Universidade Federal do Rio de Janeiro

INFLUÊNCIA DE RECOBRIMENTO COM FILME VÍTREO E ATAQUE COM ÁCIDO FLUORÍDRICO NA TOPOGRAFIA FINAL DA SUPERFÍCIE Y-TZP E QUALIDADE ADESIVA ENTRE Y-TZP E CIMENTO RESINOSO

Maria Eliza Steling Rego

2017

INFLUÊNCIA DE RECOBRIMENTO COM FILME VÍTREO E ATAQUE COM ÁCIDO FLUORÍDRICO NA TOPOGRAFIA FINAL DA SUPERFÍCIE Y-TZP E QUALIDADE ADESIVA ENTRE Y-TZP E CIMENTO RESINOSO

Maria Eliza Steling Rego

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Paula Mendes Jardim

Rio de Janeiro

Junho de 2017

INFLUÊNCIA DE RECOBRIMENTO COM FILME VÍTREO E ATAQUE COM ÁCIDO FLUORÍDRICO NA TOPOGRAFIA FINAL DA SUPERFICIE Y-TZP E QUALIDADE ADESIVA ENTRE Y-TZP E CIMENTO RESINOSO

Maria Eliza Steling Rego

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Paula Mendes Jardim, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof. Fabiana Ribeiro da Silva Schanuel, D.Sc.

Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
JUNHO DE 2017

Rego, Maria Eliza Steling

Influência de Recobrimento vítreo e ataque com ácido fluorídrico na topografia final da superfície Y-TZP e qualidade adesiva entre Y-TZP e cimento resinoso / Maria Eliza Steling Rego. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

VII, 87 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Paula Mendes Jardim

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 82-87.

1.Tenacidade à Fratura. 2.Y-TZP. 3.AFM. I. Jardim, Paula Mendes II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INFLUÊNCIA DE RECOBRIMENTO COM FILME VÍTREO E ATAQUE COM ÁCIDO FLUORÍDRICO NA TOPOGRAFIA FINAL DA SUPERFÍCIE Y-TZP E QUALIDADE ADESIVA ENTRE Y-TZP E CIMENTO RESINOSO

Maria Eliza Steling Rego

Junho/2017

Orientadora: Paula Mendes Jardim

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Esse trabalho tem como objetivo investigar os efeitos de ataque com ácido fluorídrico e recobrimento vítreo na superfície cerâmica, seus mecanismos de ação na superfície Y-TZP e os consequentes resultados gerados na qualidade adesiva entre cerâmica e cimento resinoso. Ambos tratamentos visam otimizar a força de adesão na interface. Foi verificado que o ácido fluorídrico 10% em volume é capaz de alterar a superfície cerâmica a partir de 15 minutos de ataque e que, para uma remoção total de filme vítreo dentro dos parâmetros de deposição utilizados, é necessária uma exposição de 45 minutos ao ácido. Não foi observado penetração de vidro no material cerâmico após o protocolo de infiltração seletiva por vidro (SIE). Amostras de Y-TZP foram divididas em 3 grupos de acordo com o tratamento a ser realizado. Os três grupos tiveram a superfície recoberta com vidro de baixa fusão contendo sílica em sua composição. No grupo 1 o vidro foi removido parcialmente com ácido fluorídrico 10% em volume durante 30 minutos. No grupo 2 o vidro foi totalmente removido, em um tempo total de 45 minutos, configurando o tratamento SIE. O grupo 3 foi exposto por 60 minutos, tempo suficiente para que o vidro fosse removido e adicionalmente a superfície recoberta fosse atacada pelo ácido fluorídrico. A força de união foi avaliada a partir do ensaio de tenacidade à fratura, tendo os grupos 1 e 2 atingido valores estatisticamente similares de K_{IC}, enquanto o grupo 3 obteve resultado estatisticamente superior aos grupos anteriores. O ataque com ácido fluorídrico demonstrou ser um tratamento capaz de alterar a rugosidade superficial da Y-TZP, otimizando a adesão entre cerâmica e cimento resinoso. O vidro, não penetrando no material, teve tão somente o papel de proteger a superfície do ataque ácido.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INFLUENCE OF SILICA COATING AND HYDROFLUORIC ACID ON Y-TZP TOPOGRAPHY AND BOND STRENGTH BETWEEN ZIRCONIA AND RESIN CEMENT

Maria Eliza Steling Rego

June/2017

Advisor: Paula Mendes Jardim

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of this study was to investigate the effect of hydrofluoric acid etching and glass coating on the ceramic surface, its interaction mechanisms on the Y-TZP surface and the consequence of it on the bond strenght between ceramic and resin cement. Both treatments aim to optimize adhesion at the interface. First it has been found that 10% hydrofluoric acid is capable of changing the ceramic surface after 15 minutes of etching and, for a total removal of silica's film within the parameters used, a 45 minute exposure to the acid is required. No glass penetration was observed in the ceramic material after infiltração seletiva por vidro protocol. Y-TZP samples were then divided into 3 groups according to the surface treatment. The three groups had the surface covered with a low melting glass containing silica in their composition. In group 1 the glass was partially removed with 10% hydrofluoric acid for 30 minutes. In group 2 the glass was totally removed, in a total time of 45 minutes, configuring the selective infiltration etching treatment. Group 3 was exposed for 60 minutes, enough time for the surface to be etched by hydrofluoric acid. The bond strength was evaluated from the fracture toughness test. Groups 1 and 2 reached statistically similar values of K_{IC}, while group 3 achieved a statistically higher K_{IC}, than the previous groups. The hydrofluoric acid etching proved to be a possible treatment, altering the surface roughness of the Y-TZP, optimizing adhesion between ceramic and resin cement, while glass, with no penetrating on the material, had only the role of protecting the surface from etching.

SUMÁRIO

1 Introdução 1

2 Revisão de Literatura 3
2.1 Material cerâmico 3
2.2 Cerâmicas aplicadas na odontologia 4
2.2.1 Zircônia 5
2.2.2 Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) 6
2.3 Adesão 9
2.3.1 Adesão física 9
2.3.2 Adesão química 9
2.4 Cimentação adesiva 9
2.4.1 Cimentos resinosos 10
2.4.2 Ácido fluorídrico 10
2.4.3 Agente de união 10
2.4.3.1 Silano 11
2.4.3.2 Agentes de união fosfatados 12
2.5 Caracterização topográfica 12
2.5.1 Microscopia de força atômica (AFM) 12
2.5.2 Reentrância na superfície na região do contorno de grão 14
2.6 Tratamentos de superfície 15
2.6.1 Jateamento com partículas óxido de alumínio 15
2.6.2 Recobrimento com filmes vítreos 16
2.6.3 Ataque com ácido fluorídrico em filme vítreo 17
2.6.4 Ataque com solução ácida 20
2.6.5 Ataque com ácido fluorídrico na superfície em Y-TZP 21
2.6.6 Infiltração seletiva por vidro (SIE) 23
2.7 Mecânica da fratura 25
2.7.1 Ensaios mecânicos 27

3 Objetivo 28

4 Efeito do ácido fluorídrico 10% na topografia superficial de Y-TZP 29
4.1 Justificativa 29
4.2 Materiais e métodos 29
4.2.1 Divisão dos grupos 29
4.2.2 Análise topográfica 31
4.2.2.1 Microscopia de força atômica (AFM) 31
4.2.2.2 Difração de raios X (DRX) 31
4.3 Resultados e discussão 32
4.3.1 Microscopia de força atômica (AFM) 32
4.3.2 Difração de raios X 38
4.4 Conclusão 40

5 Efeito de ácido fluorídrico 10% em volume em recobrimento com vidro de baixa temperatura de fusão 40
5.1 Justificativa 40
5.2 Materiais e métodos 41
5.2.1 Divisão dos grupos 41
5.2.2 Análise topográfica 42
5.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 42
5.2.2.2 Microscopia de força atômica 43
5.3 Resultados e discussão 43
5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura 43

5.3.2 Microscopia de força atômica 52
5.4 Conclusão 55

6 Análise da interface entre filme vítreo e Y-TZP 56
6.1 Justificativa 56
6.2 Materiais e métodos 56
6.2.1 Preparo da amostra 56
6.2.2 Análise Topográfica 57
6.2.2.1 Microscopia de força atômica (AFM) 57
6.2.2.2 Feixe focado de íons (FIB) 58
6.2.2.3 Microscopia electronica de transmissão (MET) 58
6.3 Resultados e discussão 58
6.3.1 Microscopia por força atômica (AFM) 58
6.3.2 Microscopia eletrônica de varredura com feixe focado de íons (MEV/FIB) 59
6.3.3 Microscopia electronica de transmissão (MET) 61
6.4 Conclusão 63

7 Influência dos tratamentos de superfície na qualidade adesiva de interface Y-TZP e cimento resinoso 64
7.1 Justificativa 64
7.2 Materiais e métodos 64
7.2.1 Divisão dos grupos 64
7.2.2 Preparo dos corpos de prova 65
7.2.3 Ensaio de tenacidade à fratura 68
7.2.4 Fractografia 68
7.3 Resultados e discussão 69
7.3.1 Análise Estatística 69
7.3.2 Tenacidade à fratura 70
7.3.3 Fractografia 73
7.4 Conclusão 79

8 Conclusão final 79

9 Trabalhos futuros 80

10 Seção experimental 81
10.1 Microscopia de força atômica 81
10.2 Microscopia eletrônica de varredura 81
10.3 Microscopia eletrônica de transmissão 81
10.4 Difração de raio-x 81
10.5 Ensaio de tenacidade à fratura 81

11 Bibliografia 82

1 Introdução

A preocupação crescente da população em excelência estética e procedimentos minimamente invasivos se reflete no avanço progressivo da utilização das cerâmicas no meio odontológico. A possibilidade de alcançar matizes semelhantes ao de dentes naturais e as propriedades mecânicas avançadas das cerâmicas disponibilizou alternativas aos trabalhos protéticos que até então eram realizados com ligas metálicas à base de níquel, cromo ou cobalto (DIAS, 2012). Próteses fixas substituindo três ou quatro elementos eram a indicação mais extensa para trabalhos totalmente cerâmicos, com cerâmicas de alumina, vidro infiltrado e dissilicato de lítio (ABOUSHELIB, 2007) até o surgimento das cerâmicas a base de dióxido de zircônio. A zircônia tem uma extensa gama de aplicações industriais, e seu uso como biomaterial começou nos anos 60, quando HELMER E DRISKELL (1969) publicaram o primeiro artigo considerando diferentes zircônias com aplicações em biomedicina.

A zircônia é uma cerâmica policristalina que sofre transformações de fase de acordo com a temperatura e pressão. Essa transformação gera um aumento de volume dos grãos entre 3% e 5%. Por conta disso a zircônia é comumente estabilizada com óxidos de terras raras ou óxidos estabilizantes, como óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO), óxido de cério (CeO_2) e óxido de ítrio (Y_2O_3). Nas aplicações odontológicas a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) é a mais utilizada.

Propriedades mecânicas como módulo de elasticidade em torno de 200 GPa, resistência à flexão na faixa de 700-1200 MPa, tenacidade à fratura de 7-10 MPa$\sqrt{m}$, além da estabilidade química, biocompatibilidade, baixa condutividade térmica e excelente estética quando associada à cerâmicas feldspáticas (CASUCCI, 2011) permitiram a aplicação odontológica da Y-TZP. Além de tais propriedades, a cerâmica é capaz de sofrer transformação de fase do tipo martensítico, na qual grãos tetragonais–metaestáveis à temperatura ambiente sofrem transformação para a fase monoclínica na presença de esforços mecânicos e/ou térmicos. A transformação de fase tetragonal para monoclínica é acompanhada de expansão volumétrica em torno de 3 %, gerando um campo de tensões compressivas ao redor da ponta da trinca, que, competindo com as tensões trativas de propagação de trinca, resulta na tenacificação da Y-TZP.

Atualmente o uso da zircônia está estabelecido no mercado odontológico, contudo clinicamente fraturas na cerâmica de revestimento e perda de retenção são as complicações mais frequentemente relatadas em próteses cerâmicas a base de zircônia (CASUCCI, 2011). Essas falhas podem ser atribuídas, entre outros fatores, à técnica de cimentação ou seleção de cimento inadequados (ABOUSHELIB, 2007; CASUCCI, 2011). O método convencional de cimentação de materiais cerâmicos consiste em condicionar a superfície com ácido fluorídrico a 10% por 30 segundos, dissolvendo o conteúdo vítreo exposto ao ácido e gerando microretenções. A essas microretenções é aplicado um agente silano (3-metacriloxipropiltrimetoxissilano; MPTS). O silano age como um agente bifuncional: seu componente orgânico reage com moléculas do compósito (Bis-GMA e TEGMA) enquanto o componente inorgânico reage com a sílica da cerâmica, proporcionando uma união química entre cerâmica e cimento resinoso.

Entretanto, devido à ausência de fase vítrea e de sílica em sua estrutura, a Y-TZP é resistente ao condicionamento com ácido fluorídrico na concentração e tempo preconizados (MENANI, 2014) e não responde aos métodos comuns de silanização usados em outros materiais cerâmicos (ABOUSHELIB, 2007; DIAS, 2012; SILVA, 2014), não sendo possível realizar o procedimento padrão de cimentação. Para obter uma resistência de união entre Y-TZP e compósito, o uso de ácidos em diferentes concentrações, tempos e temperaturas e recobrimentos com filmes vítreos já foram utilizados tanto separadamente como combinados. Tais métodos pretendem aumentar a rugosidade e criar sítios reativos na superfície cerâmica, a fim de otimizar a adesão física e química com cimentos. Todavia, ainda não existe um consenso a respeito de qual tratamento é o mais eficaz (MENANI, 2014).

Um tratamento de infiltração seletiva por vidro (SIE) foi proposto com objetivo de alterar a topografia final da Y-TZP. O tratamento consta em um ataque térmico da superfície da cerâmica (HIM) por meio do qual ocorreria infiltração seletiva de vidro de baixa fusão em área de contorno de grão. A infiltração desse vidro seria capaz de aumentar a energia dessa região por meio de dopantes, aumentando a nanorretenção em contorno de grão. O vidro seria removido com auxílio de ácido fluorídrico, expondo as alterações consequentes da infiltração vítrea. Segundo resultados de resistência de união por microtração (μTBS), o tratamento foi capaz de promover uma maior resistência da união quando comparado à outros métodos de tratamento de Y-TZP.

O presente estudo tem com objetivo avaliar os efeitos do recobrimento com filme vítreo, do ataque com ácido fluorídrico e do tratamento SIE na topografia

superficial da Y-TZP e suas relações com a tenacidade à fratura da interface entre Y-TZP e cimento resinoso. Foram realizadas análises de microscopia de força atômica (AFM), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET respectivamente), além do ensaio de tenacidade à fratura com corpo de prova C(T). Como contribuições adicionais à literatura acadêmica e aos estudos futuros na área, a presente dissertação pretende estudar o papel das etapas do tratamento SIE tanto nas alterações topográficas da Y-TZP quanto na promoção de união adesiva efetiva entre zircônia/cimento resinoso, relacionando as características topográficas obtidas com os valores de tenacidade à fratura na interface.

2 Revisão de Literatura

2.1 Material cerâmico

A ciência e estudo dos materiais podem ser divididos em três grupos de acordo com as ligação químicas e estrutura atômica características de cada um: metais, polímeros e cerâmicas. As cerâmicas são compostas, majoritariamente, por átomos de metais ligados a semimetais ou ametais, predominando entre eles ligações do tipo iônicas ou covalentes. No que diz respeito ao arranjo atômico são, em sua maioria, cristalinas. São considerados materiais cristalinos aqueles que apresentam uma ordenação atômica de longo alcance, e amorfos aqueles que não apresentam tal ordenação em rede. O conhecimento da estrutura cristalina de cada material permite predizer propriedades intrínsecas, além dos tipos de defeitos que poderão ser encontrados em sua rede cristalina.

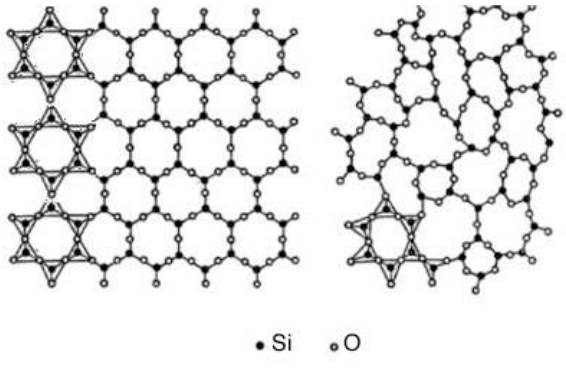


Fig. 1 Imagem bidimensional da sílica cristalina (à esquerda) e amorfa (à direita) (Adaptado de Padilha, 2000, pág. 207)

Devido ao tipo de ligação e arranjo atômico, os materiais cerâmicos apresentam características como alta estabilidade química, baixo coeficiente de

expansão térmica, alta dureza, resistência à abrasão, baixa condutividade térmica e elétrica. Tais propriedades levam as cerâmicas a aplicações como ferramentas de corte e polimento, pilhas combustíveis, recobrimentos com alta resistência ao desgaste e componentes de próteses ortopédicas e dentárias (CARTER B., NORTON G., 2007).

2.2 Cerâmicas aplicadas na odontologia

A cerâmica de uso odontológico é baseada em uma rede de sílica (SiO_2) e óxido de potássio feldspato ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), além de outros componentes como pigmentos e opacificadores que são incorporados para produzir os matizes dos dentes naturais. Com o passar dos anos, minerais como leucita (silicato de alumínio e potássio), dissilicato de lítio, óxido de magnésio e alumínio foram incorporados à cerâmica feldspática a fim de melhorar suas propriedades mecânicas. A combinação desses componentes resulta em cerâmicas parcialmente cristalinas, contendo duas fases principais: a fase vítrea, ou matriz de vidro e a fase cristalina, ou mineral. (GUERRA, 2007). A fase cristalina é responsável principalmente pela resistência à flexão do material (PARREIRA G., 2006), característica é de suma relevância na substituição de estrutura dentária, tendo em vista que, em função mastigatória, os elementos dentários podem ser submetidos à uma força axial de até 800 N.

A busca por cerâmicas cada vez menos frágeis, levou à utilização da zircônia, uma cerâmica policristalina sem conteúdo vítreo. Isso resultou em um aumento significativo da resistência à flexão, conferindo um dos maiores valores de tenacidade entre os materiais cerâmicos odontológicos. Não obstante, características ditadas pela presença de fase vítrea foram perdidas, como a translucidez.

Uma propriedade de relevância clínica das cerâmicas é a sensibilidade de superfície ao ataque com ácido fluorídrico (HF). Elas podem ser cerâmicas ácido-sensíveis, isto é, a ceriamica possui matriz vítrea capaz de se degradar na presença do ácido (clinicamente manipulado na forma gel e na concentração de aproximadamente 10%); ou cerâmicas ditas ácido-resistentes, ou seja, aquelas que por apresentarem baixo ou nenhum conteúdo vítreo, sofrem pouca ou nenhuma alteração superficial na presença de HF.

2.2.1 Zircônia

O dióxido de zircônio é um material cerâmico considerado ácido resistente, devido à ausência de fase vítrea. Consiste em uma cerâmica policristalina polimórfica, ou seja, pode se apresentar em três arranjos atômicos com diferentes configurações cristalinas a variar com a temperatura e/ou pressão na qual se encontra. Na pressão de 1 atmosfera e temperatura ambiente, a cerâmica apresenta a estrutura cristalina monoclínica, estável até 1170ºC, temperatura na qual sofre transformação para fase tetragonal, estável até 2370ºC, a partir de onde se torna cúbica até próximo da temperatura de fusão, 2680ºC.

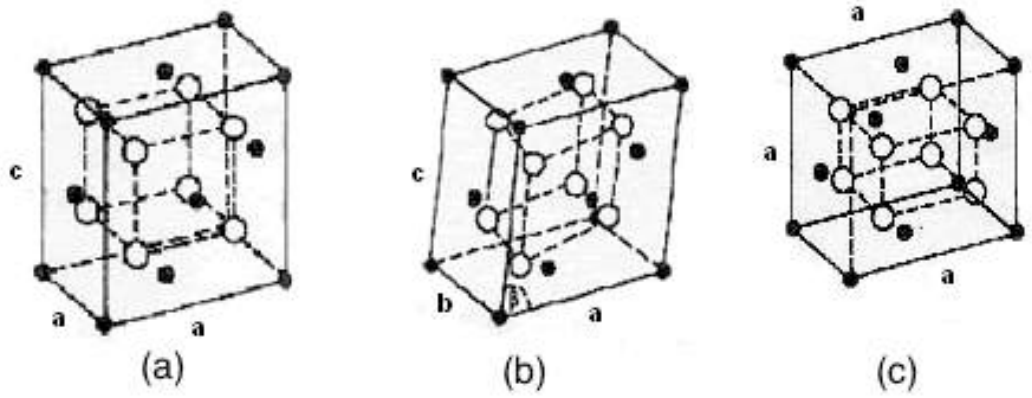


Fig. 2 Redes cristalinas do dióxido de zircônio. Sistema (a) monoclínica (b) tetragonal (c) cúbica (Adaptado de Chiang Y., Birnie D. P, Kingery W. D., 1996)

A transformação de fase tetragonal para monoclínica é acompanhada por um aumento de volume de 3 a 5%, o que torna inviável a fabricação de componentes de zircônia pura, posto que haveria um acúmulo de tensões residuais durante o resfriamento pós-sinterização. Para manter as fases de temperatura mais elevadas à temperatura ambiente, se faz necessário que a cerâmica seja estabilizada por óxidos de terras raras ou óxidos estabilizantes, como óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO), óxido de cério (CeO_2) e óxido de ítrio (Y_2O_3). A adição desses óxidos estabiliza a fase cristalográfica tetragonal ou cúbica em temperatura ambiente, dependendo da concentração dos mesmos. Existem três principais cerâmicas contendo zircônia com aplicações odontológicas: cerâmica a base de alumina reforçada com 10 a 20% mol de zircônia estabilizada na fase tetragonal por CeO_2 (ZTA); zircônia parcialmente estabilizada na fase cúbica por 8 a 10% mol de MgO (Mg-PSZ); zircônia estabilizada na fase tetragonal por 3% mol de Y_2O_3.

2.2.2 Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP)

A adição de 2% a 5% mol de óxido de ítrio (Y_2O_3) ao ZrO_2 com tamanho de grão de aproximadamente 0,5μm promove a retenção de até 98% da fase tetragonal em equilíbrio metaestável (KELLY, 2008; VAGKOPOULOUS, 2009). A fração de grãos retidos na fase tetragonal depende da temperatura de processamento e da quantidade de ítria.

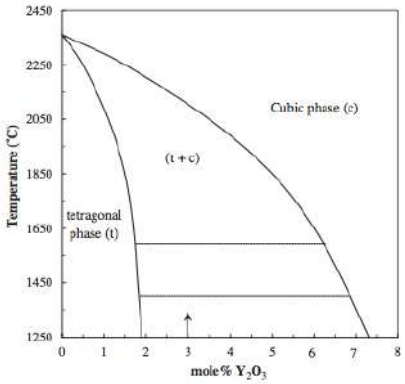


Fig. 3 Diagrama de fases de óxido de zircônio - óxido de ítrio (Adaptado de Chevalier et. al., 2004)

Tal qual a concentração, o tamanho do grão desempenha um papel importante no equilíbrio de fases e propriedades mecânicas do material. Na concentração de 3% molar de ítria, um tamanho de grão crítico, inferior a 0,8 μm, deve ser respeitado para se obter uma estrutura tetragonal metaestável à temperatura ambiente (Figura 4). Nessa concentração, grãos acima de 0,8 μm podem promover uma transformação de fase espontânea (KELLY 2008; VAGKOPOULOUS 2009). Por esses motivos procura-se obter grãos de aproximadamente 0,5 μm.

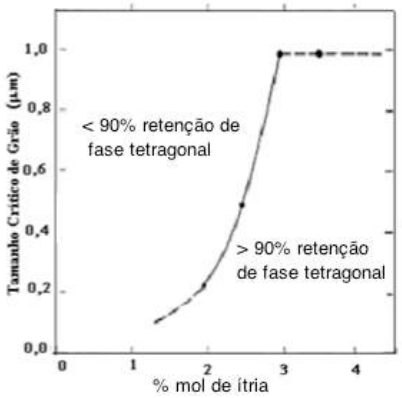


Fig. 4 Gráfico de equilíbrio de fases de acordo com tamanho de grão e % mol de óxido de ítrio

A Y-TZP é sinterizada a aproximadamente 1500°C e apresenta alta densidade, resultando em uma elevada resistência à flexão (até ~1 GPa), tenacidade à fratura (~10 MPa.m1/2), dureza (~14 GPa), além de resistência ao desgaste erosivo. Somado à isso, possui excelentes propriedades para uso em aplicações biomédicas, como alta resistência mecânica, biocompatibilidade e baixo coeficiente de expansão térmica.

