. Simple Heat Treatment of Zirconia Ceramic Pre-Treated with Silane Primer to Improve Resin Bonding. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2015;15(1):587-90.
59. Monticelli F, Toledano M, Osorio R, Ferrari M. Effect of temperature on the silane coupling agents when bonding core resin to quartz fiber posts. *Dental Materials*. 2006;22(11):1024-8.
60. Silva LH, Costa AK, Queiroz JR, Bottino MA, Valandro LF. Ceramic primer heat-treatment effect on resin cement/Y-TZP bond strength. *Oper Dent*. 2012;37(6):634-40.
61. Lorenzoni FC, Leme VP, Santos LA, de Oliveira PC, Martins LM, Bonfante G. Evaluation of chemical treatment on zirconia surface with two primer agents and an alkaline solution on bond strength. *Oper Dent*. 2012;37(6):625-33.
62. Ozcan M, Cura C, Valandro LF. Early bond strength of two resin cements to Y-TZP ceramic using MPS or MPS/4-META silanes. *Odontology*. 2011;99(1):62-7.
63. Arai M, Takagaki T, Takahashi A, Tagami J. The role of functional phosphoric acid ester monomers in the surface treatment of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. *Dental materials journal*. 2017;36(2):190-4.
64. Lehmann F, Kern M. Durability of resin bonding to zirconia ceramic using different primers. *The journal of adhesive dentistry*. 2009;11(6):479-83.
65. Shin YJ, Shin Y, Yi YA, Kim J, Lee IB, Cho BH, et al. Evaluation of the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic after different surface treatments. *Scanning*. 2014;36(5):479-86.
66. Chen Y, Lu Z, Qian M, Zhang H, Xie H, Chen C. Effect of 10-Methacryloxydecyl Dihydrogen Phosphate Concentration on Chemical Coupling of Methacrylate Resin to Yttria-stabilized Zirconia. *The journal of adhesive dentistry*. 2017;19(4):349-55.

67. Tian FC, Wang XY, Huang Q, Niu LN, Mitchell J, Zhang ZY, et al. Effect of nanolayering of calcium salts of phosphoric acid ester monomers on the durability of resin-dentin bonds. *Acta biomaterialia*. 2016;38:190-200.
68. Dias de Souza GM, Thompson VP, Braga RR. Effect of metal primers on microtensile bond strength between zirconia and resin cements. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2011;105(5):296-303.
69. Llerena-Icochea A, Costa R, Borges A, Bombonatti J, Furuse A. Bonding Polycrystalline Zirconia With 10-MDP-containing Adhesives. *Operative dentistry*. 2017;42(3):335-41.
70. Dal Piva AMO, Carvalho RLA, Lima AL, Bottino MA, Melo RM. Silica coating followed by heat-treatment of MDP-primer for resin bond stability to yttria-stabilized zirconia polycrystals. 2018.
71. Pinto GBB. Optimization of heat-dried silane application for CAD/CAM ceramic resin bonding. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2018;1(1).
72. Egilmez F, Ergun G, Cekic-Nagas I, Vallittu PK, Lassila LVJ. Does artificial aging affect mechanical properties of CAD/CAM composite materials. *Journal of prosthodontic research*. 2018;62(1):65-74.
73. Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *J Dent*. 1999;27(2):89-99.
74. Nelsen RJ, Paffenbarger GC, Wolcott RB. Fluid Exchange at the Margins of Dental Restorations. *The Journal of the American Dental Association*. 1952;44(3):288-95.
75. Tae-Hoon L, Sang-Hyuk L, Soo-Bok H, Won-Gun C, Bum-Soon L. Effects of surface treatments on the susceptibilities of low temperature degradation by autoclaving in zirconia. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2012;100B(5):1334-43.
76. Ruyter I. Physical and chemical aspects related to substances released from polymer materials in an aqueous environment. *Advances in Dental Research*. 1995;9(4):344-7.
77. L. FJ, X. BH, R. CJ. In vitro aging of dental composites in water—Effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*. 1998;42(3):465-72.
78. Brendeke J, Özcan M. Effect of physicochemical aging conditions on the composite-composite repair bond strength. *Journal of Adhesive Dentistry*. 2007;9(4):399-406.
79. Smith RL, Villanueva C, Rothrock JK, Garcia-Godoy CE, Stoner BR, Piascik JR, et al. Long-term microtensile bond strength of surface modified zirconia. *Dental Materials*. 2011;27(8):779-85.
80. Della Bona A, Donassollo TA, Demarco FF, Barrett AA, Mecholsky JJ. Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced ceramic. *Dental Materials*. 2007;23(6):769-75.
81. Bottino MA, Valandro LF, Scotti R, Buso L. Effect of surface treatments on the resin bond to zirconium-based ceramic. *The International journal of prosthodontics*. 2005;18(1):60-5.
82. Galvao Ribeiro BR, Galvao Rabelo Caldas MR, Almeida AA, Jr., Fonseca RG, Adabo GL. Effect of surface treatments on repair with composite resin of a partially monoclinic phase transformed yttrium-stabilized tetragonal zirconia. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2018;119(2):286-91.

83. Erdem A, Akar GC, Erdem A, Kose T. Effects of different surface treatments on bond strength between resin cements and zirconia ceramics. *Oper Dent*. 2014;39(3):E118-27.
 84. Xie H, Li Q, Zhang F, Lu Y, Tay FR, Qian M, et al. Comparison of resin bonding improvements to zirconia between one-bottle universal adhesives and tribochemical silica coating, which is better? *Dental Materials*. 2016;32(3):403-11.
 85. Valandro LF, Ozcan M, Bottino MC, Bottino MA, Scotti R, Bona AD. Bond strength of a resin cement to high-alumina and zirconia-reinforced ceramics: the effect of surface conditioning. *The journal of adhesive dentistry*. 2006;8(3):175-81.
 86. Barr TL. Recent advances in x-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1991;9(3):1793-805.
 87. Schrader ME. Radioisotopic studies of bonding at the interface. *The Journal of Adhesion*. 1970;2(3):202-12.
 88. Karakoca S, Yilmaz H. Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2009;91B(2):930-7.
 89. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 1999;15(6):426-33.
 90. Al-Harbi FA, Ayad NM, Khan ZA, Mahrous AA, Morgano SM. In vitro shear bond strength of Y-TZP ceramics to different core materials with the use of three primer/resin cement systems. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2016;115(1):84-9.
 91. Kumbuloglu O, Lassila L, User A, Vallittu P. Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air-particle abrasion methods. *Operative dentistry*. 2006;31(2):248-55.
 92. Lüthy H, Loeffel O, Hammerle CH. Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. *Dental Materials*. 2006;22(2):195-200.
 93. Behr M, Proff P, Kolbeck C, Langrieger S, Kunze J, Handel G, et al. The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2011;4(1):2-8.
 94. Matinlinna JP, Heikkinen T, Özcan M, Lassila LVJ, Vallittu PK. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. *Dental Materials*. 2006;22(9):824-31.
 95. da Silva EM, Miragaya L, Sabrosa CE, Maia LC. Stability of the bond between two resin cements and an yttria-stabilized zirconia ceramic after six months of aging in water. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2014;112(3):568-75.
 96. de Souza G, Hennig D, Aggarwal A, Tam LE. The use of MDP-based materials for bonding to zirconia. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2014;112(4):895-902.
- DeHoff PH, Anusavice KJ, Wang Z. Three-dimensional finite element analysis of the shear bond test. *Dent Mater*. 1995 Mar;11(2):126-31.