A zircônia estabilizada em fase tetragonal pode sofrer alterações de fase a nível estrutural microscópico em resposta a tensões mecânicas e alterações térmicas. Quando submetida à um estado de tensão, como no caso de propagação de trinca, a energia associada à propagação induz a transformação martensítica da fase tetragonal metaestável para monoclínica dos grãos de zircônia vizinhos (zona de transformação ou de processamento). A mudança de fase é acompanhada por uma expansão volumétrica em torno de 5%, resultando em uma tensão compressiva na região da ponta de trinca, tornando necessária uma maior energia para estender a fenda através da camada compressiva (BARSOUM 2003). Esse mecanismo é chamado de mecanismo de tenacificação por transformação induzida por tensão, e é o principal responsável pela elevada resistência à fratura do material. (GARVIE H., PASCOE R. T. 1975).

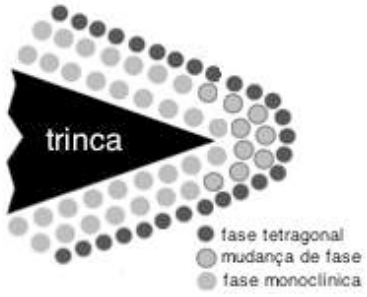


Fig. 5 Transformação de grãos de tetragonal (T) para monoclínico (M) na região de trinca; mecanismo de tenacificação da Y-TZP

Além de estímulo mecânico, a presença de umidade a baixas temperaturas (<300ºC) induz a uma lenta transformação de fase T-M em grãos isolados da Y-TZP, resultando em um processo de degradação *(low temperature degradation; LTD)* do material. A transformação é induzida pela reação das moléculas de água na superfície com óxido de zircônio, formando hidróxidos na superfície. O envelhecimento da zircônia tem relação com o uso de oxido de ítrio como dopante. O ítrio, como um íon trivalente, cria vacâncias de oxigênio que ajudam na difusão de grupo hidroxila na superfície, gerando nucleação da transformação (INOKOSHI,

2014). A transformação inicial ocorre em grãos específicos devido a um estado de desequilíbrio microestrutural nos grãos da superfície (CHEVALIER, 2009). Tal desequilíbrio pode ser ocasionado pelo tamanho, uma menor quantidade de ítrio (LAWSON, 1995), uma orientação específica da superfície (DEVILLE, 2004) ou presença de tensão residual (DEVILLE, 2006) dos grãos tetragonais. A presença de grãos vizinhos na fase cúbica também podem influenciar na transformação. Os grãos cúbicos tendem a ser ricos em ítrio, resultando em uma depleção de itrio nos grãos tetragonais vizinhos, causando um desequilíbrio microestrutural que pode nuclear a transformação T-M na região (CHEVALIER, 2004).

A nucleação da transformação leva a uma cascata de eventos na vizinhança: a transformação de um grão leva a um aumento de volume gerando tensão nos grãos vizinhos, induzindo microtrincamentos e gerando uma via para a penetração de água. A transformação ocorre através de um processo de nucleação e crescimento. As conseqüências do processo de envelhecimento no tempo de vida útil de próteses de zircônia podem ser associada ao aumento de porosidade - o que vai levar a um desgaste acentuado; ou associado às microtrincas geradas pela transformação T-M - o que vai levar à possíveis falhas prematuras (CHEVALIER, 2006). O fenômeno de LTD é estudado principalmente por médicos ortopedistas, no que diz respeito à aplicação de próteses de zircônia de cabeça femoral. Na odontologia a Y-TZP é aplicada como infra estrutura, não entrando idealmente em contato direto com saliva ou qualquer outro fluido corpóreo.

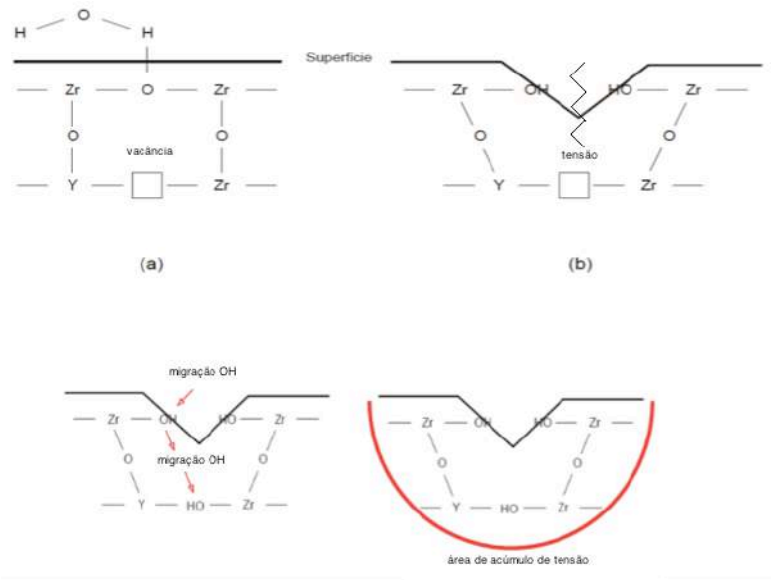


Fig. 6 Mecanismo de degradação por baixa temperatura (Adaptado de Lawson, 1995)

2.3 Adesão

O sucesso de um trabalho protético está diretamente ligado à adesão da prótese ao elemento dentário. O processo de cimentação consta na formação de uma interface entre materiais de diferentes propriedades químicas e físicas, ou seja, uma nova região de composição e propriedades distintas que mantém os materiais unidos. Os mecanismos de adsorção, difusão, ancoragem mecânica e eletrostático são basicamente os mecanismos que, agindo concomitante ou separadamente, são responsáveis pela formação de uma interface adesiva (BERG, 2002). No âmbito odontológico a alteração da morfologia superficial por variação de rugosidade e a modificação química da superfície da cerâmica são métodos que tem como finalidade otimizar a adesão final entre o material cerâmico e o compósito resinoso que realiza adesão com o elemento dentário.

2.3.1 Adesão física

A adesão física ou mecanismo de contato ocorre através da penetração de um material em irregularidades e poros presentes na superfície do material aderente, formando uma interdigitação entre eles. Além disso, o aumento da rugosidade promove um aumento da área disponível para interações químicas (BERG, 2002).

2.3.2 Adesão química

O mecanismo de adesão química ocorre quando há compatibilidade química entre aderente e adesivo. Nesse caso, cadeias e moléculas do material adesivo podem se difundir no material aderente, gerando um terceiro componente na interface, com propriedades químicas e físicas diferentes dos aderente e adesivo. A resistência adesiva dependerá de fatores como profundidade de interdifusão e força das interações intermoleculares presentes (BERG, 2002).

2.4 Cimentação adesiva

No âmbito odontológico, existem dois meios de unir um trabalho protético ao elemento dentário, chamados cimentação adesiva e cimentação convencional. Chamamos de cimentação adesiva aquela que utiliza compósito resinoso, enquanto a cimentação convencional utiliza material a base de fosfato de zinco. O cimento a base de fosfato de zinco é obtido por uma reação ácido-base, através da mistura do pó (90% de óxido de zinco e 10% de óxido de magnésio) com o líquido,(~67% de ácido fosfórico tamponado com alumínio e zinco) e sua adesão é meramente física (ANUSAVICE, 2013). No processo de cimentação resinosa, alia-se adesão física e química, como será visto adiante. A cimentação adesiva eficiente propõe melhor

retenção, selamento marginal e aumenta a resistência à fratura, quando comparado à cimentação convencional. Tais propriedades minimizam a probabilidade de infiltração marginal, cárie secundária e manchamento na interface de cimentação, aumentando as chances de durabilidade do trabalho protético. Confere ainda a possibilidade de tratamentos menos invasivos, com preparos mais conservadores, preservando a estrutura dentária (PIASCIK, 2011; KITAYAMA, 2010).

2.4.1 Cimentos resinosos

As resinas compostas de alta viscosidade, em um sistema com agentes de união (tópico 2.4.3), são utilizadas para fixar trabalhos protéticos à estrutura dentária. A base ou matriz dos cimentos resinosos são monômeros dimetacrilato de Bis-GMA (Bisfenol – metacrilato de glicidila) ou UEDMA (Uretano dimetacrilato) combinados à monômeros de baixa viscosidade (TEGDMA, EGDMA). Quanto maior for a porção de matriz orgânica, mais fluida a resina. O preenchimento inorgânico é composto por partículas de quartzo, lítio, alumínio e óxido de silício, responsáveis por reduzir a contração de polimerização, proporcionar estabilidade dimensional, controlar a resistência à tração, abrasão e módulo de elasticidade (ANUSAVICE, 2013).

2.4.2 Ácido fluorídrico

O condicionamento da cerâmica com ácido fluorídrico 10% em gel de baixa viscosidade por aproximadamente vinte segundos na superfície cria microporosidades que promovem a retenção mecânica de um agente de união. Tais microporosidades são resultado da dissolução da fase vítrea cerâmica pelo ácido, portanto é indispensável que o material apresente componente vítreo para que o processo ocorra como descrito (ANUSAVICE, 2013).

2.4.3 Agente de união

Os agentes de união odontológicos agem sempre em conjunto com os cimentos resinosos, unindo os mesmos à cerâmica através de ligações químicas. Eles são compostos por duas fases, uma fase de solventes e estabilizantes e outra reativa, composta por monômeros multifuncionais, responsáveis por realizar ligações químicas. Os agentes de união mais utilizados para compostos cerâmicos são os chamados silanos e *primers* cerâmicos. Os monômeros reativos apresentam duas extremidades unidas por um átomo ametálico. Em uma de suas extremidade há grupos radicais que, por hidrólise, se ligam à óxidos presentes na superfície da cerâmica. A outra extremidade, composta de metacrilatos, aminas, epóxis ou estirenos, é capaz de se unir a materiais poliméricos, como é o caso do cimento

resinoso. Pela capacidade de se unir a materiais de diferentes naturezas, tais agentes de união são chamados de moléculas bifuncionais.

2.4.3.1 Silano

O 3-methacriloxipropiltrimetoxi silano (MPTS) é o agente de união mais utilizado no meio odontológico (ÖZCAN et al., 2008). Moléculas monoméricas de radicais hidrolisáveis são unidas a um átomo de silício, que está ligado à porção orgânica da molécula através de um átomo de oxigênio. O radical hidrolisável é capaz de se unir ao silício (Si-OH) presente na estrutura cerâmica por reações de condensação, enquanto a porção orgânica realiza ligações do tipo covalentes com as moléculas Bis-GMA e TEGMA do cimento resinoso.

A molécula monomérica vem diluída em etanol, com o propósito de diminuir a tensão superficial. Se não eliminado completamente, o solvente fica aprisionado no interior de defeitos ou entre moléculas do monômero, se unindo aos óxidos da superfície e reduzindo o número de sítios reativos disponíveis, influenciando direta e negativamente na resistência adesiva.

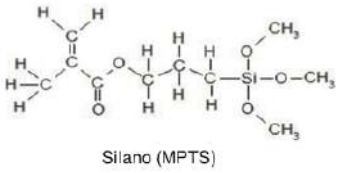


Fig. 7 Cadeia molecular de MPTS

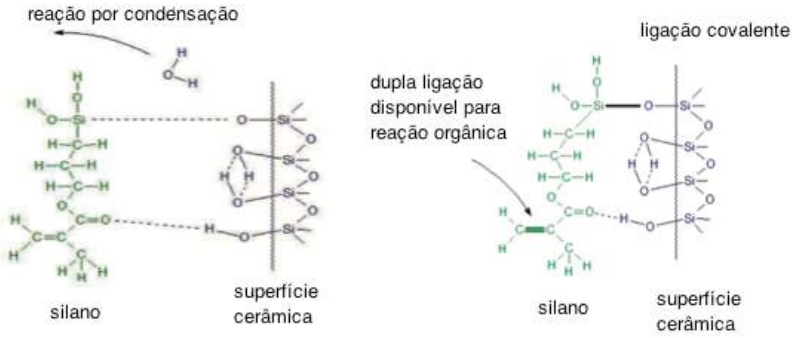


Fig. 8 Ligação entre silano e superfície cerâmica (Adaptado de Guimarães L., 2013)

2.4.3.2 Agentes de união fosfatados

Os *primers* cerâmicos disponíveis no mercado odontológico são a base de monômeros fosfatados (10-metacriloxi-decil-dihidrogeno fosfato - MDP). Tal qual os silanos, são compostos por uma molécula bifuncional diluída em solvente.

O MDP, contém um radical orgânico polimerizável (metacrilato), que reage entre si e com o cimento resinoso por copolimerização. Além de um radical fosfórico, que reage com os óxidos da superfície cerâmica (MOZNER, 2001). Os grupamentos estão unidos por uma cadeia orgânica longa, composta de dez carbonos. Alguns cimentos contém MDP, dispensando que sua aplicação seja feita isoladamente.

Fig. 9 Cadeia molecular de 10-metacriloxi-decil-dihidrogeno fosfato (MDP)

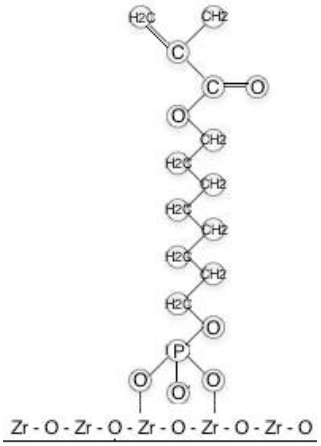


Fig. 10 Ligação entre superfície de Y-TZP e molécula de MDP

2.5 Caracterização topográfica

2.5.1 Microscopia de força atômica (AFM)

O princípio básico desta técnica é medir forças ou interações entre uma ponteira e a superfície da amostra por meio da deflexão de um suporte em cuja extremidade está a ponta. A deflexão ocorre devido às forças entre a sonda e a amostra, que variam de acordo com a distância entre dois corpos. Um sistema ótico, composto por um laser incidente sobre a haste da ponteira detecta as variações de posição em um fotodetector e envia informações dessa variável para um sistema operacional, que converterá os dados em imagens tridimensionais. Uma cerâmica

piezoelétrica sofre deformação de acordo com o sinal enviado pelo sistema operacional, tendendo a manter o sistema ótico sempre na mesma posição. É possível mensurar a rugosidade da amostra de acordo com a variação dimensional da cerâmica piezoelétrica ponto a ponto, gerando uma imagem de topografia superficial. A rugosidade média (Ra) é o parâmetro mais utilizado, e consiste na média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento (yi) em relação à linha média em um percurso de médiação (lm). A linha média é uma linha de referência paralela ao plano da superfície situada de forma que a área acima da linha média seja igual a área abaixo da linha média.

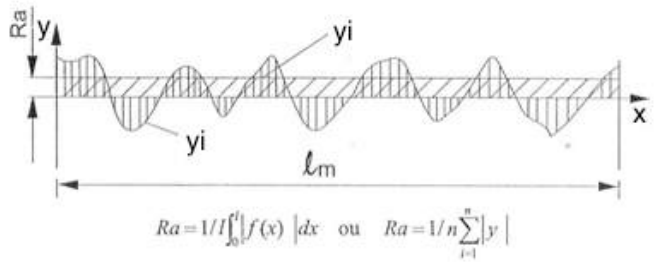


Fig. 11 Gráfico de rugosidade; cálculo de Ra

Outro parâmetro de topografia obtido por AFM é a simetria. Diferentes perfis de superfície podem apresentar um mesmo valor de Ra, tendo em vista que esse é um parâmetro que não contém informações sobre forma, tamanho, frequência e regularidade de ocorrência das irregularidades da superfície. Portanto um perfil com picos (Perfil 5) e outro com reentranças (Perfil 4) podem conter o mesmo valor de Ra, apesar de diferente característica superficial.

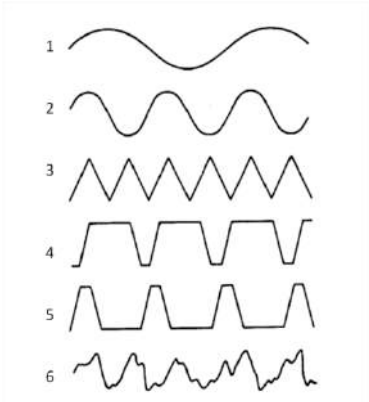


Fig. 12 Perfis de diferentes superfícies com o mesmo valor de R_a

A simetria (Rsk) caracteriza a superfície de acordo com a prevalência de picos ou vales no perfil. Valores negativos de simetria, indicam uma superfície na

qual os vales e reentrâncias têm maior contribuição na rugosidade, enquanto valores positivos revelam uma predominância de picos na superfície. Valores nulos de simetria configuram distribuição gaussiana de valores de altura de perfil com distribuição homogênea de pico e vales. O cálculo da simetria é obtido por meio da equação:

$$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3}\sum_{j=1}^{N} r_j^3$$

Equação 1 Cálculo de simetria

2.5.2 Reentrância na superfície na região do contorno de grão

Um material policristalino é composto de cristais em diversas orientações, onde o contorno de grão (GB) é a região de interseção de cristais de diferentes orientações. Por apresentar uma maior energia superficial, menor densidade atômica, concentração de impurezas, dopantes e segundas fases, os GB são considerados região de defeito. Por serem áreas de maior energia, os contornos de grão são mais suscetíveis à ataques químicos e em metais tais ataques são utilizados como meio de evidenciar áreas de contorno de grão na superfície dos materiais. Em materiais cerâmicos as regiões de contorno podem ser evidenciadas por meio de tratamentos térmicos a temperaturas entorno de 100ºC abaixo da temperatura de sinterização. O aumento de temperatura induz à difusão até que o material alcance sua configuração de equilíbrio termodinâmico na superfície. A Fig. 13 mostra os vetores que representam as tensões superficiais (energias superficiais) da superfície sólido/vapor ou sólido/líquido e do contorno de grão na região do contorno de grão na superfície de um material. O somatório desses vetores deve ser zero no equilíbrio e determinará o ângulo diedro que define a profundidade da reentrância (groove) na superfície na região do contorno de grão. Essas reentrâncias facilitam a visualização dos contornos de grão no microscópio e também provocam uma rugosidade natural na superfície. Os ângulos diedros são menores (reentrâncias mais profundas) nos materiais cerâmicos que nos metais como consequência de apresentarem um maior valor da razão γ_{gb} / γ_{SV}. Alterações na estrutura e composição das superfícies sólido/vapor e do contorno de grão podem alterar as energias γ_{gb} e γ_{SV} e, consequentemente, o ângulo diedro (profundidade da reentrância) e, portanto, o relevo superficial. A presença de líquido na superfície também poderá alterar o ângulo diedro pois substituirá γ_{SV} por uma energia superficial sólido/líquido γ_{Sl}. Caso a energia superficial diminua com a

presença de líquido, haverá um aumento no valor de $cos\left(\frac{\emptyset}{2}\right)$, diminuindo o ângulo diedro e aumentando a reentrância no contorno.

Fig. 13 Região de contorno de grão com as variáveis: energia de contorno de grão (γ_{gb}), energia da superfície sólido/vapor (γ_{SV}) e ângluo diedro (Ψ)

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{SV} cos\left(\frac{\emptyset}{2}\right)$$

Equação 2 Equilíbrio de contorno de grão

2.6 Tratamentos de superfície

Como dito anteriormente, a Y-TZP não é submetida ao protocolo de cimentação devido ao seu alto teor cristalino. A ausência de componente vítreo e sílica não permite que a superfície seja atacada com ácido fluorídrico pelo tempo e concentração que é realizado de forma cotidiana na clínica odontológica nas cerâmicas com estrutura parcialmente vítrea.

Tratamentos de superfície para promover a adesão química ou mecânica da superfície da zircônia com cimento resinoso vem sendo estudados. Para que a união ocorra de forma efetiva é requerido uma superfície rugosa e sítios reativos, permitindo que a adesão ocorra tanto através de retenções mecânicas quanto por ligações químicas.

Isto posto, o tratamento superficial tem como propósito produzir alterações superficiais nas quais o cimento resinoso irá se ancorar e ampliar a reatividade química da superfície com os agentes união. Tais atributos podem ocorrer simultânea ou separadamente, dependendo do procedimento adotado.

2.6.1 Jateamento com partículas óxido de alumínio

O jateamento com partículas de óxido de alumínio se inclui nos métodos de criação de embricamento mecânico entre a superfície de Y-TZP e cimento resinoso. O tratamento aumenta a área e a energia de superfície para adesão de cimentos, promovendo uma micro retenção (MENANI, 2014). Partículas com tamanho de grão

entre 50 e 100 µm são jateadas a aproximadamente 3 bar por 15 segundos a uma distância padrão de 10 mm (SHIN, 2014; SUBASI, 2014; CASTRO, 2012). A introdução dessas partículas promove um desprendimento de fragmentos superficiais, criando micro porosidades nas quais o cimento será ancorado. Estudos tem mostrado que a Y-TZP se torna vulnerável à fratura radial sob ação de cargas funcionais após a abrasão com alumina, o que pode ser associado à transformação de fase tetragonal para monoclínica e criação de micro trincas na superfície de cimentação a partir do tratamento de superfície (GUESS, 2010; GUAZZATO, 2005; ZHANG, 2006). Apesar das limitações, o jateamento com partículas de óxido de alumínio seguido de aplicação de adesivo contendo monômeros fosfatados (MDO) é o tratamento *state of the art* até o momento.

2.6.2 Recobrimento com filmes vítreos

O recobrimento de um material com um filme tem a capacidade de modificar sua superfície sem alterar o corpo do substrato, propiciando novas propriedades físicas e químicas em sua camada mais externa (TADDEO, 2013). O recobrimento da superfície de Y-TZP com filmes contendo sílica tem como objetivo gerar sítios reativos na superfície, ou seja, torná-la suscetível à ligações químicas com os agentes de união. Desta forma a técnica de cimentação de restaurações recobertas com filme vítreo possibilita empregar a mesma técnica utilizada para as cerâmicas feldspáticas nas infra estruturas Y-TZP, mantendo contudo as propriedades físicas da cerâmica.

QUEIROZ, 2011 propôs uma deposição de 0,4µm SiOx por magnetron sputtering reativo. Cinco grupos foram definidos: sem tratamento de superfície (p), superfície jateada com partículas de 45µm de alumina (j), aplicação de monômero ácido fosfatado (MDP) na superfície (m), filme de SiO_2 A (a), filme de SiO_2 B (b). Os parâmetros de fluxo de gás oxigênio (sccm; *standard cubic centimeter per minute*) e temperatura após finalização do processo foram alterados entre os grupos submetidos ao magnetron sputtering. Segundo o autor, os grupos com recobrimento vítreo apresentaram uma maior resistência adesiva ao cisalhamento entre a cerâmica e o cimento resinoso quando comparado aos outros grupos do estudo.

TADDEO, 2013 estudou a eficácia do recobrimento de filme vítreo com composição $60SiO_2$-$36CaO$-$4P_2O_5$ em mol com 20ml de etilenoglicol na adesão entre zircônia e compósito. O recobrimento foi realizado manualmente, com auxílio de um pincel. O filme foi depositado a 700ºC e 900ºC. Os outros tratamentos realizados para comparação foram a silicatização e uso de monômero ácido

fosfatado (MDP). Todos os grupos sofreram jateamento de alumina com partículas de 50μm anteriormente e aplicação de agente de união após o tratamento específico. O jateamento prévio visa criar uma superfície rugosa para receber o recobrimento vítreo. O grupo que sofreu jateamento e recobrimento com filme vítreo a 900ºC obteve melhor resultado no ensaio mecânico de microtração tanto imédiatamente quanto após envelhecimento por ciclagem térmica (10.000 ciclos – 5 e 55°C), com presença de fratura predominantemente coesiva a 42,2 MPa e 36,8 MPa respectivamente, sugerindo que o recobrimento de filme vítreo é eficaz no aumento de adesão entre Y-TZP e cimento resinoso.

KITAYAMA, 2010 propôs recobrimento com pó de sílica para melhorar a adesão entre cimento resinoso e Y-TZP. Todos os espécimes foram inicialmente jateados com partículas de 70μm de óxido de alumínio e então foram divididos em dois grupos. O grupo controle, que não sofreu nenhuma outra alteração, e o grupo teste, onde foi realizado a técnica laboratorial de recobrimento chamada *internal coating technique* (INT). O tratamento consta em recobrir manualmente a superfície interna da infra estrutura cerâmica depositando uma camada de 200μm de sílica, para que assim a superfície possa ser aderida quimicamente ao cimento resinoso através de agentes de união. O conjunto é então levado ao forno a 925ºC por 1 minuto para que houvesse fusão do vidro. Ao final do estudo o grupo recoberto obteve maior resistência à fratura quando submetido ao teste de resistência à tração (17,45 ± 1,44 MPa) quando comparado ao grupo controle (10,98 +- 1,01 MPa).

PIASCKY, 2009 sugeriu deposição a plasma (CVD) de um filme de Si_xO_y a partir de H_2O e $SiCl_4$ na superfície de Y-TZP para melhorar os resultados de resistência adesiva. Foram depositados filmes de 2,6nm e 23nm. O controle da espessura do filme é feito a partir do número de ciclos de deposição. Antes da deposição, as superfícies foram jateadas com partículas de 50μm de óxido de alumínio. O grupo teste foi comparado com espécimes nos quais apenas o jateamento foi realizado. A interface gerada pelo filme de 2,6nm apresentou resultados promissores de resistência ao cisalhamento, de aproximadamente 23MPa, enquanto as superfícies que foram somente jateadas apresentaram resultados de 20MPa.

2.6.3 Ataque com ácido fluorídrico em filme vítreo

Com o intuito de se criar uma superfície irregular de filme vítreo, o mesmo é atacado com ácido fluorídrico. A presença do filme torna possível a formação de retenções físicas por condicionamento com ácido fluorídrico 10%, como aplicado em

substratos vítreos. Esse tratamento visa aliar adesão química e física, otimizando os resultados de adesão quando comparado à deposição vítrea sem ataque ácido.

NTALA *et al.*, 2010, estudaram os efeitos do ataque com ácido fluorídrico a 5% em revestimentos vítreo. Foram utilizadas duas marcas comerciais dos chamados "glaze cerâmicos", IPS e.max ceram glaze e P25 glaze. Os glazes cerâmicos são filmes vítreos pré-fabricados, com alto grau de sílica em sua composição. Esses foram misturados à hidroxiapatita ou duas marcas comerciais de cerâmicas feldspáticas (IPS Empress 2 glass-ceramic ou IPS Empress 2 glass powder), formando os seguintes grupos: 20% IPS Empress 2 glass-ceramic/80%IPS e.max ceram glaze, 20% IPS Empress 2 glass/80% IPS e.max ceram glaze, 30% IPS Empress 2 glass/70% IPS e.max ceram glaze, e.max ceram gaze (80wt%), 10% hidroxiapatita/90% P25 glaze. O recobrimento foi realizado de forma manual, e a espessura do filme mensurada com auxilio de micrômetro digital. Com exceção dos espécimes recobertos com filme contendo hidroxiapatita, os grupos foram condicionados com ácido fluorídrico gel a 5% durante 120 segundos, no intuito de criar uma superfície irregular, e um agente de união foi aplicado (Monobond-S, Ivoclar-Vivadent). Após o teste de resistência ao cisalhamento o grupo 20% IPS Empress 2 glass-ceramic/80% IPS e.max ceram glaze apresentou resultado de 11,00 MPa, comparado com 7,7 MPa do grupo controle, sugerindo que o recobrimento atacado pode otimizar a adesão entre Y-TZP e cimento resinoso.

VALENTINO *et al.*, 2012, dividiram seus espécimes em oito grupos, de acordo com o tratamento realizado: jateamento com oxido de alumínio (partículas de 110μm e 50μm); aplicação manual de filme vítreo pré fabricado (Glaze cerâmico - Cercon Ceram Glaze, Degudent) e posterior condicionamento do filme com ácido fluorídrico gel 10% por 20 segundos; aplicação de glaze cerâmico e posterior jateamento com alumina (partículas de 50μm) e grupo controle. Cada um desses quatro grupos foram divididos em dois, no qual em um houve aplicação de silano após os tratamentos. Foi constatado que a aplicação de silano não melhorou significativamente a adesão. Os grupos recobertos com filme vítreo e atacados com ácido e jateamento mostraram resistência à fratura estatisticamente superior aos outros grupos, após teste de cisalhamento (25,17 MPa e 17,45 MPa respectivamente).

MORADABADI, 2014 estudou o efeito da aplicação de diferentes filmes vitrocerâmicos e ataque com ácido fluorídrico 10%, tanto nos filmes quanto na superfície da zircônia. Os filmes utilizados foram a base de fluorapatita-leucita e um chamado "salt glaze", de composição $K_2O–P_2O_5–B_2O_3$. Para fim de comparação um

grupo foi jateado com partículas 50µm de óxido de alumínio. A amostra recoberta com filme de fluorapatita-leucita foi atacada com ácido fluorídrico 10% por 30 segundos, enquanto a com “salt glaze” foi condicionada com HCl 2%. Em um quarto grupo a superfície de Y-TZP foi condicionada com uma solução ácida (45vol%HNO_3 +10vol%HF+45vol%H_2O) por 2 minutos. Nenhum grupo apresentou resistência ao cisalhamento maior que o tratado com jateamento de óxido de alumínio (28.14 MPa), todavia o grupo que condicionou a superfície Y-TZP por 2 min com uma solução ácida obteve resultado satisfatório, assim como o grupo jateado e posteriormente condicionado com a mesma solução ácida (21,88 Mpa e 26,95 Mpa respectivamente). Os grupos que receberam recobrimento vítreo mostraram resultados de resistência à fratura insatisfatórios (4,73 Mpa - fluorapatita-leucita e 4,27Mpa - salt glaze), todavia houve um aumento significativo após condicionamento ácido na superfície vítrea (19,73 Mpa e 22,36 Mpa respectivamente).

DRUCK *et al.,* 2014, testaram a eficácia do revestimento de sílica na superfície da zircônia na eficácia e durabilidade da adesão entre cerâmica Y-TZP e cimento resinoso. Foram formados quatro grupos, de acordo com o tratamento de superfície realizado: jateamento com partículas de 30µm de óxido de alumínio revestidas com sílica (TBS), 5nm de recobrimento de sílica com posterior aplicação de agente de união (silanização) (F-5), 500nm de recobrimento de sílica e silanização (F-500) e 500nm de recobrimento de sílica com posterior ataque do filme com ácido fluorídrico 10% por cinco segundos e silanização (F-500HF). Os filmes de sílica foram depositados por magnetron sputtering. Os grupos foram cimentados à blocos de resina com cimento resinoso. Metade de cada grupo foi testado 24 horas após a adesão, e a outra metade submetida à ação de 90 dias de estocagem e termociclagem (10.000 ciclos - 5ºC a 55ºC). Os espécimes foram montados em uma máquina universal de ensaios para o teste de cisalhamento. Após a fratura as superfícies foram então analisadas em microscópio eletrônico. Os grupos TBS (10,2 +- 5,1 MPa e 9,1 +- 4,4) e F-5 (12,0 +- 3,9 e 7,8 +- 5,3) mostraram maior resistência à fratura tanto nos testes 24 horas quanto nos 90 dias após a adesão. As falhas nesses grupos foram maioritariamente adesivas. De acordo com os resultados finais concluiu-se que o filme de 5nm é o ideal para obtenção de uma maior adesão entre cerâmica e compósito.

VANDERLEI *et al.* (2014) trataram a superfície cerâmica com filme vítreo pré-fabricado (VITA; Akzent Glaze). O recobrimento foi condicionado com ácido fluorídrico gel 9% durante 60 segundos ou recoberto com partículas de 30-µm de óxido de alumínio modificada com sílica. Após o condicionamento foi aplicado silano

em todos os grupos. Os resultados do ensaio mecânico de resistência ao cisalhamento dos grupos experimentais foram comparados com um grupo controle sem tratamento e outro onde a aplicação do agente de união foi realizada diretamente na superfície cerâmica, sem recobrimento vítreo. Por análise estatística foi constatado que os grupos tratados via aplicação de filme vítreo seguida de ataque com ácido fluorídrico e sinalização mostraram maiores valores de resistência à fratura na interface adesiva, de 17,8 +- 5,5 MPa, imédiatamente e de 12,5 +- 4,2 MPa após termociclagem (12.000 ciclos; 5ºC e 55ºC).

SANLI *et al.* (2015), verificaram a influência de diversos tratamentos de superfície na força de adesão da zircônia. Foi comparado jateamento com partículas de 50 µm de óxido de alumínio, recobrimento com agente de união contendo monômero fosfatado (MDP), recobrimento com filme vítreo aplicado via spray (Crystall Glaze spray; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) e posterior condicionamento com ácido fluorídrico gel 9,5% por 60 segundos, tratamento SIE com o mesmo filme vítreo, porém líquido (Crystall.Connect; Ivoclar Vivadent) e o grupo controle, onde não foi realizado nenhum tratamento. Após cimentação foi realizado ensaio mecânico de flexão em quatro pontos a fim de medir a resistência à fratura na interface adesiva. A superfície de fratura foi examinada. Os resultados foram que o grupo onde ocorreu jateamento com partículas de 50um de alumina apresentou melhor força de adesão (50,5 Mpa), enquanto os grupos SIE e recobrimento vítreo obtiveram resultados similares de 33,1MPa e 39,9 MPa respectivamente).

2.6.4 Ataque com solução ácida

A Y-TZP é uma cerâmica considerada ácido resistente, por não apresentar as mesmas modificações superficiais que cerâmicas vítreas quando exposta ao ácido fluorídrico 5-10% por 10-20 segundos. Entretanto pesquisadores experimentaram tanto alterar os parâmetros de concentração, tempo e/ou temperatura de ataque (MENANI, 2014; SRIAMPORN 2014; SMIELAK, 2015, ANAND, 2015, LIU, 2015) quando utilizar outras soluções ácidas que não ácido fluorídrico (LIU, AKAY, CASUCCI) durante o tratamento. Acredita-se que as soluções ácidas são capazes de, agindo preferencialmente em regiões de mais alta energia, promover dissolução de átomos em região intergranular, passando a uma ação transgranular após certo tempo de ataque. Esse processo geraria uma nanorugosidade e consequentemente possibilitaria uma retenção superficial do cimento resinoso (LIU, 2015). O aumento da concentração e temperatura aceleraria o processo (SRIAMPORN, 2014).

Segundo CASUCCI *et al.* (2009, 2011), uma solução ácida contendo HCl e Fe_2 Cl_3 em metanol proposta por FERRARI (1989) para atacar anéis metálicos de ligas de cromo-cobalto e niquel-cromo-berílio é usada para promover maior rugosidades na superfície da zircônia. A solução foi aplicada por 10, 30 e 60 minutos a 100ºC. Nos outros grupos foram testados também jateamento com partículas de 125µm de alumina, tratamento com ácido fluorídrico a 9,5% por 90 segundos e infiltração seletiva por vidro. No tratamento SIE o vidro foi removido com ácido fluorídrico 10% por 30 minutos. Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observada uma superfície irregular e heterogênea nos grupos que sofreram tratamento com a solução ácida e infiltração seletiva por vidro, enquanto pode-se encontrar uma superfície relativamente lisa nos outros dois grupos. Quando observados em microscópio de força atômica (AFM), a rugosidade média (Ra) dos grupos experimentais foi significativamente maior. Os autores concluíram que a solução de ataque químico provavelmente dissolveu a estrutura superficial de grãos, resultando em uma maior rugosidade de superfície, quando comparada com os outros métodos de tratamento.

AKAY *et al* (2016) testou o efeito da mesma solução usada por CASUCCI et al (2009) a 100ºC, no tempo de 10 e 30 minutos. Para fins de comparação os autores realizaram jateamento com partículas de 50µm de alumina em um grupo. Os grupos que receberam condicionamento com a solução ácida obtiveram valores superiores de força de adesão após o teste de cisalhamento, de 33,78 e 46,71 Mpa, comparados com 31,31 Mpa do grupo jateado.

2.6.5 Ataque com ácido fluorídrico na superfície em Y-TZP

O mecanismo de ataque de Y-TZP por HF envolve a dissolução tanto de ítrio quanto de zircônio, gerando subprodutos como hidróxidos e fluoretos. As reações que ocorrem na superfície são diversas, porém FLAMANT 2016 observou a formação de octaedros de ítrio e flúor (acredita-se ser YF_3) em tempos iniciais de ataque, sugerindo que o ítrio presente nos grãos superficiais reage primeiro. Com um maior tempo de exposição da superfície Y-TZP ao ácido fluorídrico compostos de flúor, ítrio e zircônio foram encontrados. Todos os subprodutos são removidos após a superfície atacada ser submetida à lavagem com água destilada em banho ultrassônico, gerando uma rugosidade superficial pelo arrancamento de átomos inter e transgranulares.

MENANI *et al.* (2014), estudaram diferentes tratamentos superficiais em Y-TZP a fim de aumentar resistência ao cisalhamento entre a cerâmica e cimento

resinoso. Foram divididos quatro grupos de acordo com o tratamento, sendo G1 - sem tratamento; grupo controle, G2 - tratamento com agente adesivo contendo monômero fosfatado (MDP), G3 - tratamento com ácido fluorídrico em solução 40% por 210 segundos, G4 - tratamento com ácido fluorídrico em solução 40% por 210 segundos seguido de aplicação de MDP. Os espécimes foram colados a discos de 2.5mm de dente bovino e, após um armazenamento de 24 horas em água destilada a 37ºC, foi realizado teste de cisalhamento. As modificações de superfície foram observadas em dois espécimes de cada grupo, selecionados aleatoriamente e analisados em microscopia eletrônica de varredura (MEV). O grupo G3 apresentou uma resistência ao cisalhamento significativamente maior (2,84 MPa) quando comparado aos outros grupos, enquanto não houve diferença significante entre os valores médios dos outros grupos do estudo (G1, 1.57 MPa; G2 1.46 MPa; G4 1.16 MPa).

SRIAMPORN *et al.* (2014) atacaram a superfície da zircônia com ácido fluorídrico variando tempo, concentração e temperatura. Foi usado ácido em solução nas concentrações de 9,5% durante 1, 2, 3 e 24 horas a 25ºC, na mesma concentração durante 1, 3, 5 e 30 minutos a 80ºC e na concentração de 48% a 25ºC, por 30 e 60 minutos. Os autores concluíram que mesmo na concentração mais baixa, o ácido fluorídrico é capaz de alterar a rugosidade da Y-TZP. A imersão em solução de 9,5% de HF a 80ºC por um minuto e a 25ºC por uma hora foram capazes de criar superfícies rugosas, observadas em microscópio eletrônico de varredura. Já a imersão por 24 horas resultou no desenvolvimento de grandes buracos observados nas imagens geradas por MEV. A mesma imagem foi observada na imersão a 80ºC, mas em tempo inferior, de 30 minutos. O ácido a 48% gerou buracos na superfície em todos os tempos no qual foi submetido. De acordo com os autores, é possível obter uma superfície de zircônia rugosa a partir de ácido fluorídrico, dependendo apenas da correta variação dos parâmetros tempo de condicionamento, concentração do ácido e temperatura da amostra.

ANAND *et al.* (2015) observaram o efeito de condicionar a superfície cerâmica com ácido fluorídrico gel a 9,8% por 60 segundos. Foram separados cinco grupos: G1: controle, sem tratamento, G2: Y-TZP foi jateada com partículas 150μm de óxido de alumínio, G3: Jateamento e posterior ataque com ácido fluorídrico 9,8% em gel por 60 segundos, G4: Jateamento com posterior tratamento SIE; G5: Jateamento, tratamento SIE e posterior ataque ácido com ácido fluorídrico 9,8% em gel por 60 segundos. Os blocos de cerâmica foram cimentados à blocos de dentina

com cimento resino e os espécimes foram submetidos ao teste de microtração. Os maiores valores foram dos grupos onde foi realizado a infiltração seletiva por vidro e infiltração seguida de ataque com ácido fluorídrico, com média de 29,24 Mpa e 31,23 Mpa respectivamente. Dentre os outros grupos nos quais foram realizados tratamentos, não houve variação estatística de resistência à microtração, com média de 10,58 MPa.

LIU *et al.* (2015) compararam a eficácia do ataque de superfície com ácido fluorídrico 48% a 100ºC por 25min, ataque com outra solução ácida (69%HNO_3 e 48% HF na proporção de 1:1) mantendo os parâmetros de tempo e temperatura e jateamento com partículas de 110μm de alumina recobertas com sílica. O condicionamento com ácido fluorídrico resultou em uma maior rugosidade superficial, porém todos os tratamentos demonstraram otimizar a união entre Y-TZP e cimento resinoso, sem diferenças estatisticamente significantes de desempenho imédiatamente após a cimentação.

2.6.6 Infiltração seletiva por vidro (SIE)

Um método de tratamento superficial desenvolvido por ABOUSHELIB *et al.* (2007), chamado infiltração seletiva por vidro (*selective infiltration etchning* - SIE) consiste na aplicação e posterior remoção de um filme vítreo na superfície Y-TZP. Por meio de um tratamento térmico controlado com ciclo de aquecimento a 750ºC (60ºC min), seguido de resfriamento para 650ºC (60ºC/min) há um aumento de *grooving* gerado pelo estresse térmico. Nessa temperatura o vidro é fundido e acredita-se que haja infiltração de dopantes como sílica nas regiões de *grooving*. Os autores atribuem uma diminuição da energia do contorno de grão pela presença de dopantes, promovendo um maior aumento de largura e profundidade do *grooving* devido à diminuição do ângulo diedro. O vidro é então totalmente removido com ácido fluorídrico 5-10% por 15-30 minutos, expondo as regiões modificadas. Como consequência, a morfologia superficial da cerâmica passa a apresentar nanorretenções transgranulares em regiões de contorno, que são preenchidas por cimento resinoso gerando uma adesão física (ABOUSHELIB, 2007; 2009).

ABOUSHELIB *et al.* (2007) avaliaram a influência da técnica de infiltração seletiva de vidro na resistência adesiva da zircônia. Os autores dividiram as amostras em quatro grupos. Um grupo recebeu o tratamento de superfície de infiltração seletiva de vidro, enquanto os outros foram submetidos a um jateamento de partículas de 110-μm de óxido de alumínio, tratamento considerado *state of art*. O parâmetro variado entre os grupos jateados foi o compósito usado na cimentação

entre cerâmica e discos de resina. Os espécimes foram submetidos a testes de microtração após uma, duas, três semanas e um mês estocados em água. Logo após foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para examinar as superfícies de fratura. Houve uma diferença significativa nos valores de resistência à fratura por microtração (MPa) entre os quatro grupos. Os espécimes que sofreram jateamento e foram cimentados com três diferentes cimentos (Panavia F 2.0, RelyX ARC e Bistite II DC) tiveram como resultado valores de 23.3, 33.4 e 31.3 MPa respectivamente, enquanto os espécimes que foram submetidos à técnica de infiltração seletiva por vidro tiveram resistência à fratura muito superior que os demais grupos, 49.8 MPa. Além disso, foi observado que as fraturas dos três primeiros grupos foi adesiva (entre a cerâmica e o cimento), enquanto do grupo tratado com infiltração seletiva o modo de fratura foi coesivo (no cimento). De acordo com os resultados, a infiltração seletiva de vidro se mostrou um tratamento efetivo para aumentar a resistência adesiva entre zircônia e resina.

CASUCCI *et al.* (2011) compararam o desempenho de superfícies de Y-TZP tratadas com uma solução ácida de HCl e Fe_2Cl_3 em etanol, proposta por FERRARI (1989), aplicada a 100ºC por 30min., infiltração seletiva por vidro (SIE) e jateamento de partículas de 125μm de alumina quando submetidas à testes de microtração. Casucci utilizou ácido fluorídrico 10% por 30 minutos no tratamento SIE. 12 blocos de zircônia foram divididos entre os quatro grupos (n=4), incluindo o grupo controle, onde não houve intervenção. A cerâmica condicionada foi cimentada em blocos de resina composta e após 24 horas de cimentação, os espécimes foram levados à máquina de microtração até a falha. Os dados foram analisados e a superfície da cerâmica analisada em microscópio eletrônico de varredura. Os tratamentos com ataque químico e infiltração por vidro não apresentaram diferença estatística, com um valor médio de resistência à fratura de 22,3MPa e 23,4 MPa, estatisticamente ($p<0,05$) maior que o jateamento (17,3 MPa), além de apresentarem falhas predominantemente mistas (adesiva e coesiva), o que segundo o autor indica que a rugosidade gerada pelos tratamentos melhora a força de adesão.

JIANG T et al (2014) testaram o desempenho do tratamento SIE associado ao jateamento com alumina. Para isso quatro grupos foram estipulados: controle, grupo no qual houve nenhum tratamento; infiltração seletiva por vidro, onde o vidro utilizado foi um comercialmente disponível (IPS E Max Zirliner, Ivoclar Vivodent; Schaan, Liechtenstein); jateamento com partículas de 50μm de óxido de alumínio; jateamento com óxido de alumínio e posterior tratamento de infiltração seletiva por

vidro. O vidro foi removido com ácido fluorídrico 10% por 15 minutos e foi realizado espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) para checar se a remoção completa do mesmo foi realizada. Após cimentação a discos de resina composta, metade dos espécimes foram levados à máquina de tração universal, enquanto outra metade sofreu termociclagem a 5ºC-55ºC por 10.000 ciclos. O grupo em que foi realizado apenas jateamento obteve menores valores de rugosidade e força de união (8,35μm Ra e 23,38 MPa) comparado com os outros tratamentos. Entre os grupos que a superfície foi infiltrada por vidro, não houve diferença estatisticamente significativa entre o grupo no qual houve jateamento da superfície anterior à infiltração seletiva (9,42μm Ra e 25,82 MPa) vidro e o grupo onde apenas a infiltração foi realizada (12,42μm Ra e 28,67 MPa). Os valores permaneceram estáveis após a termociclagem para todos os grupos, com exceção do grupo controle, no qual houve uma queda significativa.

2.7 Mecânica da fratura

É praticamente inviável um material sem defeitos, tendo em vista que defeitos são atribuídos a não homogeneidade na estrutura cristalina, composição química (inclusões) e/ou vazios, sendo assim intrínsecos ao material. Esta não homogeneidade gera uma distribuição de tensões não uniforme, sendo o ponto de maior concentração de tensões onde o defeito se inicia (GROSS D., 2006**)**. Consideremos tenacidade à fratura como sendo a resistência de um material frente à propagação de um defeito tipo trinca (ANDERSON, 2005).

Griffith formulou, no início dos anos 20, o conceito de propagação de trinca em materiais frágeis. Esse conceito, conhecido como teoria de Griffith, diz que a trinca só propagará se a energia necessária para criar novas superfícies de trinca for menor que a energia necessária para a deformação elástica. A teoria de Griffith foi estendida para materiais dúcteis por Irwin, que demonstrou que as deformações e tensões próximas à ponta da trinca poderiam ser descritas por um parâmetro relacionado à taxa de liberação de energia (parâmetro K; fator de intensidade de tensões). O fator de intensidade de tensões relaciona a distribuição de tensões na ponta da trinca considerando a tensão aplicada, geometria do componente trincado, tamanho e forma da trinca e propriedades do material (ANDERSON, 2005), segundo formula:

$$\sigma_{ij} = K / (2 x \pi x r)^{1/2} x f_{ij} (\theta)$$

Equação 3 Equação de fator de intensidade de tensões sendo K = fator de intensidade de tensões; r = distância da ponta da trinca; f_{ij} = função adimensional do ângulo θ, cujo módulo varia entre 0 e 1; θ = ângulo a partir do plano da trinca

A mecânica da fratura se divide em mecânica da fratura linear-elástica (MFLE) e mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP). A MFLE abrange casos onde a fratura ocorre dentro do regime linear elástico, quando a fratura ocorre sem que haja extensa deformação plástica. As cerâmicas são materiais que não sofrem deformação plástica antes de falha mecânica devido ao caráter covalente e iônico de suas ligações químicas, que dificultam a movimentação de discordâncias durante a aplicação de tensões. Nesses casos a tenacidade à fratura é avaliada através do fator K (fator de intensidade de tensões), parâmetro determinado experimentalmente (GROSS D., 2006). Os modos de carregamento na ponta da trinca podem ser de abertura da ponta da trinca (modo I), cisalhamento (modo II) ou rasgamento (modo III). Cada um dos modos apresentam um fator de intensidade de tensão correspondente a (K_I, K_{II} e K_{III}), dentre os quais o mais estudado é o modo I, devido a maior ocorrência deste carregamento na prática. Kc é o valor critico, que leva à ruptura do material, sendo o parâmetro utilizado para mensurar a tenacidade à fratura de materiais frágeis. A mecânica da fratura estuda os critérios de crescimento e comportamento de trincas. Em um material sem defeitos, a tensão aplicada é dividida por todo material de forma uniforme, enquanto tensões aplicadas em regiões de trinca tendem a se redistribuir e se direcionarem para as pontas da trinca. Conforme há o aumento da tensão aplicada, maior é a tensão na extremidade da trinca, até que essa tensão seja suficiente para romper as ligações químicas e haja uma propagação rápida e instável da trinca, caracterizando uma fratura catastrófica. A tensão na qual ocorre a fratura é denominada tensão máxima (σ_{max}). A taxa de liberação de energia (G) tem a dimensão de força por unidade de comprimento e representa o gasto energético necessário para a propagação da trinca. Em um regime linear elástico, seu valor pode ser expresso em função do fator de intensidade.

Um fator importante para um desempenho clínico satisfatório das próteses cerâmicas é a união entre a mesma e o elemento dentário. Nas próteses cerâmicas tal união ocorre através de um cimento resinoso. Durante a união entre cimento resinoso e Y-TZP forma-se uma interface que, caso seja estabelecida uma união

efetiva, é considerado um compósito laminado. Nesse caso a interface tende a se comportar da mesma forma que o material mais rígido e com maior espessura, no caso a cerâmica. Para medir a efetividade da qualidade adesiva são realizados ensaios mecânicos.

2.7.1 Ensaios mecânicos

São variados os testes utilizados para avaliar a união entre compósito e zircônia, sendo os mais comumente achados na literatura os ensaios de microtração e cisalhamento. Eles mensuram a efetividade de união através da resistência mecânica nominal da união adesiva à aplicação de carga (SODERHOLM 2010).

O ensaio de microtração tem como característica uma menor área adesiva (1 mm^2) quando comparado ao ensaio de tração. A intenção é reduzir a ocorrência de defeitos na interface. Para que o teste de microtração seja válido é necessário assumir que o mesmo tenha sido realizado sob um estado homogêneo de tensões, tendo em vista que os valores máximos de resistência à tração (MTS) são obtidos dividindo-se a carga máxima no momento da fratura pela área adesiva. Todavia a presença de imperfeições, como defeitos, gera um direcionamento de tensões para regiões específicas, podendo-se assumir que o valor obtido será inferior ao valor real da resistência mecânica da união adesiva. SANO, 1999 descreveu o teste de microtração pela primeira vez, como forma de medir a resistência de união entre dentina e resina composta. O teste de microtração apresentou-se com a vantagem de, por possuir área reduzida em relação aos testes de tração, reduziria também as possibilidades de ocorrência de defeitos na área adesiva. Dessa forma os resultados seriam os mais fidedignos possíveis, visto que a presença de defeitos altera a forma como as forças se propagam. GHASSEMIEH 2008 comprovou que ensaios de tração/microtração não concentram as tensões na interface adesiva, gerando também tensões não homogêneas na região onde o corpo de prova é unido à máquina de ensaios. Por conta disso os valores obtidos excederiam o que seriam os valores verdadeiros da união adesiva. SCHERRER, 2010 afirma ainda que a variabilidade de valores resultantes de testes de microtração ocorrem devido ao estado não uniforme de concentração de tensões. A dificuldade de obtenção de corpos de prova cerâmicos para os ensaios de microtração também gera erros como grande variabilidade de origem da trinca e do tipo de fratura, levando ao questionamento da confiabilidade do teste (SODERHOLM 2010, SCHERRER 2010, SANO 1999)**.** O mesmo ocorre em testes de cisalhamento e microcisalhamento, nos quais há uma distribuição não homogênea de tensões (SCHERRER,

GHASSEMIEH)**.** além de grandes tensões trativas no substrato que induzem fraturas coesivas e não adesivas (KOTOUSOV 2011).

TAM L. E. 1993, comparou os resultados de ensaios de microtração e de tenacidade à fratura com corpos de prova do tipo *short-rod* (mini SR). Nos ensaios de microtração houve maior incidência de fratura coesiva ou mista, enquanto os testes de tenacidade à fratura resultaram em maior número de fratura adesiva ao longo da interface. Os resultados indicaram portanto que o teste de tenacidade à fratura apresenta maior confiabilidade para a caracterização de união adesiva, direcionando as forças para a área de interface.

Os testes amplamente utilizados em estudos odontológicos são de tração/microtração e cisalhamento/microcisalhamento (SODERHOLM 2010, SCHERRER 2010) entretanto podemos concluir que o ensaio ideal de avaliar a união adesiva entre dois corpos é por meio de ensaios de tenacidade à fratura da interface adesiva (SODERHOLM 2010, KOTOUSOV 2011). Nesse caso a avaliação da resistência da interface adesiva à fratura é feita com introdução de trinca com comprimento e localização controlados na interface, gerando uma concentração das tensões na ponta da trinca e um direcionamento para a interface adesiva (HOOSHMAND et al, 2012). No presente estudo foi utilizado o fator de intensidade de tensão K_I (modo de carregamento de abertura da ponta da trinca). Os dois materiais que compõe a interface (Y-TZP e cimento resinoso) não apresentam deformação plástica significativa antes da fratura, o que possibilitou a aplicação do valor mínimo crítico do fator de intensidade de tensões, o K_{IC} no regime linear elástico considerando o estado plano de deformação (*plane strain*) seguindo a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM E 399-90*).*

3 Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as etapas do tratamento de superfície de infiltração seletiva por vidro (SIE). Para melhor compreender o processo de infiltração vítrea e ataque com ácido fluorídrico, seus efeitos na superfície cerâmica e consequentes resultados na qualidade adesiva da união entre Y-TZP e cimento resinoso foram realizados os seguintes estudos:

1. Efeito do ácido fluorídrico na topografia superficial de Y-TZP
2. Efeito do ácido fluorídrico 10% em volume em recobrimento com vidro de baixa temperatura de fusão
3. Análise da interface entre filme vítreo e Y-TZP

4. Influência dos tratamentos de superfície na qualidade adesiva de interface Y-TZP e cimento resinoso.

Para tal o trabalho foi estruturado em seções, divididas de acordo com os estudos realizados. Cada seção compreende justificativa, materiais e métodos, resultados, discussão e conclusão de um estudo. Todos os equipamentos utilizados para análises ao longo dos estudos estão descritos na Seção 9 – Seção Experimental.

4 Efeito do ácido fluorídrico 10% na topografia superficial de Y-TZP

4.1 Justificativa

O fato da Y-TZP não possuir matriz vítrea em sua composição faz com que ela seja considerada uma cerâmica resistente ao ataque com ácido fluorídrico 10% nos tempos preconizados pelo protocolo odontológico (20-30 segundos). Entretanto estudos (SRIAMPORN 2014, AKAY 2016, CASUCCI 2010, MENANI 2014, LIU 2015) reportaram alterações superficiais significativas variando o tempo, a temperatura e/ou a concentração de ácido. Foi realizado um estudo com objetivo de observar os efeitos do ataque com ácido fluorídrico 10% tanto em gel quanto em solução na topografia superficial de Y-TZP e assim determinar se a etapa de remoção do vidro com ácido fluorídrico do tratamento SIE poderia exercer alguma influência na na superfície Y-TZP ao final do tratamento. Para tanto, espécimes de Y-TZP foram submetidos à diferentes tempos de ataque ácido e as superfícies finais foram analisadas em:

1. Microscopia de força atômica (AFM);
2. Difração por raios X (DRX)

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Divisão dos grupos

Foram utilizadas sete pastilha (10mm diâmetro x 2mm altura) já sinterizados de cerâmica a base de zircônia (Ceramill Zi; Amann Girrbach) estabilizada por óxido de ítrio usinados em tecnologia CAD-CAM *(computer-aided design and computer-aided manufacturing)* modelo Ceramill Motion (Amanngirrbach, Áustria). A composição dos espécimes segue na Tabela 1.

Componente	Quantidade (% por volume)
Óxido de zircônio	≈ 94
Óxido de ítrio	≈ 5
Óxido de háfnium	≤ 0,8
Óxido de alumínio e óxido de silício	≤ 0,2

Tabela 1. Composição de Y-TZP

As pastilhas foram submetida a lixamento com a sequência de lixas d'agua de granulação 120, 240, 320, 400, 600, e 800 em máquina politriz sob refrigeração a água e polimento com sequência de pasta diamantada de 3, 1 e 0,5 μm em disco de feltro lubrificado e arrefecido com etanol. As amostras foram submetidas à limpeza em cuba ultrassônica com etanol por dez minutos e secas com jato de ar livre de impurezas. Foi realizado tratamento térmico para evidenciamento de contorno de grãos a 1350ºC por 15 minutos (SILVA F. R., 2010).

As amostras foram divididas de acordo com o tratamento a ser empregado (Tabela 2). O ácido fluorídrico 10% em gel de baixa viscosidade (Condac Porcelana, FGM, Joinville, Brasil) foi aplicado na superfície polida durante os tempos de 15, 30 e 45 minutos. O ácido 10% em volume foi manipulado em laboratório, diluído em água destilada a partir de HF 100%. Os espécimes foram atacados por 15, 30 e 45 minutos em constante agitação em cuba ultrassônica. Após os tratamentos, todas as amostras foram novamente limpas em banho ultrassônico com álcool etílico por 10 min. para certificar a completa remoção de ácido e submetida às analises por AFM e DRX.

A1	Polimento + TT 1350ºC 15 min + Armazenamento à temperatura ambiente (controle)
A2	Polimento + TT 1350ºC 15 min + HF 10% gel por 15 minutos
A3	Polimento + TT 1350ºC 15 min + HF 10% gel por 30 minutos
A4	Polimento + TT 1350ºC 15 min + HF 10% gel por 45 minutos
A5	Polimento + TT 1350ºC 15 min + HF 10% vol. por 15 minutos
A6	Polimento + TT 1350ºC 15 min + HF 10% vol. por 30 minutos
A7	Polimento + TT 1350ºC 15 min + HF 10% vol. por 45 minutos

Tabela 2. Divisão dos grupos

4.2.2 Análise topográfica

4.2.2.1 Microscopia de força atômica (AFM)

As superfícies polidas das amostras foram submetidas à análise por AFM com objetivo de averiguar se o ácido foi capaz de alterar a morfologia superficial da Y-TZP na concentração e tempos determinados. Foram obtidos os valores médios dos parâmetros de rugosidade média (Ra), simetria (Rsk) e variação de área de cada superfície, realizando cinco varreduras por espécime. Todos os parâmetros foram obtidos por meio da ferramenta Statistical Quantities do programa Gwyddion.

4.2.2.2 Difração de raios X (DRX)

As superfícies da amostra controle e da amostra submetida à ataque ácido por 45 minutos foram analisadas em DRX. A caracterização cristalográfica por meio de difração de raios x teve como objetivo verificar se o ataque ácido no tempo de 45 minutos e concentração de 10% foi capaz de induzir transformação de fase de tetragonal para monoclínico.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Microscopia de força atômica (AFM)

As tabelas apresentam a média e desvio padrão dos valores de rugosidade média (Ra) – em nanômetros, simetria (Rsk) - adimensional – e aumento de área - em porcentagem - das varreduras de cada espécime. Foi selecionada randomicamente uma imagem de cada grupo para ilustrar as alterações de topografia (Figuras 14 e 15).

Apesar de não haver parâmetros de ataque ácido para superfície de Y-TZP estabelecidos, pode-se afirmar que o aumento da concentração e tempo de condicionamento gera superfícies cada vez mais rugosas (SRIAMPORN 2014, SMIELAK 2015). O tempo é considerado um parâmetro de maior relevância quando comparado à concentração de ácido, o que quer dizer que para uma mesma concentração o aumento de exposição leva a aumentos de rugosidade mais significativos do que, fixando o tempo de ataque, elevar a concentração de ácido (LEE 2015, SMIELAK 2015). Mesmo em baixas concentrações o ácido fluorídrico é capaz de alterar a rugosidade do material (SRIAMPORN 2014). Com base nesses dados o presente estudo optou por manter a concentração em 10%, concentração já em uso na rotina odontológica, alterando apenas o tempo ataque.

	Média Ra (nm)	Desvio Padrão
Controle	4,01	0,39
15' gel	6,69	0,26
15' vol.	7,45	1,73
30' gel	8,76	0,33
30' vol.	13,05	1,64
45' gel	12,19	0,55
45' vol.	15,52	0,58

Tabela 3. Valores médios de Ra após cinco varreduras

	Variação de área (%)	Desvio Padrão
Controle	6,87	0,97
15' gel 1	10,7	0,74
15' vol. 1	12,16	0,95
30' gel 1	13,93	1,88
30' vol. 1	20,37	0,91
45' gel 1	15,54	2,56
45' vol. 1	23,53	2,59

Tabela 4. Valores médios de aumento de área após cinco varreduras

	Média Rsk	Desvio Padrão
Controle	-0,41	0,31
15' gel 1	-0,42	0,73
15' vol. 1	-0,53	0,26
30' gel 1	-0,62	0,32
30' vol. 1	-0,54	0,21
45' gel 1	-0,82	0,43
45' vol. 1	-0,72	0,68

Tabela 5. Valores médios de simetria após cinco varreduras

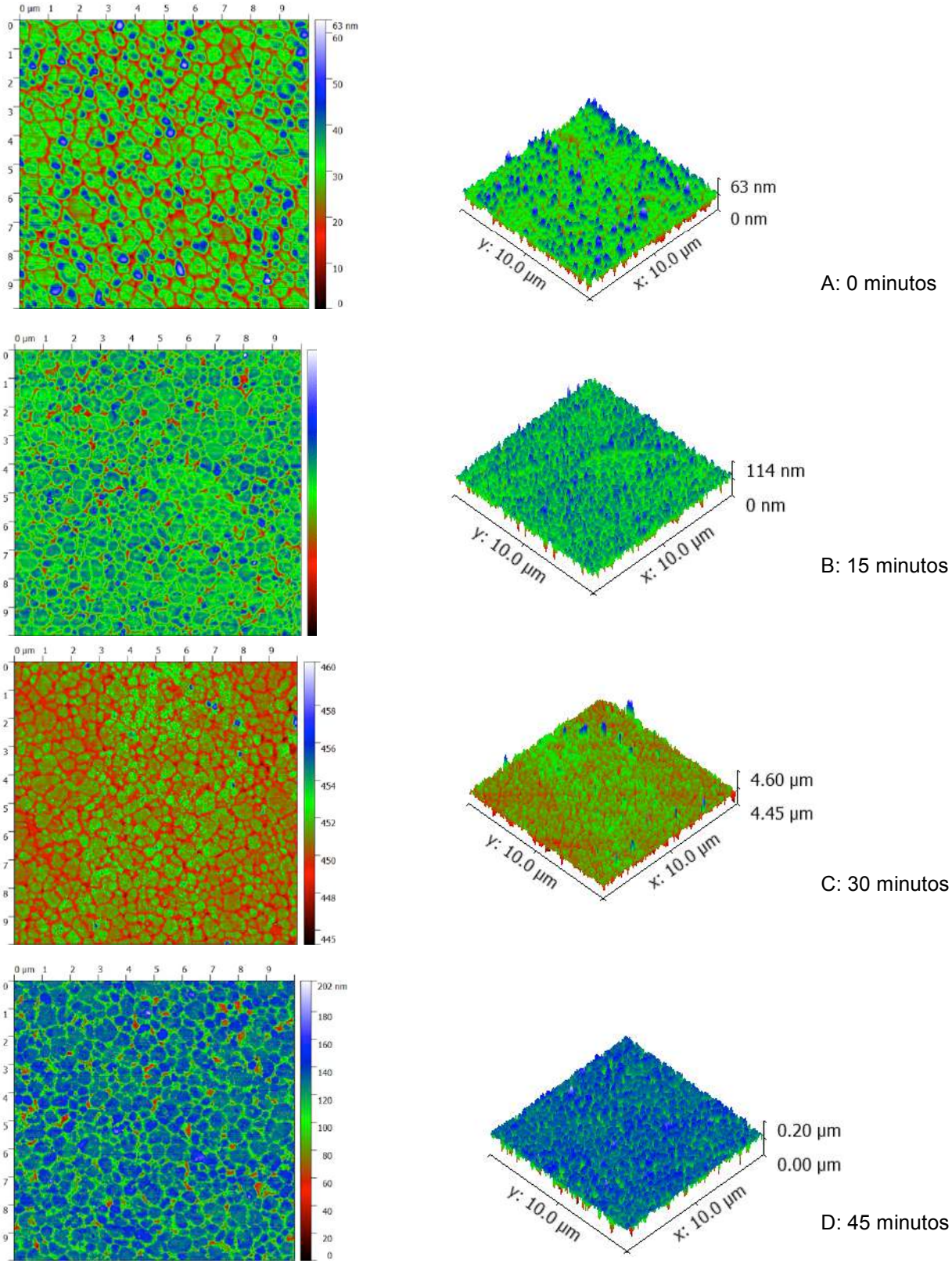


Fig. 14 Imagens de microscopia de força atômica das amostras sendo (A) controle; (B) ataque com ácido fluorídrico 10% em **gel** por 15 minutos, (C) 30 minutos e (D) 45 minutos.

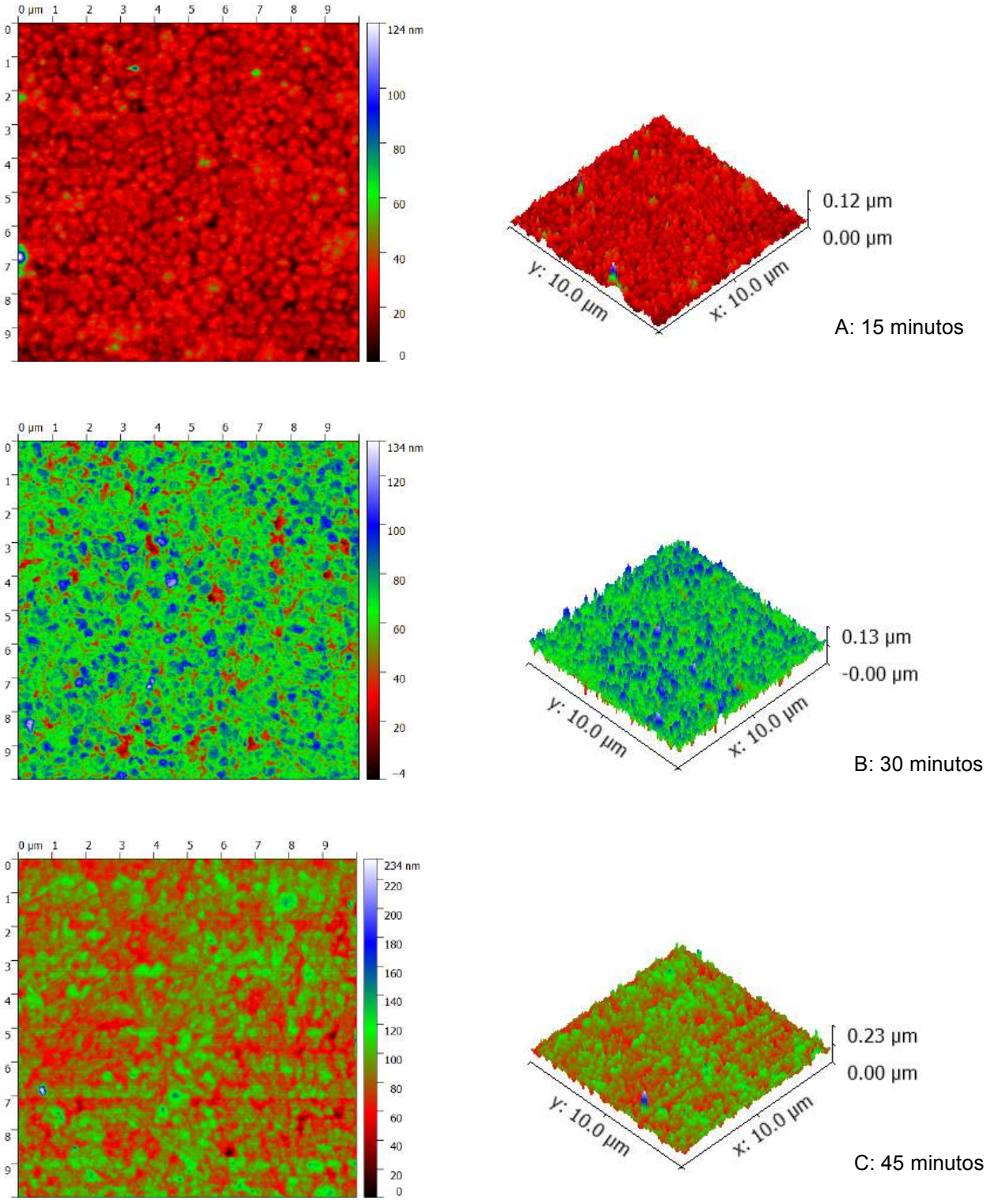


Fig. 15 Imagens de microscopia de força atômica das amostras sendo (A) ataque com ácido fluorídrico 10% em **volume** por 15 minutos, (B) 30 minutos e (C) 45 minutos.

Todas as amostras apresentaram simetria negativa, inclusive o grupo controle. Após o ataque esse valor aumenta em módulo, permanecendo negativo, indicando que as alterações topográficas do ataque ácido ocorrem devido a intensificação de vales e reentrâncias. O ácido age inicialmente em regiões de contorno de grão, por estas serem regiões de maior energia e estarem mais susceptíveis a ataques químicos (CASUCCI 2009). O mecanismo de ação do ácido fluorídrico em Y-TZP é por meio de reações químicas que ocorrem na superfície, dissolvendo Y e Zr e gerando fluoretos e hidróxidos. O início da reação ocorre com a formação de cristais de YF_3, evoluindo para dissolução de complexos de zircônio (FLAMANT 2016). À medida que o tempo de ataque aumenta, o ácido passa a agir não somente entre os grãos, mas também no interior dos mesmos. A análise por AFM demonstrou que as amostras atacadas com ácido em gel apresentaram um padrão de dissolução predominantemente intergranular (Figura 14), enquanto as atacadas com ácido apresentaram dissolução tanto inter quanto transgranular a partir de 15 minutos (Figura 15). A partir do momento que o ataque inclui regiões transgranulares a rugosidade aumenta de forma mais rápida, por envolver dois padrões de dissolução. Ao atacar internamente os grãos, a área final da superfície aumenta por um aumento na frequência de reentrâncias (Figura 16).

O tempo máximo de ataque no presente estudo foi de 45 minutos, dando um pequeno intervalo desde 15 minutos, momento no qual é observado que o ácido passa a atacar o interior dos grãos. Entre esses dois pontos é possível observar um aumento dos parâmetros de Ra e área devido a dissolução transgranular (Figura 17). O fato da superfície cerâmica estar em contato estático com o gel durante o tempo de ataque é responsável por menores valores de Ra na superfície atacada com ácido nessa apresentação. Como o mecanismo de dissolução do ácido em gel envolve apenas ataque em regiões intergranulares, as mudanças topográficas foram mais lentas e seguiram uma linearidade do aumento dos parâmetros de topografia com o tempo. FLAMANT 2016 observou um comportamento no qual, para as concentrações de 20% e 40%, a partir de um estipulado tempo de ataque, parâmetros morfológicos apresentavam mudanças mais rapidamente. Provavelmente no ponto observado pelo autor o ácido deixa de agir somente em área de contorno e passa a exercer modificações transgranulares.

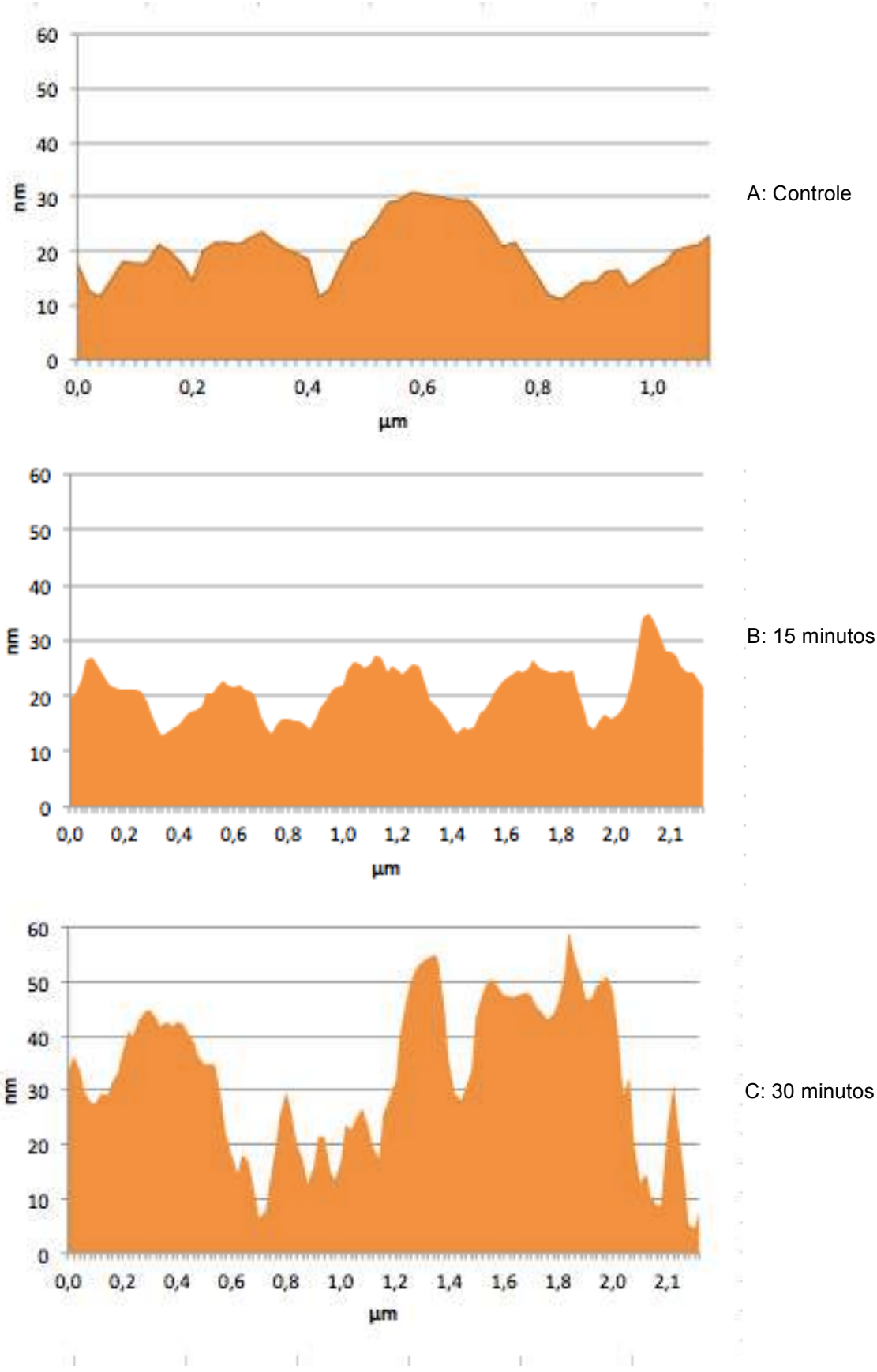


Fig. 16 Traçado topográfico das amostras sendo (A) Controle, (B) ataque com ácido fluorídrico 10% em volume por 15 minutos, (B) 30 minutos

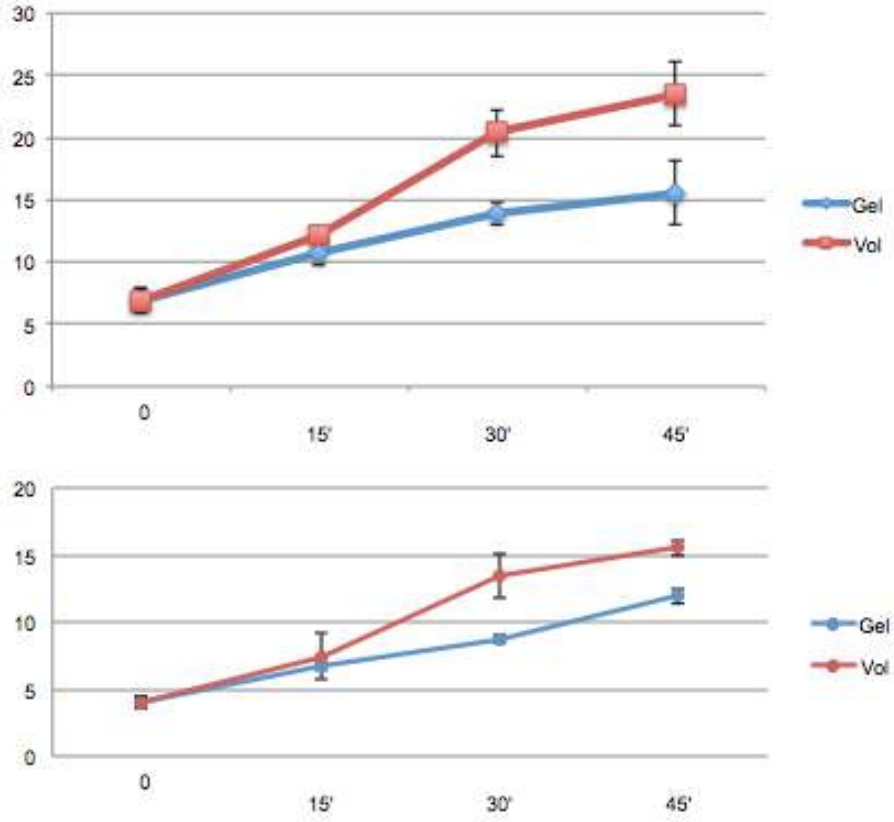


Fig. 17 Gráficos relacionando parâmetros analisados em AFM com tempo e forma de apresentação do ácido

As cerâmicas aplicadas na odontologia são atacadas com HF 10% entre 20 e 30 segundos. Um ataque por 60 segundos de HF a 9,5% em gel na superfície Y-TZP não resultou em diferenças significativas em ANAND 2015. O tempo mínimo observado no presente estudo para que haja alguma alteração superficial significativa foi de 15 minutos, indo de acordo com SMIELAK 2015, estudo no qual a partir de 15 minutos o HF a 9,5% em gel resultou em diferença de rugosidade média (Ra). Os resultados reafirmam que, para os tempos preconizados na rotina odontológica, a Y-TZP não apresentaria mudanças significativas em sua topografia, entretanto em tempos maiores o ácido é passível de alterar a superfície cerâmica.

4.3.2 Difração de raios X

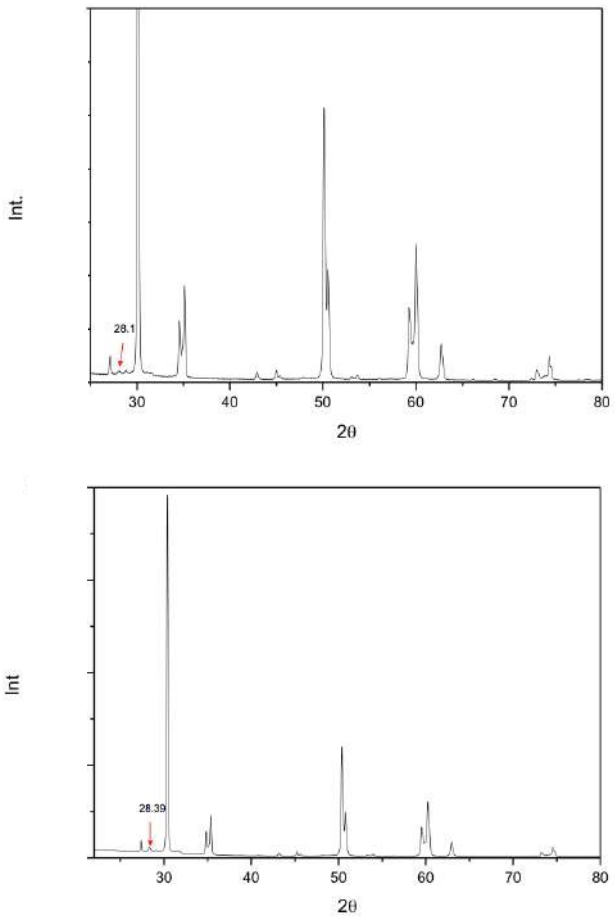
Por apresentar grãos em equilíbrio metaestável, a Y-TZP é passível de sofrer transformação de fase tetragonal para monoclínica por influência de fatores como tamanho de grão, concentração de ítrio, temperatura, pressão, umidade e tensão. No tratamento proposto, um desequilíbrio causado pela dissolução preferencial de ítrio durante o ataque ácido e/ou a submersão da amostra em meio

aquoso por 45 minutos seriam os principais fatores potencialmente possíveis de causar transformação de fase T-M. SRIAMPORN 2014 relatou transformação de fase cristalina tetragonal para monoclínica após condicionamento ácido em solução nas concentrações de 9,5% e tempos de 1, 2, 3 e 24 horas e 48% nos tempos de 30 e 60 minutos. O autor não explicitou se quantitativamente essa transformação foi maior ou menor de acordo com as concentrações ou tempos. LIU 2015 não observou um aumento da concentração de fase monoclínica após ataque com HF 48% a 100ºC por 25 minutos.

Os difratogramas da amostra controle e da amostra atacada por HF 10% em volume por 45 minutos (Figura 18) apresentaram conteúdo monoclínico de 2,2% e 3,4% respectivamente, indicando um aumento de 1,2% após o tratamento. A fração de fase monoclínica foi calculada a partir da equação:

$$V_m = 1.311 \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{1.311\left[I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)\right]}$$

Na qual V_m é a fração monoclínica, I_m (111) e I_m (111) são as intensidades do pico monoclínico e I_t (101) a intensidade do pico tetragonal.



A: Sem tratamento (controle)

B: HF 10% por 45 minutos

Fig. 18 Difratograma de superfície Y-TZP sem tratamento (A) e após ataque com HF 10% em volume por 45 minutos

Como abordado na seção 2.2.2 do presente estudo, um desequilíbrio da fase tetragronal metaestável pode induzir transformação cristalina de tetragonal para monoclínica. Comparando com a literatura podemos concluir que o tempo de exposição da Y-TZP ao ácido tem influência na transformação de fase, provavelmente por transformação induzida pelo mecanismo LTD. Esse mecanismo pode ser agravado pela dissolução preferencial de Y no início do ataque, causa um desequilíbrio dos grãos superficiais e desencadeando a cascata do mecanismo LTD.

4.4 Conclusão

A ausência de conteúdo vítreo não torna possível que o ácido fluorídrico apresente o mesmo mecanismo de ação de cerâmicas vítreas empregadas no meio odontológico em Y-TZP. Entretanto o ácido fluorídrico é capaz de gerar alterações na superfície cerâmica em tempos prolongados de ataque. Esse mecanismo envolve inicialmente a dissolução de átomos de ítro em região de alta energia, como regiões de contorno de grão. Regiões transgranulares são atacadas à medida que o tempo de exposição ao ácido aumenta. Os resultados de AFM indicaram mudança na rugosidade com 15 minutos de ataque com ácido fluorídrico 10% tanto em gel quanto em solução. O ataque com ácido em solução em cuba ultrassônica foi mais efetivo a partir de 15 minutos, por englobar áreas inter e transgranulares. Utilizado entre 15 e 30 minutos na concentração de 10% na infiltração seletiva por vidro, o ácido fluorídrico pode exercer alterações na superfície final Y-TZP durante o tratamento SIE. A amostra atacada por 45 minutos apresentou um aumento de 1,2% de fase monoclínica pela análise de DRX.

5 Efeito de ácido fluorídrico 10% em volume em recobrimento com vidro de baixa temperatura de fusão

5.1 Justificativa

No tratamento SIE o filme vítreo é depositado sem controle de espessura e removido com ácido fluorídrico por tempo que varia entre 15 e 30 minutos. Se a superfície for exposta por tempo além da remoção do vidro, o ácido é capaz de alterar a superfície final de Y-TZP. Se a superfície não for exposta por tempo suficiente para completa remoção do vidro, resquícios vítreos na alterariam a superfície final obtida, podendo exercer influência nos resultados finais de adesão. Este estudo teve como objetivo analisar como o ácido fluorídrico dissolve o filme

vítreo, estabelecendo um tempo no qual o ácido fluorídrico 10% fosse capaz de remover o vidro sem atacar significativamente a superfície de Y-TZP. Foram realizadas as seguintes análises:

1. Microscopia de força atômica (AFM);
2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV);

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Divisão dos grupos

Foram utilizadas quatro pastilha (10mm diâmetro x 2mm altura) já sinterizadas de cerâmica a base de zircônia (Ceramill Zi; Amann Girrbach) estabilizada por óxido de ítrio usinados em tecnologia CADCAM *(computer-aided design and computer-aided manufacturing)* modelo Ceramill Motion (Amanngirrbach, Áustria). As amostras foram divididas de acordo com o tratamento a ser empregado. (Tabela 6).

Amostra	Tratamento
B1	Polimento + TT 1350ºC 15 min + vidro + HIM + HF 10% vol. 15 minutos
B2	Polimento + TT 1350ºC 15 min + vidro + HIM + HF 10% vol. 30 minutos
B3	Polimento + TT 1350ºC 15 min + vidro + HIM + HF 10% vol. 45 minutos
B4	Polimento + TT 1350ºC 15 min + vidro + HIM

Tabela 6. Divisão de grupos

As pastilhas foram submetida a lixamento com a sequência de lixas d'agua de granulação 120, 240, 320, 400, 600, e 800 em máquina politriz sob refrigeração a água e polimento com sequência de pasta diamantada de 3, 1 e 0,5 µm em disco de feltro lubrificado e arrefecido com etanol. As amostras foram submetidas à limpeza em cuba ultrassônica com etanol por dez minutos e então secas com jato de ar livre de impurezas. Foi realizado tratamento térmico para evidenciamento de contorno de grãos a 1350ºC por 15 minutos. As amostras receberam recobrimento com vidro de baixa temperatura de fusão (IPS e.max Ceram Glaze Paste – Ivoclar Vivadent). Dentre as marcas disponíveis no mercado, essa é a que mais se aproxima da composição vítrea utilizada por ABOUSHELIB (2007; 2009), utilizada também por JIANG 2014.

Componente	Quantidade (in w%)
SiO_2	61,0 - 68,0
Al_2O_3	5,0 – 8,0
Na_2O	5,0 – 8,0
K_2O	2,0 – 4,0
Outros óxidos	3,5 – 17,0
Glicerina	20,0 – 25,0
1,3 - Butandiol	15,0 – 20,0

Tabela 7. Composição de vidro de baixa temperatura de fusão segundo fabricante

O controle de vidro depositado foi feito por massa, ou seja, cada pastilha foi pesada em balança de alta precisão antes e depois da deposição de vidro. Nos três espécimes foi depositado 0,002g de vidro. O vidro foi manipulado visando a obtenção de um filme o mais uniforme possível, entretanto não pode-se afirmar que houve um controle de espessura. Após aplicação do filme, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico (*hot induced maturation* - HIM) (ABOUSHELIB 2007). O tratamento consta em elevar a temperatura a 750ºC em uma taxa de 60ºC/min, mantendo a temperatura no patamar por 2 minutos e então resfriar até temperatura ambiente (23ºC). B1, B2 e B3 foram atacadas com ácido fluorídrico 10% vol. por 15, 30 e 45 minutos respectivamente em banho ultrassônico, e posteriormente lavadas por 10 minutos em álcool etílico igualmente em banho ultrassônico, para completa remoção de ácido. A amostra B4 foi lixada na seção transversal e avaliada em MEV para mensurar a espessura média final do filme depositado.

5.2.2 Análise topográfica

5.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a remoção de vidro, as superfícies de B1, B2 e B3 foram observadas em MEV após o tratamento, com aumento de 20x e voltagem de 10Kv, via elétrons secundários. Foi realizado espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) para certificar a presença ou ausência de vidro. Em um segundo momento a área foi varrida e imagens de áreas relevantes para o estudo foram captada via elétrons secundários em aumento de 10.000x e voltagem de 10kV.

A amostra B4 foi fixada em uma base com fita adesiva de carbono e recoberta por 2 minutos com ouro em sua seção transversal, para que fossem obtidas imagens da interface Y-TZP/vidro, e se pudesse mensurar a espessura do

mesmo. Foram obtidas quatro imagens via elétrons secundários em aumento de 200x e voltagem de 15 kV e a espessura da camada vítrea foi medida.

5.2.2.2 Microscopia de força atômica

As amostras atacadas por 30 (B2) e 45 minutos (B3) foram analisadas em AFM para certificar se houve mudança na topografia da Y-TZP durante o processo de infiltração vítrea. Na amostra B2 a remoção do vidro foi parcial. Portanto, teve-se o cuidado de analisar regiões livres de vidro. O intuito da análise foi quantificar e qualificar apenas a alteração referente à infiltração vítrea de uma superfície que foi minimamente exposta ao ácido fluorídrico. A análise da amostra B3 traria dados a respeito da influência de uma possível superexposição da cerâmica ao ácido quando na intenção de remover completamente o filme vítreo. Por conter grande teor de vidro na amostra atacada por 15 minutos (B1), não foi possível a análise de superfície cerâmica livre de vidro por AFM, tendo em vista o difícil acesso à pequena parcela de Y-TZP exposta.

Foram analisados os parâmetros de rugosidade média (Ra), simetria (Rsk) e variação de área de cada superfície, realizando cinco varreduras por espécime. Todos os valores foram obtidos por meio da ferramenta Statistical Quantities do programa Gwyddion.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na análise do corte transversal da amostra B4 no MEV, foi possível observar a irregularidade na espessura do filme formado (Figura 19). O método de deposição foi o mesmo utilizado nos estudos que realizaram a infiltração seletiva (CASUCCI 2010, ABOUSHELIB 2007, JIANG 2015), com o diferencial que houve um controle de massa depositada. A espessura média do filme foi de 12,36 (+-6,21) μm. A deposição de vidro aumenta a discrepância marginal do trabalho protético, conforme avaliado por VANDERLEI 2014. A linha de cimento aceitável, determinada pela American Dental Association é de 40 μm. A deposição vítrea conforme foi realizada no presente estudo não acarretaria em desadaptação marginal. Ainda assim a espessura de vidro é um parâmetro que deve ser controlado e mensurado a fim de trazer uma previsibilidade de resultados.

	Espessura (µm)
Região 1	6,20
Região 2	11,16
Região 3	21,00
Região 4	11,08
Média	12,36
SD	6,21

Tabela 8. Média de espessura de recobrimento vítreo

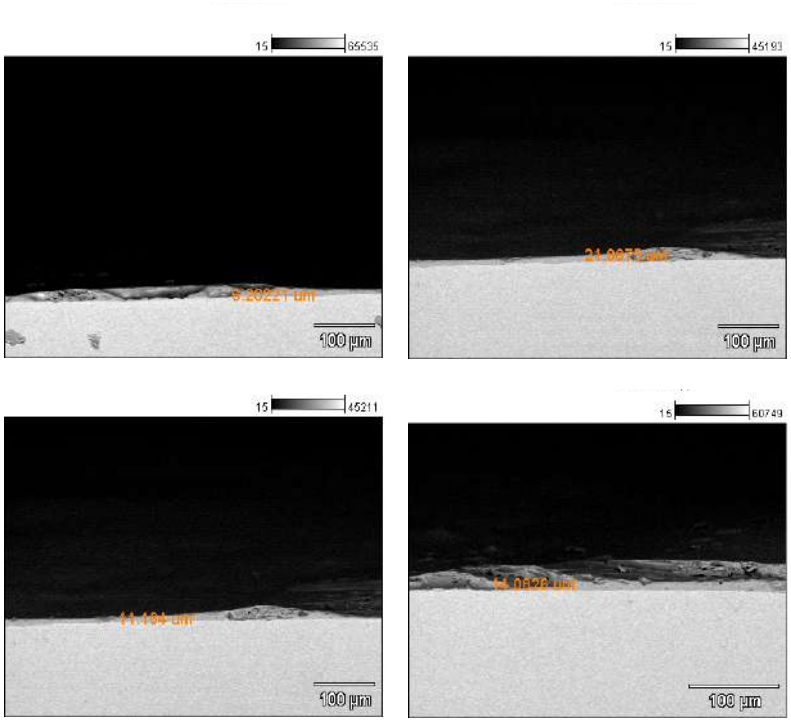
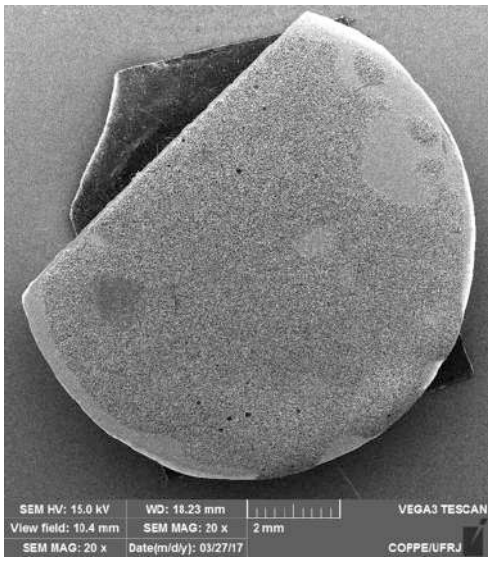
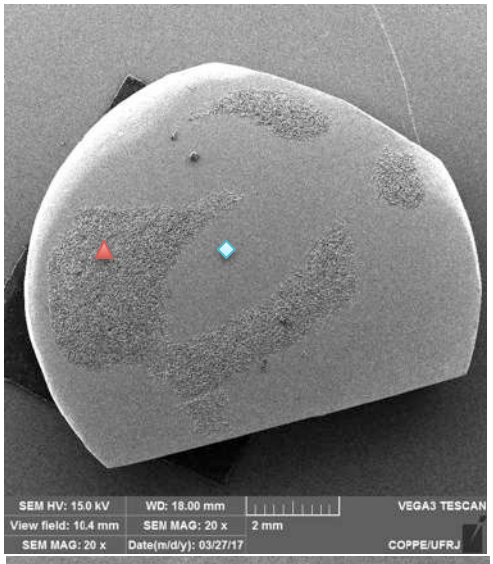


Fig. 19 A-D: Eletromicrografia (MEV) por elétrons secundários: corte transversal para mensuração de espessura de filme vítreo indicando irregularidade

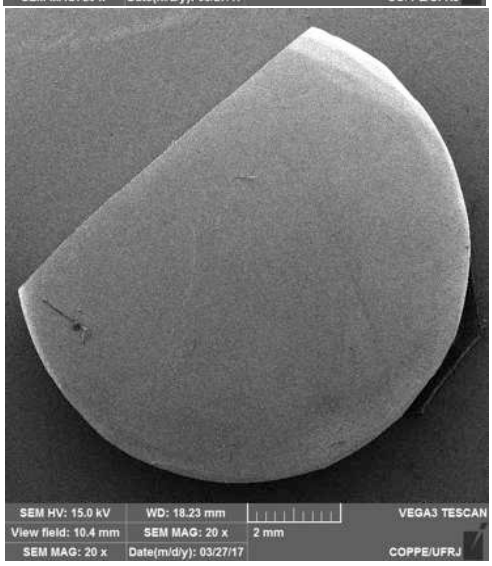
As imagens das amostra B1, B2 e B3 com aumento de 20x comprovaram a presença de vidro nas amostras atacadas por 15 e 30 minutos (Figura 20). Por EDS foi certificado que a área irregular e mais escura seria ainda resquício vítreo e que o vidro havia sido completamente removido em algumas regiões de superfície. Constatou-se que, para os parâmetros de deposição utilizados no presente estudo, o ácido fluorídrico 10% durante 45 minutos foi capaz de remover todo o vidro. Todavia, a partir de 15 minutos pode-se observar regiões da superfície de Y-TZP livre de recobrimento, indicando uma não homogeneidade de dissolução.



A



B



C

Fig. 20 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons secundários, aumento de 20x: Amostra recoberta com vidro e atacada por 15 (A), 30 (B) e 45 (C) minutos com ácido fluorídrico 10%

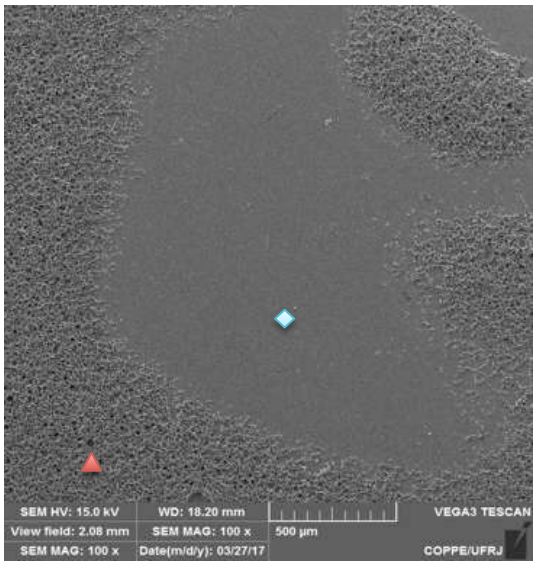


Fig. 21 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons secundários, aumento de 100x: Região de recobrimento vítreo e superfície Y-TZP livre de vidro

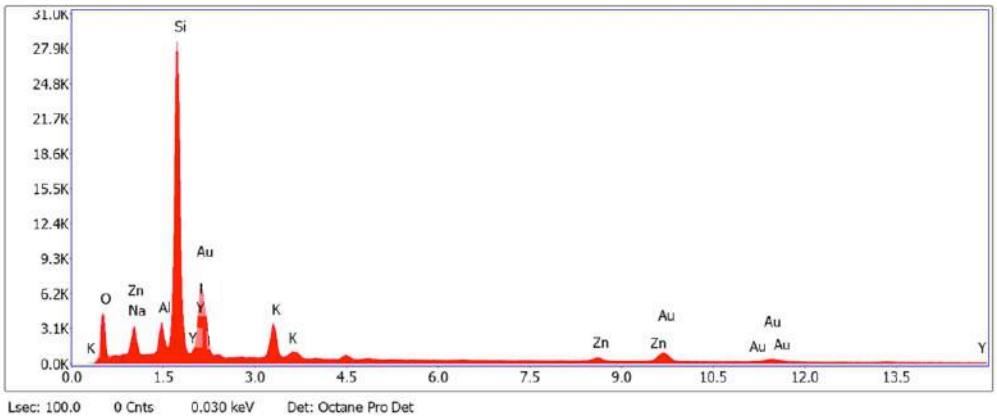


Fig. 22 Espectro de região de recobrimento vítreo (EDS): picos característicos de Si, Na, K

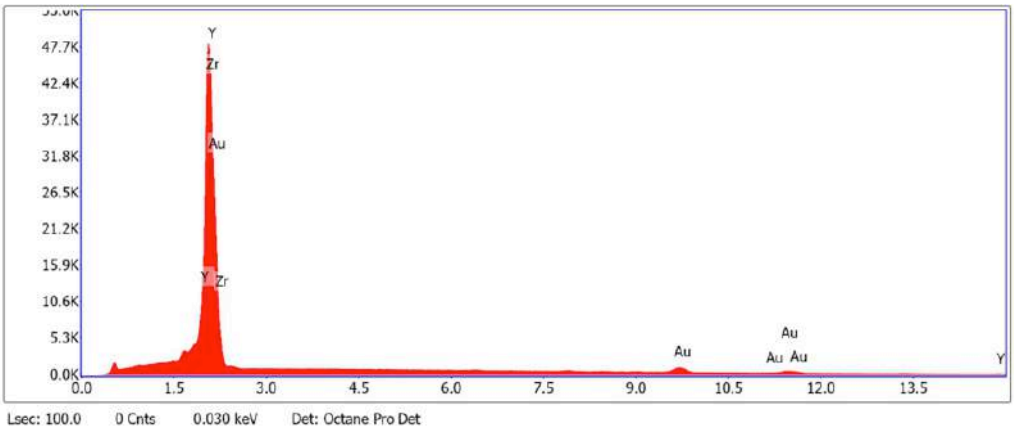
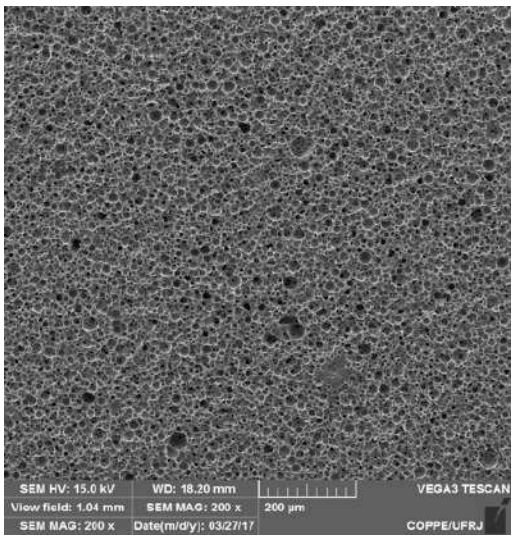


Fig. 23 Espectro de região de superfície Y-TZP (EDS): picos característicos de Zr e Y,

Imagens de maior aumento do recobrimento vítreo após o ataque ácido tanto no tempo de 15 quanto de 30 minutos elucidaram a forma com que o ácido age no vidro, dissolvendo-o em padrões esféricos (Figura 24).

A 

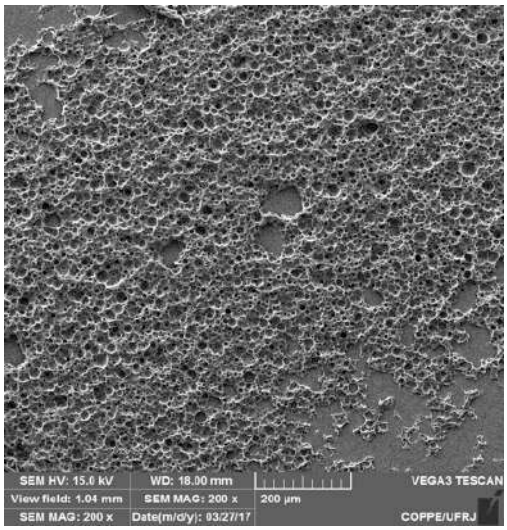
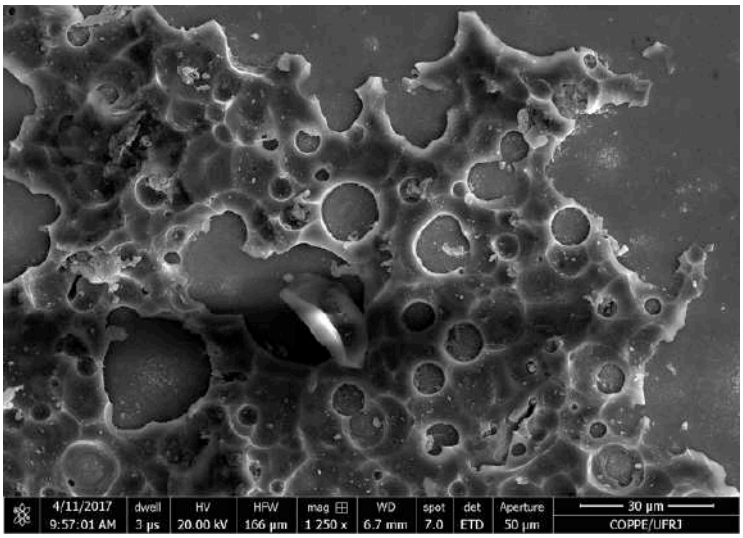
B 

Fig. 24 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons secundários, aumento de 200x: Padrão esférico de filme vítreo após ataque ácido por 15 (A) e 30 minutos (B)

Padrões circulares similares aos formados no filme vítreo foram observados nas superfícies Y-TZP em regiões onde havia sido obtida uma completa remoção de vidro (Figura 25). Em um maior aumento pode-se observar que tais padrões eram formados por grãos de contorno mais evidenciados. Os grãos atacados nos padrões esféricos da amostra B2 (Figura 26) apresentavam-se menos atacados do que os da amostra B3 (Figura 27), o que é justificável pelo fato de uma amostra ter sido atacada por 30 minutos e a outra por 45 minutos. O fato de o filme apresentar espessuras distintas ao longo do recobrimento leva a uma dissolução vítrea desigual ocasionando em exposição da superfície cerâmica ao ácido em tempos escalonados. Em regiões de recobrimento delgado, o vidro é removido com poucos minutos de ataque e a cerâmica é exposta ao ácido durante um maior tempo, tornando a superfície final mais atacada do que em regiões onde o vidro apresenta maior espessura. O vidro estaria atuando como uma proteção da superfície ao ataque ácido.

A



B

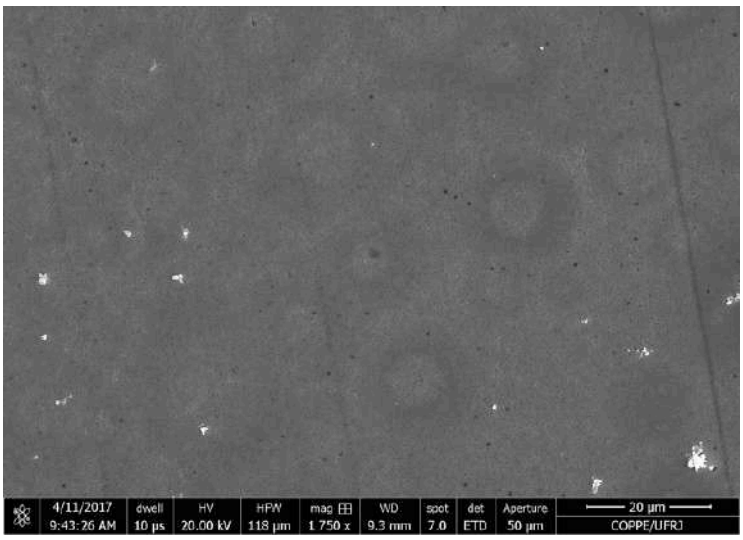
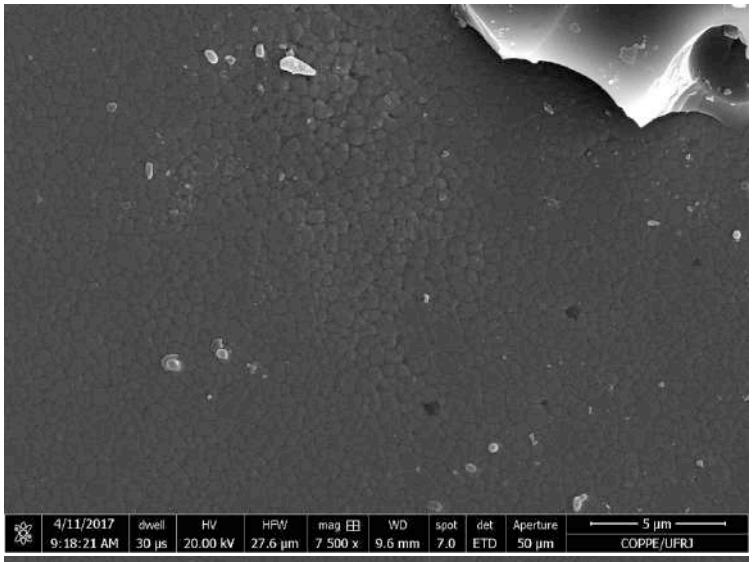
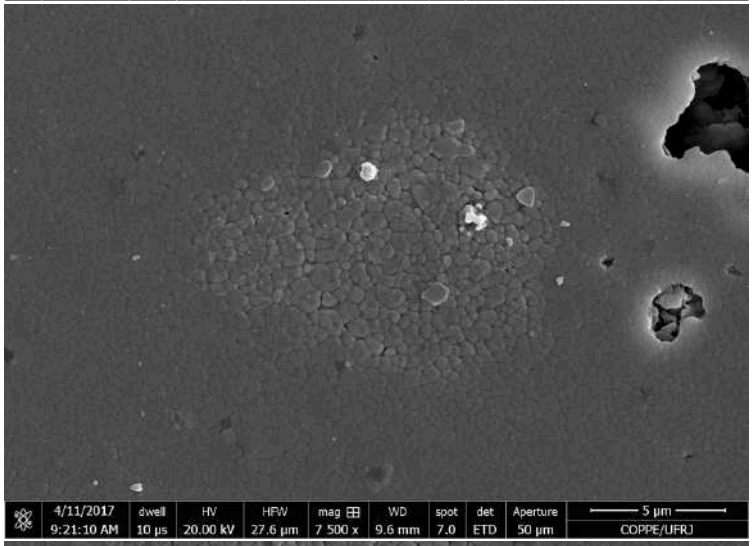


Fig. 25 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons secundários, aumento de 250x: Comparação do padrão esférico em filme vítreo (A) e padrão esférico em superfície Y-TZP após remoção completa (B)

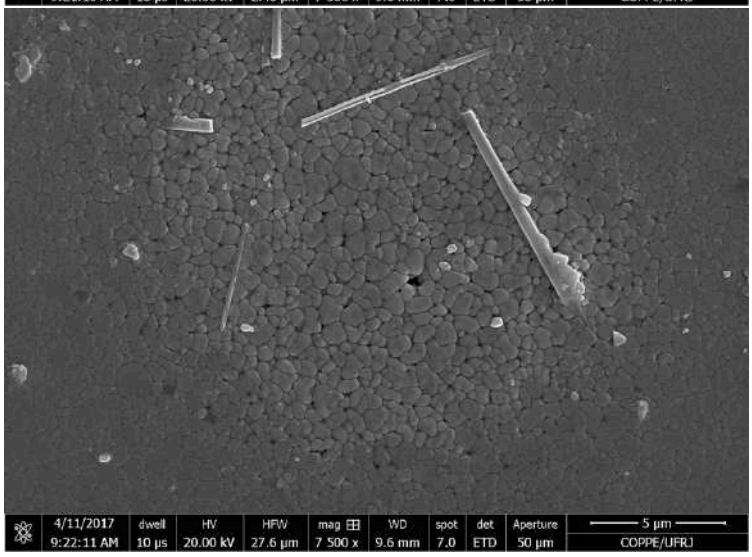
Em padrões esféricos formado por grãos atacados na amostra B3, atacada por 45 minutos, foi observada uma região central aos grãos atacados de grãos de tamanho aumentado, chegando a 1,5µm (Figura 28). Na seção 4.2.2.2 foi relatado aumento de 1,2% da fração de grãos monoclínicos após ataque com HF 10% por 45 minutos. A transformação é acompanhada por aumento de 2% a 5% no volume dos grãos. Os grãos de maior volume podem, portanto, ser grãos que sofreram transformação de fase T-M induzida pelo ataque ácido.



A



B



C

Fig. 26 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons secundários, aumento de 7,5kx: Regiões de Y-TZP apresentando topografia diferencial de grãos atacados formando padrões circulares em três regiões da amostra B2

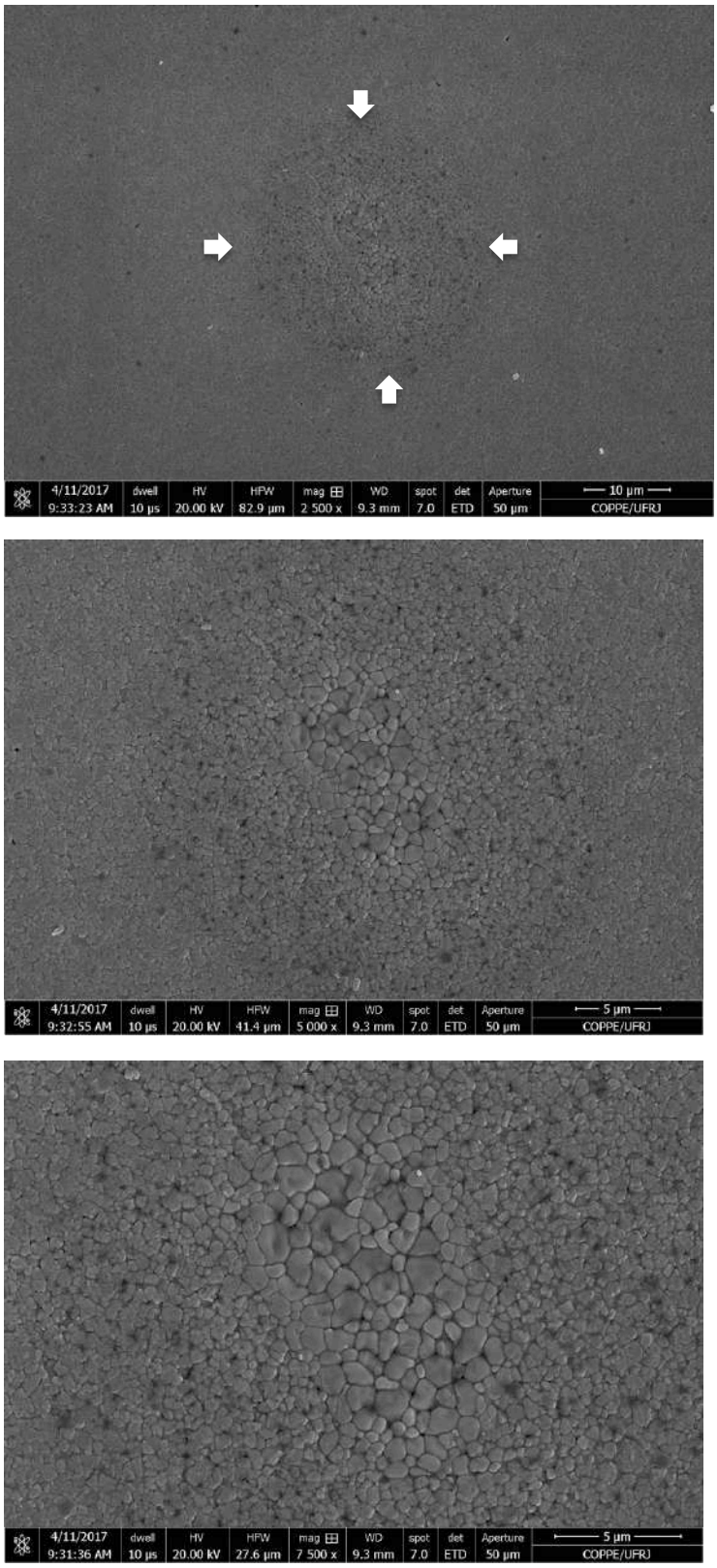


Fig. 27 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons secundários: Topografia diferencial de grãos atacados formando padrões esféricos em diferentes aumentos de uma mesma região da amostra B3 mostrando grãos maiores na região central mais atacada

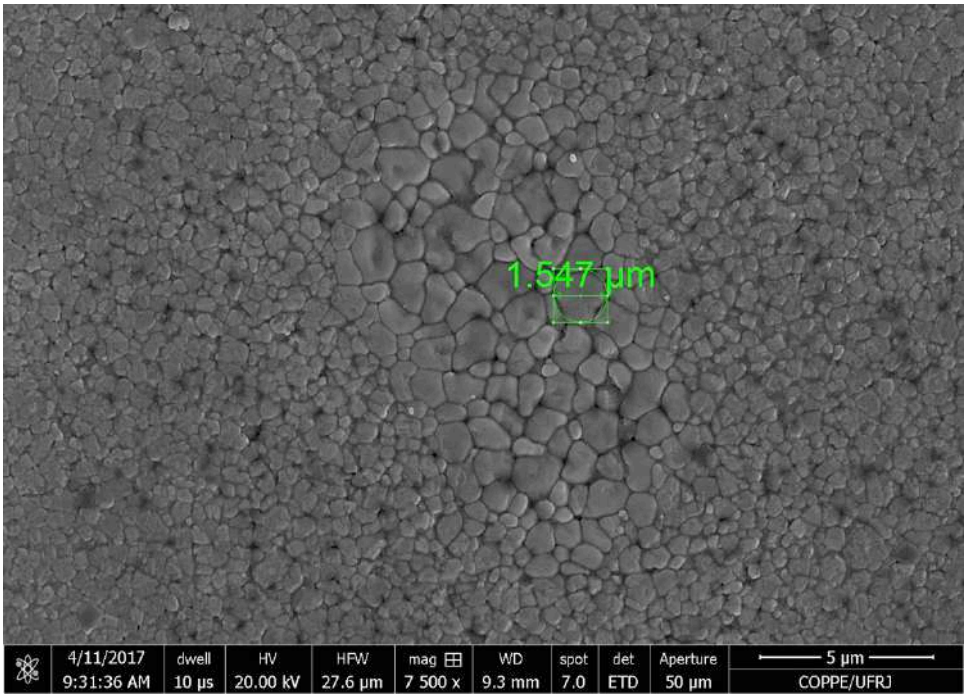


Fig. 28 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons secundários, aumento de 7,5kx: Região central de padrão esférico observado na amostra B3 apresentando grãos aumentados

Tratamentos com filmes vítreos podem visar a criação de uma superfície quimicamente reativa ou uma superfície rugosa a nível nanométrico. No primeiro caso o vidro não é removido, e pode ou não ser atacado para gerar uma superfície vítrea irregular. Tratamentos que envolvem a deposição de vidro podem utilizar técnicas laboratoriais nas quais a deposição é controlada (QUEIROZ 2011, KITAYAMA 2010, DRUCK 2014), ou técnicas de deposição manual (SANLI 2014, VANDERLEI 2014). O tempo de ataque do filme com ácido fluorídrico varia entre 5 (DRUCK 2014), 20 segundos (VALENTINO 2012), 30 segundos (MORADABADI), 60 segundos (SANLI 2015, VANDERLEI 2014) e 120 segundos (NTALA 2010). O ácido de escolha para obtenção de uma superfície vítrea com microretenções é o ácido fluorídrico 10% e tempos tão pequenos de condicionamento dificilmente ocasionariam em exposição ou ataque da superfície cerâmica. Os parâmetros de espessura de vidro e tempo de condicionamento ácido poderiam então ser considerados menos relevantes nesses estudos que visam manter uma superfície vítrea. Entretanto, DRUCK 2014 depositou um filme de 500nm de sílica por magnetron sputtering, posteriormente condicionado com ácido fluorídrico 10% por 5 segundos. Valores baixos de adesão entre vidro e cimento foram descritos para esse grupo após teste de tração. O autor atribuiu a isso o fato de uma grande parcela de filme ter sido removida pelo ataque ácido, restando pouco vidro na superfície. Em contrapartida, o grupo onde o recobrimento foi realizado sem ataque

ácido apresentou resultados promissores. DRUCK 2014 demonstrou que mesmo em casos onde a remoção total do vidro não é desejada a espessura de filme pode alterar os resultados. VANDERLEI avaliou o impacto da desadaptação marginal da peça cerâmica ao receber recobrimento vítreo, chegando à conclusão que em seu estudo a aplicação manual levou a uma camada final espessa o suficiente para gerar problemas de adaptação clínica. Esses dois estudos ressaltam casos no qual há importância de um controle maior de espessura durante a deposição vítrea para a qualidade adesiva, mesmo que o intuito final não seja a remoção completa do mesmo.

Por outro lado, a criação de uma nanorugosidade por meio de infiltração vítrea é um processo no qual o vidro deve ser removido. Estudos que realizam o tratamento SIE pretendem remover o vidro com ácido fluorídrico sem atacar a superfície modificada pela infiltração com o ácido. Para remoção completa de vidro os tempos de ataque variam entre 15 e 30 minutos com ácido em concentração entre 5 e 10% (ABOUSHELIB 2007, 2008, 2009, CASUCCI 2011, JIANG 2014). Não há controle de espessura de filme depositado, sendo a mesma realizada de forma manual com um pincel. A ausência de padronização de parâmetros como tempo e concentração de ataque ácido e espessura de filme torna possível que durante o SIE o ácido utilizado para remoção vítrea ataque a superfície Y-TZP.

5.3.2 Microscopia de força atômica

As tabelas apresentam média e desvio padrão dos valores de rugosidade média (Ra) – em nanômetros, aumento de área - em porcentagem e simetria (Rsk) - adimensional – das varreduras de cada espécime. Uma imagem de cada grupo foi selecionada para ilustrar as alterações de topografia (Figura 29).

	Média Ra (nm)	Desvio Padrão
Vidro + HIM + HF 45'	17,25	3,63
Vidro + HIM+ HF 30'	7,50	0,47

Tabela 9. Valores médios de Ra após cinco varreduras

	Variação de área (%)	Desvio Padrão
Vidro + HIM + HF 45'	40,23	2,01
Vidro + HIM+ HF 30'	12,35	0,50

Tabela 10. Valores médios de aumento de área após cinco varreduras

	Skw	Desvio Padrão
SIE (HF 45')	-0,85	0,40
Vidro + HIM+ HF 30'	-0,50	0,22

Tabela 11. Valores médios de simetria após cinco varreduras

As amostras apresentaram rugosidades distintas, indicando que após a remoção vítrea a superfície sofre alterações decorrentes à exposição ao ácido. Era esperado que, caso não houvesse efeito do HF na Y-TZP durante a remoção vítrea, as superfícies expostas após 30 ou 45 minutos de ataque apresentassem os mesmos parâmetros de rugosidade, provenientes tão somente da alteração de *grooving* gerada pela infiltração vítrea. Como esperado, o parâmetro de simetria negativa das amostras B2 e B3 indicam um aumento de vales e reentrâncias durante os tratamentos.

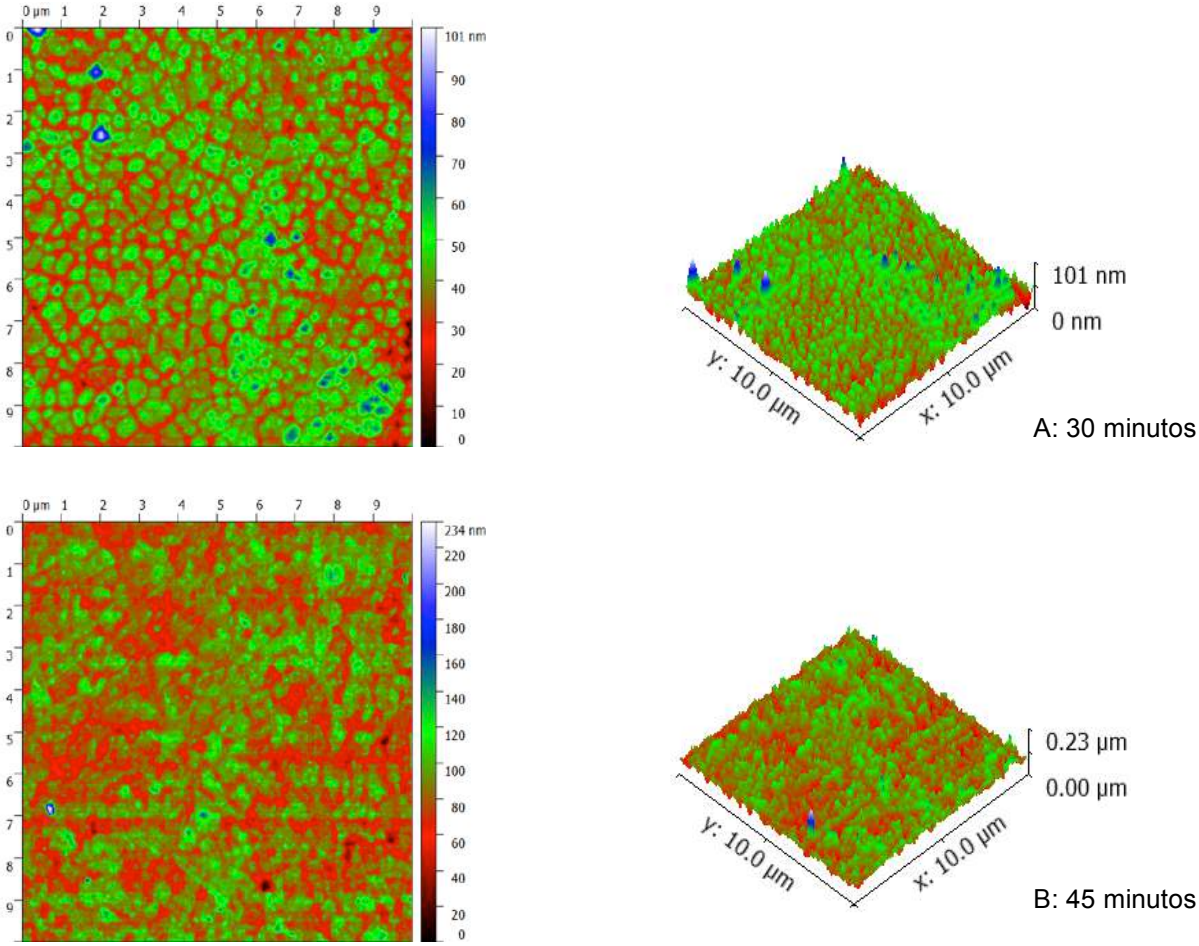


Fig. 29 Imagens geradas pela análise de microscopia de força atômica das amostras recobertas e atacadas por (A) 30 minutos e (B) 45 minutos

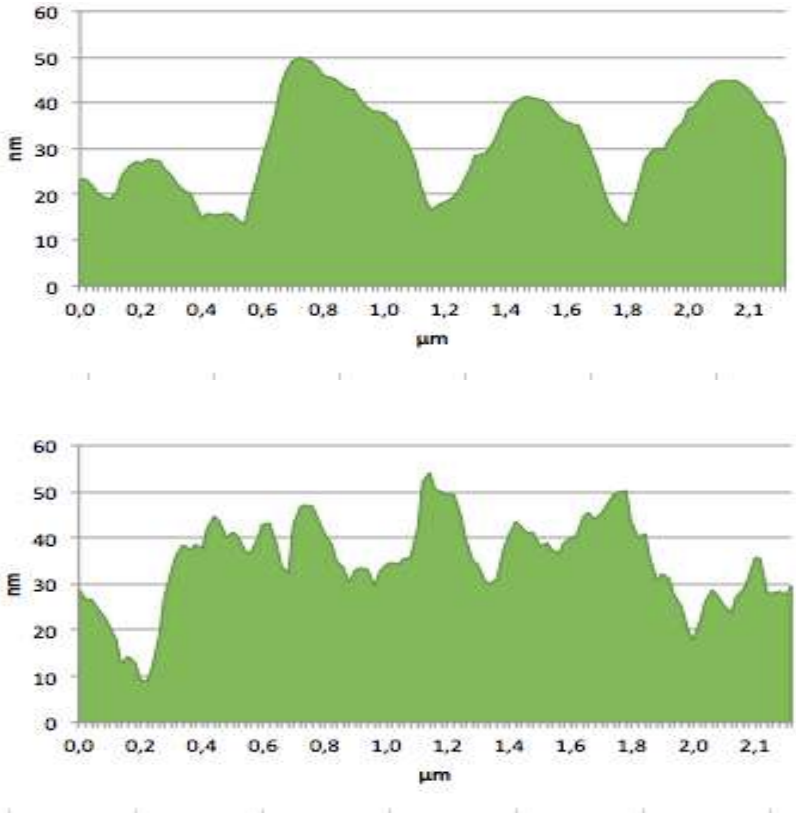


Fig. 30 Traçado topográfico das amostras sendo (A) B2, (B) B3

Por ter um menor tempo de ataque, os valores de B2 podem ser considerados os mais próximos de uma superfície não atacada. A amostra B2 apresentou Ra médio próximo da amostra atacada por ácido fluorídrico por 15 minutos no estudo anterior (12,16 nm), sugerindo que houve uma proteção da superfície nos primeiros minutos e após a remoção do filme vítreo a superfície foi atacada, alterando a topografia final. A topografia da amostra B2 (Figura 29-A, 30-A) sugere que as alterações topográficas ocorreram em região de contorno de grão.

Na amostra recoberta e atacada por 45 minutos, como observado em MEV, tem-se uma grande discrepância de rugosidade de acordo com a área varrida, o que justifica o relativo alto desvio padrão (3,63) dentre as varreduras, considerando ser uma única amostra. B3 apresentou um Ra médio próximo à amostra atacada por 45 minutos (15,52 nm). Pela topografia final (Figura 29-B, 30-B) as alterações foram tanto inter quanto transgranular, tornando o processo mais rápido e os parâmetros finais de rugosidade e variação de área mais altos quando comparados à B2.

Um estudo realizado por PAES 2017, estudou a topografia final de amostras submetidas ao tratamento SIE e a ataque com ácido fluorídrico 10% em volume por 50 minutos. A rugosidade média (Ra) constatada no grupo recoberto com vidro e

que teve esse vidro removido por 50 minutos de ataque ácido foi de 27,4 nm, superior ao mesmo tratamento realizado no presente estudo, no qual o tempo de ataque ácido foi de 45 minutos. Tal resultado pode ser atribuído ao fato de a autora ter submetido a Y-TZP a um maior tempo de ataque para que a remoção do vidro fosse completa. Como visto anteriormente, as alterações topográficas causadas pelo ataque ácido na concentração de 10% ocorrem de forma otimizada a partir de 30 minutos, momento que o mesmo passa a agir age tanto em regiões inter quanto transgranulares. Apesar de haver um aumento de rugosidade quando comparado ao grupo controle, os tratamento SIE e o ataque com ácido fluorídrico realizado por PAES 2017 relataram rugosidade média (Ra) abaixo do jateamento com Al_2O_3, o que era esperado visto que o jateamento tem como mecanismo de ação o arrancamento de partículas, com uma superfície final com vales e reentrâncias em escala micrométrica.

A rugosidade média (Ra) encontrada no presente estudo na amostra recoberta com vidro e atacada por 45 minutos até que o vidro fosse totalmente removido (B3), vai de acordo com o disponível na literatura para o grupo SIE (CASUCCI 2010). A superfície livre de vidro da amostra recoberta e atacada por 30 minutos (B2) teve valor de rugosidade abaixo do esperado pelo tratamento SIE, insinuando que, quanto menor a influência do ácido no tratamento, menor a rugosidade obtida. Comparativamente ao estudo anterior, o valor mensurados de Ra do espécime atacado com ácido fluorídrico por 45 minutos e o espécime B3 foram próximos, indo de acordo com estudos que obtiveram resultados similares de rugosidade com ataque ácido e infiltração seletiva (CASUCCI 2009, PAES 2017).

5.4 Conclusão

O controle de espessura de filme vítreo é relevante tanto para tratamentos que visam o condicionamento quanto para os que visam a remoção do mesmo. Por meio de deposição não controlada de vidro não é possível garantir que a superfície Y-TZP não seja atacada pelo ácido fluorídrico durante o tratamento SIE, devido à exposição escalonada da superfície ao ácido. Por conta disso, no presente estudo, não foi possível analisar uma superfície cerâmica que não tivesse sido alterada por ataque ácido. O recobrimento protege a superfície e faz com que a mesma seja exposta cadencialmente ao ácido, retardando os efeitos do ataque na superfície Y-TZP em determinados pontos. Podemos afirmar que no tratamento SIE, à medida que o vidro é removido, a superfície vai sendo exposta ao ácido fluorídrico, gerando uma superfície heterogênea de grãos mais e menos atacados. Diferente de uma

superfície atacada sem recobrimento prévio, na qual o ataque ocorreria em toda a superfície simultaneamente. Apesar da proteção vítrea alguns grãos isolados apresentaram um aumento de volume na amostra atacada por 45 minutos, sugerindo que houve transformação de fase T-M.

6 Análise da interface entre filme vítreo e Y-TZP

6.1 Justificativa

Estudos anteriores (ABOUSHELIB 2007, 2009, JIANG 2014) sugerem que durante o tratamento de infiltração seletiva por vidro (SIE), o vidro é capaz de se infiltrar nos contornos de grão. A teoria do autor (ABOUSHELIB 2007) é que dopantes presentes no vidro, como o Si, penetra nos contornos de grão após um tratamento térmico a 750ºC em taxa de 60ºC/min durante 3 minutos. Esses dopantes seriam responsáveis por aumentar a energia em contorno de grão, aumentando o *grooving* e gerando uma nanorretenção seletiva nessas regiões. Uma segunda hipótese seria que a presença do vidro diminuiria a energia da superfície, fazendo com que houvesse um aumento na área de contato entre o grão e a superfície, aumentando o *grooving*. Temperaturas elevadas facilitam a difusão devido ao aumento de energia do sistema, todavia, a 750ºC é improvável que haja difusão em contorno de grão de Y-TZP, material cuja temperatura de fusão é acima de 2500ºC. Entretanto nenhum trabalho traz comprovações experimentais dessa teoria. Esse estudo tem o objetivo de analisar a penetração de vidro de baixa temperatura de fusão em região de contorno de grão de Y-TZP durante o tratamento SIE. Para investigar detalhadamente a interface entre vidro e Y-TZP foram realizadas as seguintes análises:

1. Microscopia de força atômica (AFM) da amostra sem recobrimento vítreo
2. Feixe focado de íons (FIB) para preparação de amostra da interface ZrO_2/vidro
3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para análise da interface ZrO_2/vidro

6.2 Materiais e métodos

6.2.1 Preparo da amostra

Uma pastilha de mesmas dimensões e composição das utilizadas nos estudos 1 e 2 teve uma face polida com lixas d'agua de granulação 120, 240, 320, 400, 600, e 800 em máquina politriz sob refrigeração a água. Após isso foi realizado

polimento com sequência de pasta diamantada de 3, 1 e 0,5 μm em disco de feltro lubrificado e arrefecido com etanol. A amostra foi posteriormente seca com jato de ar livre de impurezas e levada ao forno à 1350ºC por 60 minutos. Uma vez que a amostra foi lixada e a topografia superficial da amostra sinterizada foi perdida, foi necessário esse ataque térmico para que as reentrâncias em região de contorno de grão reestabelecessem uma topografia próxima à topografia pós sinterização. Após análise da topografia resultante em AFM (Seção 6.2.2.1) aplicou-se uma camada do vidro de baixa fusão (IPS E.max Ceram Glaze Paste – Ivoclar Vivadent), cuja composição está explicitada na Tabela 7.

. O processo para deposição do filme seguiu o realizado no estudo anterior. A cerâmica recoberta foi submetida ao tratamento térmico a 750ºC com taxa de aquecimento de 60ºC/min, permanecendo nessa temperatura por 3 minutos antes de ser resfriada à temperatura ambiente. O objetivo foi reproduzir o tratamento no qual é relatado haver infiltração do vidro em contornos de grão (ABOUSHELIB, 2009). A interface entre vidro e Y-TZP foi analisada por meio de um corte por feixe de íons (Seção 6.2.2.2) que originou uma amostra fina o suficiente para análise em microscopia eletrônica de transmissão. Para que essa amostra fosse obtida era necessário haver apenas uma fina camada de vidro acima da superfície cerâmica. Por conta disso, após o resfriamento da amostra, a mesma foi atacada com ácido fluorídrico por 30 minutos, para que parcela do vidro fosse dissolvida, restando apenas uma camada fina de recobrimento.

6.2.2 Análise Topográfica

6.2.2.1 Microscopia de força atômica (AFM)

Antes da deposição de filme vítreo foi realizada análise da superfície Y-TZP para checar se o tratamento térmico a 1350ºC por 60 minutos foi suficiente para que a superfície lixada se aproximasse do equilíbrio termodinâmico (topografia semelhante à da amostra pós sinterizada), o que poderia ser observado por um aumento de *groovings*. Foram realizadas cinco varreduras e as médias dos parâmetros de rugosidade média – em nanômetros e simetria – adimensional - foram comparadas às da amostra controle submetida a ataque térmico de 15 minutos. Os parâmetros foram obtidos por meio da ferramenta Statistical Quantities *do programa* Gwyddion.

6.2.2.2 Feixe focado de íons (FIB)

A amostra foi fixada a uma base com fita adesiva de carbono, metalizada com ouro por 2 minutos e inserida em microscópio eletrônico de varredura com FIB acoplado. Foi produzida uma lamela da seção transversal para que fosse possível a análise da interface vidro/Y-TZP no microscópio eletrônico de transmissão.

6.2.2.3 Microscopia eletronica de transmissão (MET)

Após obtida, a lamela foi observada em microscópio eletrônico de transmissão, para investigar a interface ZrO_2/vidro. A amostra foi analisada no modo TEM e STEM, no qual foi realizado análise de EDS pontual.

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Microscopia por força atômica (AFM)

Houve um aumento da rugosidade média da amostra que sofreu tratamento térmico por 60 minutos, quando comparado à amostra controle da seção 4.3.1 no qual o tratamento térmico foi de 15 minutos. Na seção do estudo 4, o tratamento térmico tinha como objetivo apenas o evidenciamento de grãos, enquanto para o presente estudo é desejado que haja um reestabelecimento de *groovings* em situação próxima à da superfície pós sinterizada. A simetria se manteve negativa, porem aumentou em módulo, indicando um aprofundamento das reentrâncias em região de contorno devido ao reestabelecimento dos *groovings*, que pode ser observado na Figuras 31 e 32.

	Ra média	Skw média
Controle 15 minutos	4,01	-0,41
Controle 60 minutos	11,5	-0,52

Tabela 12. Ra médio e Skw médio de amostras controle com diferentes tempos de tratamento térmico

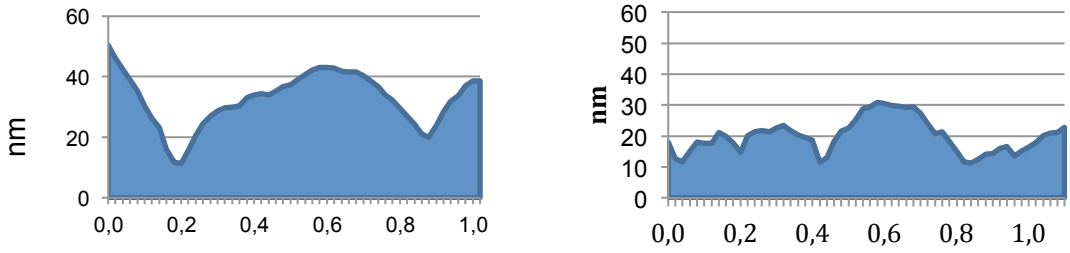


Fig. 31 Traçado topográfico da amostra com ataque térmico por 60 minutos

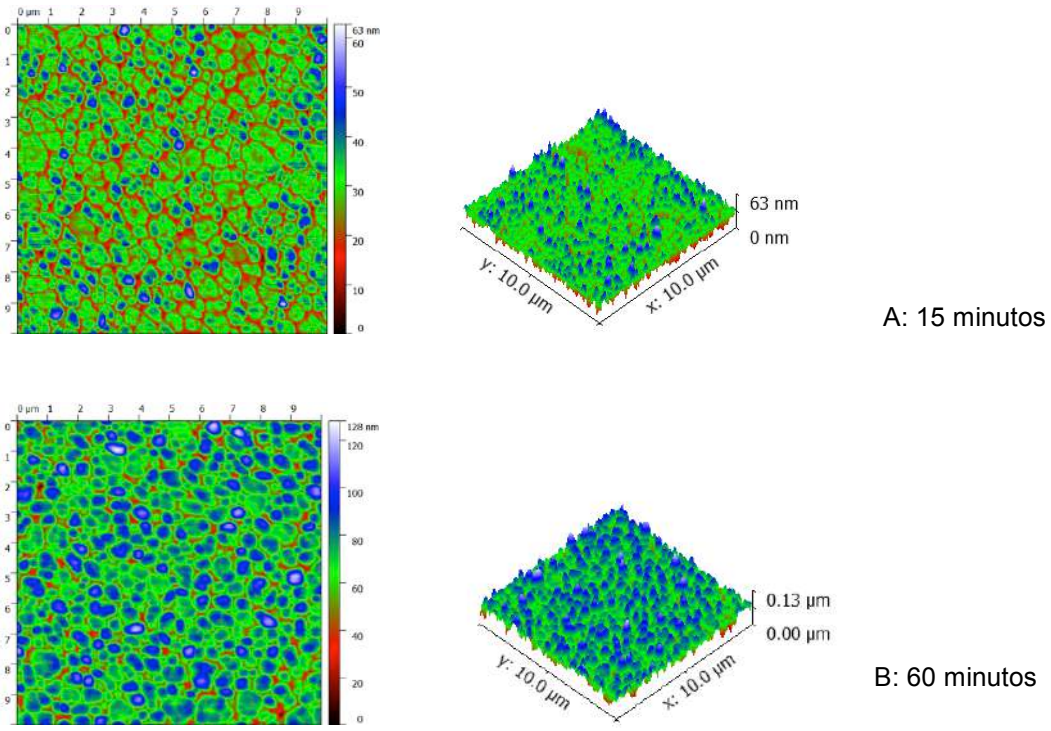


Fig. 32 Imagens de microscopia de força atômica das amostras controle sendo (A) ataque térmico por 15 minutos -imagem recuperada da Seção 4 - e (B) ataque térmico por 60 minutos

6.3.2 Microscopia eletrônica de varredura com feixe focado de íons (MEV/FIB)

A primeira fase da análise foi determinar uma região na qual o vidro estivesse o mais fino e homogêneo possível, facilitando o processo de obtenção da lamela (Figura 33-A). Feito isso, foi determinado o tamanho da lamela de 2x15 µm de largura e comprimento respectivamente e uma camada de 2 µm de altura de platina foi depositada na região (Figura 33-B). A platina protege a superfície durante o corte, para que a região de interesse permaneça intacta durante o bombardeamento de íons. Inicia-se então o debaste de um lado da área recoberta de platina, e então o outro lado é debastado, sobrando apenas a área de interesse (Figura 33-C). Tal debaste é realizado via ablação com íons de Gálio. Ao final do debaste foi obtida um recorte da amostra de 15x2x5 µm de comprimento, largura e altura, na qual foi possível observar a interação entre a superfície cerâmica e a camada vítrea (33-D). Em um aumento de 80kx e em modo STEM foi possível observar a região intergranular da amostra, com a presença de *groovings* (Figura 34). Entretanto o vidro parecia estar apenas depositado na superfície, sem penetração do material nas regiões de contorno de grão.

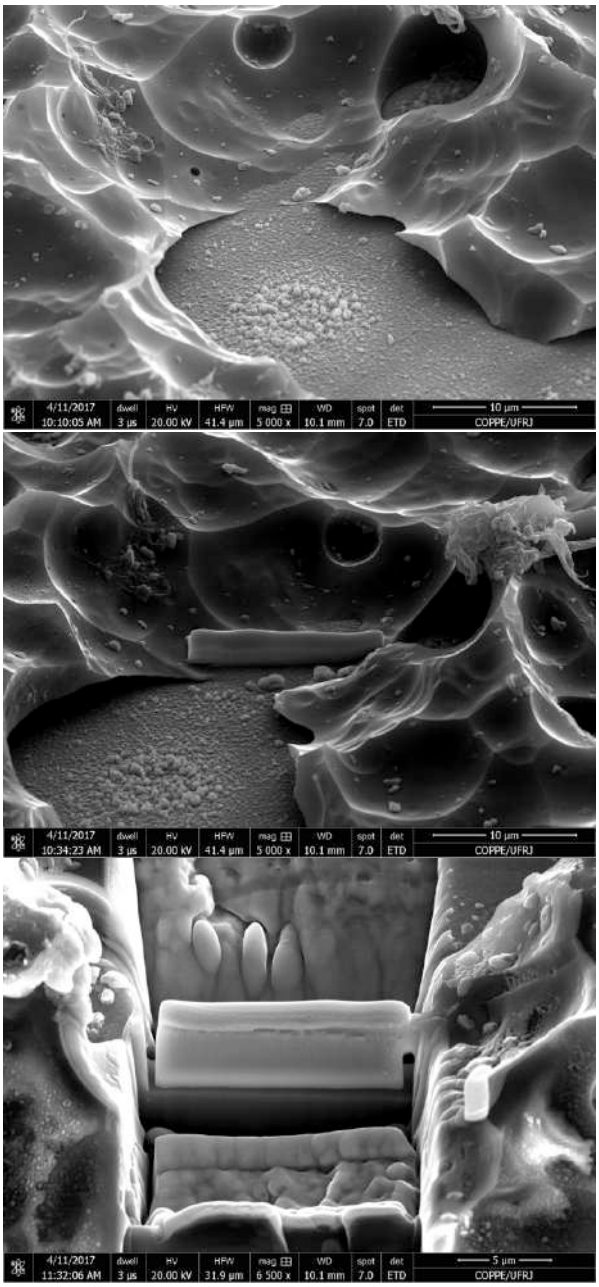


Fig. 33 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons secundários sendo: A: região escolhida para obtenção da lamela B: deposição de platina na região de lamela C: debastes laterais

6.3.3 Microscopia electronica de transmissão (MET)

A lamela foi levada à microscópio eletrônico de transmissão para que uma análise mais acurada dos contornos de grão fosse realizada (Figura 34). Foi realizado EDS pontual em região de recobrimento vítreo, interior de grão e contorno de grão de forma a investigar a presença de silício nas regiões de contorno de grão (Figura 35).

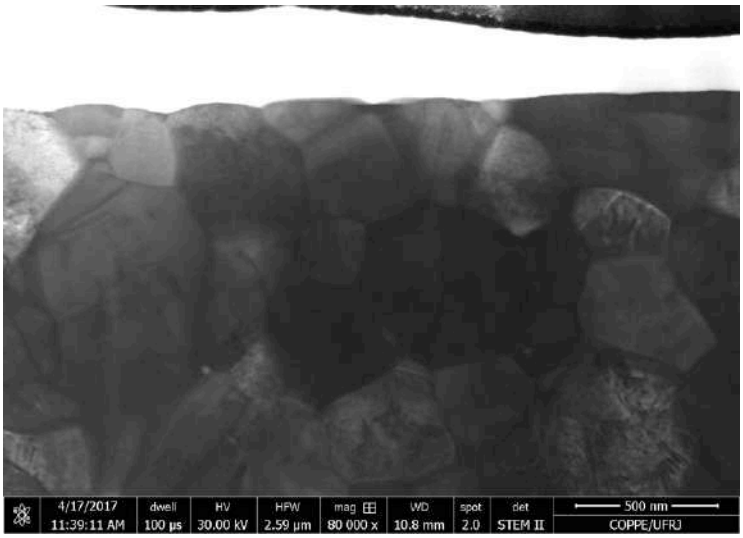


Fig. 34 Eletromicrografia (MET) obtida em modo STEM, aumento de 80kx; interação entre *groovings* e camada vítrea

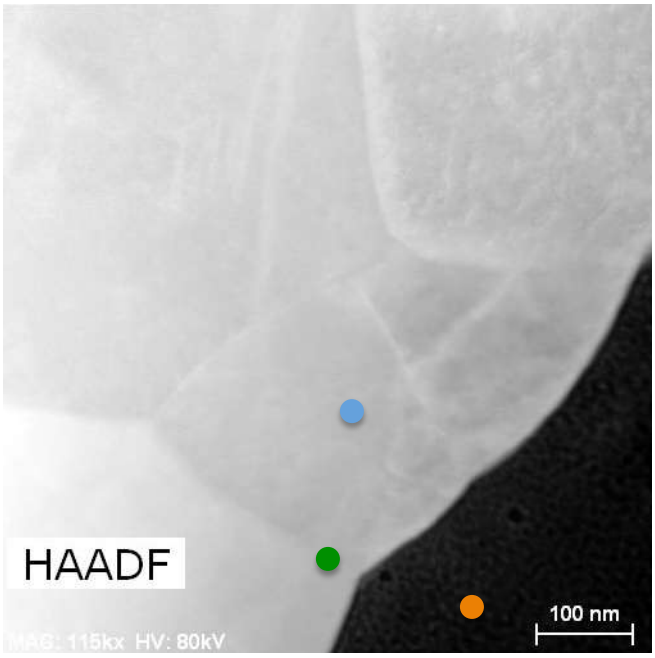


Fig. 35 Eletromicrografia (MET) obtida em modo TEM, aumento de 115kx; interação entre *groovings* e camada vítrea em lamela obtida por FIB

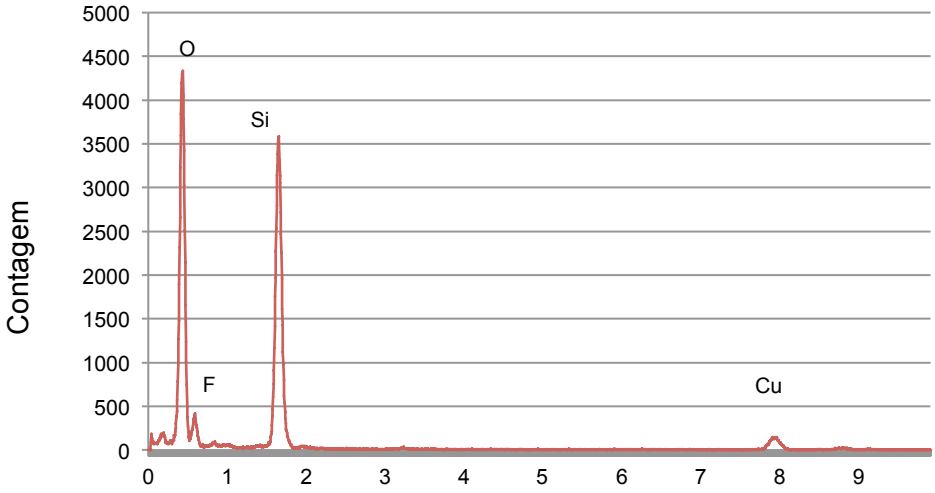


Fig. 37 Espectro de região de recobrimento vítreo ( ): picos característicos de Si e O, pico de Cu (porta amostra) e F (devido ao ataque ácido)

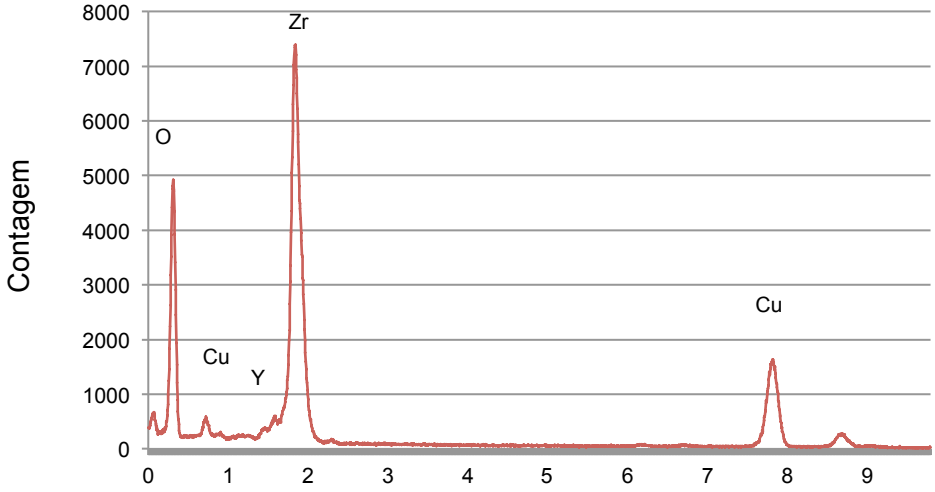


Fig. 38 Espectro de região de contorno de grão Y-TZP ( ); picos característicos de Zr, Y e O, picos de Cu (porta amostra); ausência de pico de Si representativo infiltração vítrea

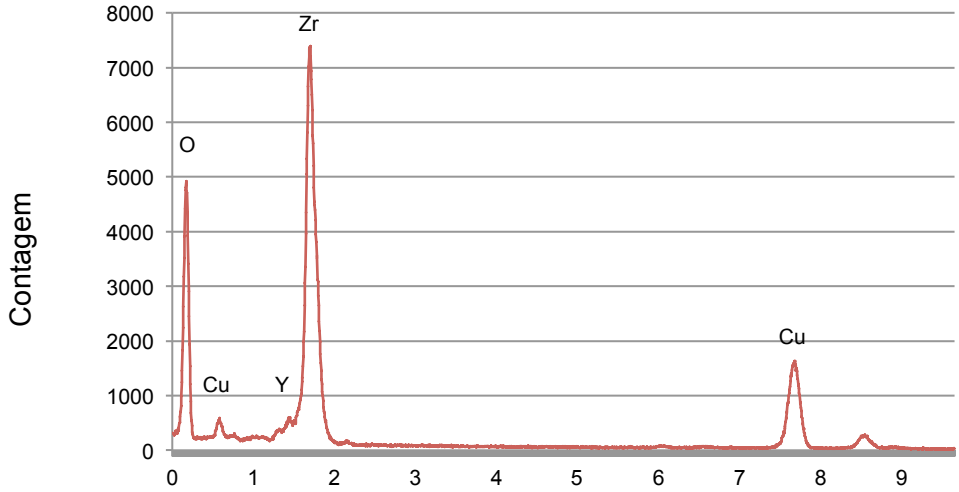


Fig. 39 Espectro de região de grão Y-TZP ( ); picos característicos de Zr, Y e O, picos de Cu (porta amostra)

Confirmada a ausência de dopantes na região de contorno de grão, foi medido o ângulo diedro do *grooving* dos grãos superficiais em contato com o recobrimento vítreo por meio do software Adobe Photoshop CS6**.** Os ângulos variaram entre 130º e 140º. As medidas foram comparadas ao ângulo de contorno de grão obtido por meio de gráfico plotado com dados de análise de AFM. O gráfico segue a proporção de 10 nm para 1 cm nos eixos x e y, para que o ângulo diedro não sofresse alterações. Os ângulos medidos após o recobrimento apresentaram valores entre 150º e 160º. A sensibilidade da análise da reentrância por AFM é limitada pelo raio de curvatura da ponta, de 8 nm, limitando a leitura de regiões onde a ponta não chega. Além disso a análise de AFM gera imagem sem distribuição contínua, de pontos de 20 a 20 nm, Apesar das limitações da técnica podemos afirmar que não houve aumento significativo de *grooving* pela presença de vidro comparado com o equilíbrio.

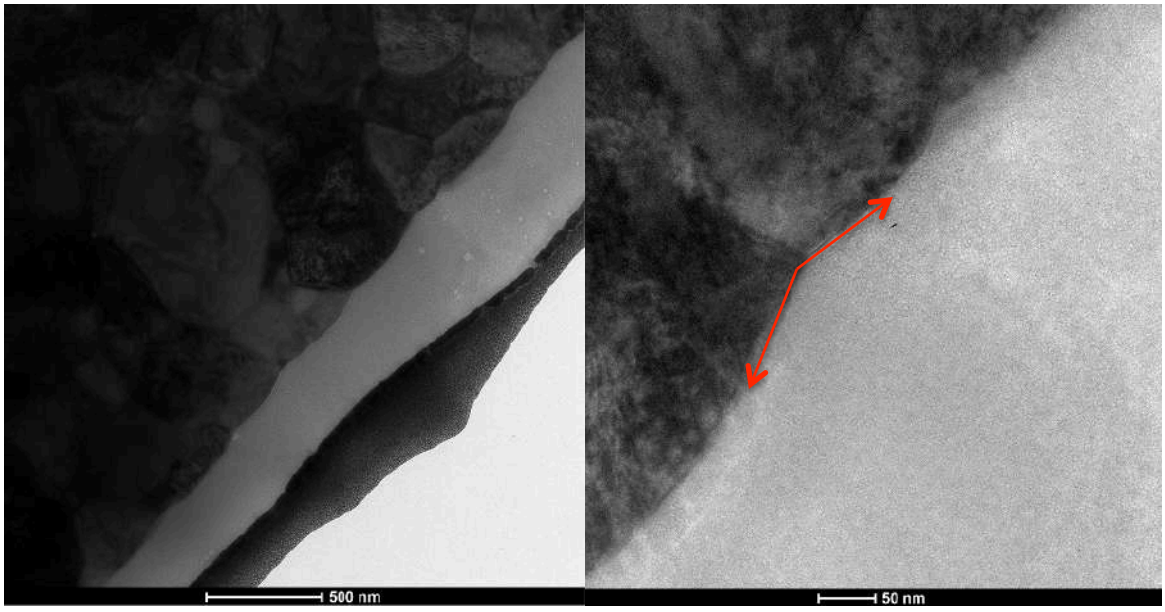


Fig. 40 Eletromicrografia (MET) obtida em modo STEM; interação entre camada vítrea e ângulo diedro de reentrância em contorno de grão

6.4 Conclusão

Não foi possível observar penetração de vidro nos contornos de grão do material cerâmico ao reproduzir o recobrimento e tratamento térmico sugerido pelos autores do tratamento SIE (ABOUSHELIB, 2007). Por não penetrar nas regiões de contorno, a presença do recobrimento não alterou a energia do contorno, sendo incapaz de alterar o *grooving* e gerar nanorugosidade superficial.

7 Influência dos tratamentos de superfície na qualidade adesiva de interface Y-TZP e cimento resinoso

7.1 Justificativa

O presente estudo propõe-se a investigar o efeito da aplicação de um vidro de baixa fusão e de ataque com ácido fluorídrico a 10% na superfície de Y-TZP, assim como seus mecanismos de ação na interface cerâmica e cimento resino. O objetivo do estudo é definir se a remoção parcial ou total de vidro e o tempo de exposição da Y-TZP ao ácido fluorídrico durante o tratamento SIE e suas consequentes alterações na topografia final da superfície são relevantes para os resultados de adesão.

Para tanto espécimes de Y-TZP foram submetidos à diferentes tratamentos de superfície e foram unidos um ao outro através de cimentação adesiva padrão utilizada no meio odontológico. Para medir a força de adesão foi realizado teste de tenacidade à fratura e o tipo de fratura resultante foi analisada em MEV. Foram realizados as seguintes análises e ensaios:

1. Tenacidade à fratura;
2. Fractografia;

7.2 Materiais e métodos

7.2.1 Divisão dos grupos

Foram distribuídos 60 espécimes de zircônia estabilizada por ítrio (Ceramill Zi; Amann Girrbach) em três grupos de acordo com o tratamento a ser realizado, como mostra a Tabela 3. Os espécimes foram usinados e sinterizados em laboratório, por meio de tecnologia CAD-CAM, nas dimensões preconizadas pela norma ASTM E399-12. A sinterização ocorreu com taxa de aquecimento de 8°C por minuto, até a temperatura de 1450°C, permanecendo nessa temperatura por 2 horas, a partir de onde ocorreu o resfriamento até a temperatura ambiente de 25°C. O tempo total de sinterização foi de 10 horas. A composição dos corpos de prova foi o mesmo das pastilhas utilizadas nos estudos anteriores, de acordo com a Tabela 2.

Grupo experimental	Tratamento de superfície
G1	Vidro + HIM + HF 10% vol. 30 minutos
G2	Vidro + HIM + HF 10% vol. 45 minutos (SIE)
G3	Vidro + HIM + HF 10% vol. 60 minutos

Tabela 13. Divisão de grupos

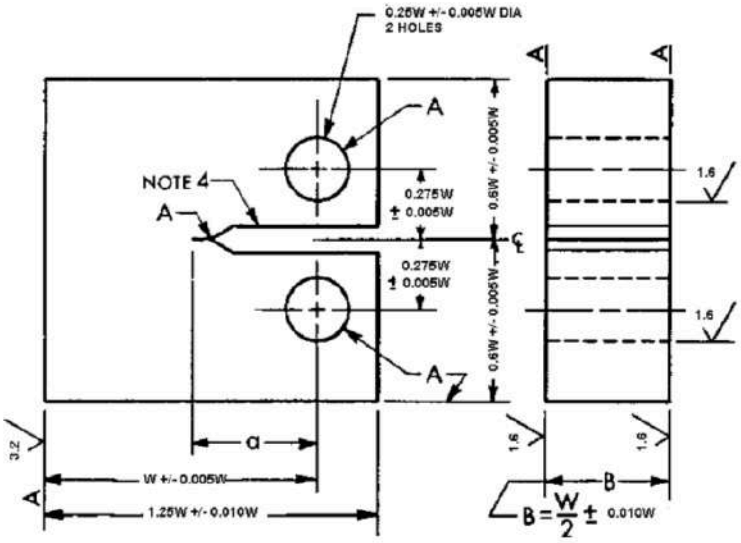


Fig. 41 Corpos de prova baseados no tipo compact tension C(T) (Adaptado de ASTM E399-12). W=16; a=8; B=8

Foi delimitado uma área de 8x8 mm2 referente à área adesiva, onde os espécimes seriam unidos dois a dois. Nessa região foi depositado 0,016g de vidro de baixa fusão (IPS e.max ceram glaze, Ivoclar Vivadent) com um microaplicador, tentando manter a espessura de filme o mais uniforme possível. As amostras foram então submetidas à tratamento térmico a 750ºC (60ºC/min), com objetivo de fundir o vidro, reproduzindo o tratamento térmico do SIE. A partir desse ponto os 60 espécimes foram divididos em três grupos de 20 amostras. As amostras do G1 foram atacadas com ácido fluorídrico 10% em volume por 30 minutos. Após o ataque podia-se visualmente delimitar as áreas onde ainda havia vidro. As amostras do grupo G2 foram atacadas por 45 minutos, tempo necessário para, de acordo com o estudo 2 deste trabalho, remover completamente o vidro com o mínimo de ataque à superfície Y-TZP, caracterizando o tratamento SIE. No grupo 3 as amostras foram expostas ao ácido fluorídrico 10% por 60 minutos, tempo além do necessário para remoção completa do vidro, causando uma exposição proposital da superfície cerâmica ao ácido. Todas as amostras foram levadas à banho ultrassônico por 10 minutos em etanol após os ataques.

7.2.2 Preparo dos corpos de prova

As 20 amostras de cada grupo foram unidas duas a duas, totalizando 10 corpos de prova por grupo (n=10). O corpo de prova utilizado foi o compacto de tração (C(T)), descrito na ASTM E 399-90, com dimensões reduzidas, descritas na Figura 39.

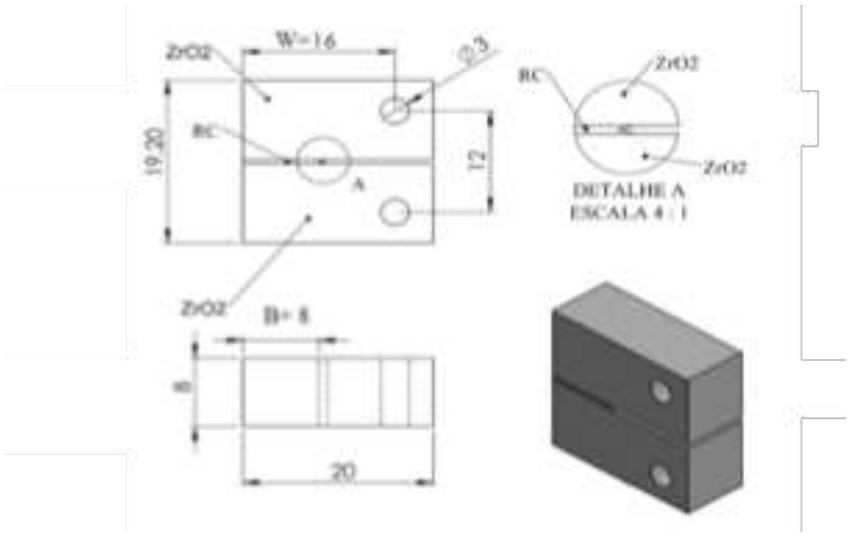


Fig. 42 Dimensões do corpo de prova do tipo C(T) modificado

O cimento utilizado para unir as amostras foi o cimento resinoso autocondicionante Rely-X U200 (3M-ESPE Dental, USA), de composição indicada na tabela. Tal cimento é indicado para cimentação odontológica em próteses de zircônia por possuir monômeros fosfatados capazes de criar ligações químicas tanto com o cimento quanto com os grupos hidroxilas presentes na superfície cerâmica, o que justifica sua escolha.

Segundo a norma, o entalhe dos corpos de prova deveria ter ângulo de 60º (entalhe tipo Chevron – Figura 39), e para isso foi utilizada uma lamina Gillette, cortada na largura do corpo de prova e posicionada logo após a área adesiva, a fim de moldar o cimento e formar o entalhe com angulação correta. O cimento foi manipulado durante 20 segundos em temperatura ambiente, e uma fina camada foi depositada na região adesiva de cada metade dos corpos de prova. A quantidade de cimento foi regulada pelo aplicador embutido à embalagem. Uma metade do CP com a lamina posicionada foi colocada em um molde bipartido de acrílico transparente. O molde permitiu a padronização espacial do processo de cimentação e foi isolado com vaselina sólida para que não fosse unido acidentalmente ao corpo de prova.

Ingrediente (catalizador)	%por peso
Pó de vidro com superfície modificada com 2-propenóico, 2 metil-3-(trimetoxissilil) propílico.	50-70
Dimetacrilato substituída.	20-30
P-Toluenosulfonato de sódio.	< 5
Ácido 2-propanóico, 2-metil[(3-metoxipropil)imino]di-2,1-etanodiil éster.	< 2
Amina metacrilada.	< 0.5
Hidróxido de cálcio.	< 2
1,12-Dodecano dimetacrilato.	< 5
Sílica tratada de silano.	< 5
2,4,6(1H,3H,5H) Pirimidinetriona, 5-fenil-1-(fenilmetil) sal de cálcio (2:1)	< 5
Dióxido de titânio	< 0.5

Tabela 14. Composição da pasta catalisadora (Rely-X U200)

Ingrediente (pasta base)	% por peso
Pó de vidro com superfície modificada com 2-propenóico, 2 metil-3-(trimetoxissilil) propílico e feniltrimetoxi silano	45-55
2-Ácido propenóico, 2-metil-,1,1 '- [1- (hidroximetil) -1,2-etanodiil] éster.	20-30
Dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA).	10-20
Sílica tratada por silano.	1-10
Persulfato de sódio.	< 3
Óxidos de vidro químico (não fibrosos).	< 3
Terc-butil 3,5,5-trimetil peroxihexanoato.	< 0,5
2,4,6(1H,3H,5H) Pirimidinetriona, 5-fenil-1- (fenilmetil) sal de cálcio (2:1).	< 5
Dióxido de titânio.	< 0.5

Tabela 15. Composição da pasta base (Rely-X U200)

A segunda parte do CP foi posicionada em cima da parte inferior e o conjunto foi levado para a prensa de carga estática, onde foi assentado sob pressão constante de 40g/cm2 por seis minutos. Passado os seis minutos, o corpo de prova foi removido do molde de acrílico e os excessos foram removidos por meio de um instrumento fino e afiado (esculpidor Hollenback 3SS Duflex- SS White). Em seguida o corpo de prova foi introduzido na câmara de luz led UniXS (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Alemanha) fotoativado por 180 segundos. Após a fotopolimerização, todos foram imédiatamente armazenados em água destilada em estufa a 37ºC por 24 horas, para que haja a polimerização independente de luz.

7.2.3 Ensaio de tenacidade à fratura

Com o intuito de mensurar a qualidade adesiva da cimentação, os corpos de prova foram posicionados em um dispositivo de encaixe e o dispositivo preso à máquina universal de ensaios EMIC DL 10000 para que fosse submetido à tração até a fratura. A velocidade do ensaio foi de 0,1mm/s e célula de carga de 500N, caracterizando um ensaio estático. O valor de carga máxima registrada pela célula de carga durante o ensaio de cada CP foi registrado (Pmax), e utilizado no cálculo de tenacidade à fratura (K_{IC}) de cada corpo de prova dos três grupos segundo a equação:

$$K_{IC} = \left(\frac{P_{máx}}{BW^{\frac{1}{2}}}\right) \times f\left(\frac{a}{W}\right)$$

Equação 4 Equação K_{IC} onde: K_{IC} = tenacidade à fratura; Pmax = carga máxima registrada durante o ensaio de tração; B = largura da área adesiva; W = comprimento da área adesiva mais entalhe; f(a/W) = valores referentes à geometria do cp, obtidos a partir da tabela da norma ASTM.

7.2.4 Fractografia

Após a o ensaio de tenacidade a área adesiva de cada espécime foi analisada em microscópio óptico e o modo de fratura foi classificado de acordo DELLA BONA (Figura 41). Por meio da microscopia óptica foi possível identificar os diferentes padrões de contraste resultantes da incidência de luz na amostra, diferenciando camada de cimento de superfície cerâmica e quantificar o tipo de fratura de cada grupo. Para tal, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com água destilada por 10 minutos e secas. Uma amostra de cada tipo de fratura obtido foi observado em microscópio eletrônico de varredura utilizando detector de elétrons retroespalhados para fins qualitativos.

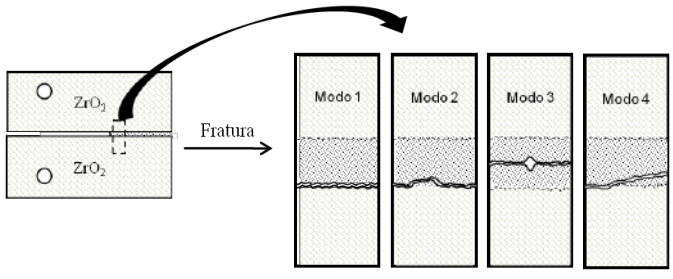


Fig. 43 Modos de Fratura, adaptado de Della Bona

A fratura de modo 1 é considerada adesiva, e indica que houve falha na interface adesiva cimento/Y-TZP. A fratura de modo 3 é considerada coesiva, ocorrendo dentro da camada de cimento resinoso ou filme vítreo, indicando que a

interface cimento/Y-TZP apresenta uma adesão satisfatória. As fraturas de modo 2 e 4 são consideradas mistas, sendo a dois majoritariamente adesiva e a 4 majoritariamente coesiva.

7.3 Resultados e discussão

7.3.1 Análise Estatística

Os valores de carga máxima resultantes do ensaio de tenacidade à fratura foram transformados em K_{IC} segundo a Equação 4 e utilizados para qualificar a tenacidade à fratura.

	K_{IC} (MPa.√m)		
Cp	G1	G2	G3
1	1,48	1,93	2,26
2	1,48	1,41	2,03
3	1,04	1,88	1,92
4	0,90	1,08	2,25
5	1,34	1,60	2,59
6	1,16	1,30	3,28
7	1,24	1,56	3,59
8	1,13	1,66	2,38
9	0,83	1,49	2,33
10	1,60	1,41	2,64

Tabela 16. Resultado de ensaio de tenacidade à fratura de cada corpo de prova

Os valores obtidos de K_{IC} seguem a distribuição normal (comprovado por meio do teste de normalidade), e foram analisados estatisticamente com o teste paramétrico ANOVA um fator (Tabela 17). No presente estudo a hipótese nula (Ho) seria descartada caso houvesse diferença estatística dos valores médios de K_{IC} entre os grupos com certeza estatística de 95% (α= 0,05). Realizado o teste ANOVA foi descartada a hipótese nula ($p<0,005$).

Efeito	SQ	GL	MQ	F	p
Intercept	92,8928	1	92,8928	673,975	0,000000
Var 1	9,31873	2	4,65936	33,8037	0,000000
Erro	3,72157				

Tabela 17. ANOVA 1 fator

Sendo assim, por meio do teste de múltipla comparações de Tukey foi indicado quais grupos teriam uma diferença mínima significativa entre os valores (Tabela 18).

Variável Independente	{1} M = 1,22	{2} M= 1,53	{3} M= 2,57
G1 {1}		0,164213	0,000127
G2 {2}	0,164213		0,000131
G3 {3}	0,000127	0,000131	

Tabela 18. Teste Tukey

O teste Tukey demonstrou haver diferença significativa entre os grupos 1-3 e 2-3, sendo os valores de K_{IC} dos grupos 1-2 estatisticamente semelhantes (>0,005). Na Tabela 19 os grupos com letras diferentes correspondem à resultados de K_{IC} estatisticamente diferentes com grau de confiança de 95%.

Grupo	K_{IC} (MPa√m)	Desvio Padrão	Tukey
1	1,22	0,26	A
2	1,53	0,26	A
3	2,53	0,53	B

Tabela 19. Valores de K_{IC} e Teste Tukey

7.3.2 Tenacidade à fratura

Os valores de K_{IC} para cada ensaio estão dispostos na Tabela 19. Os valores médios de K_{IC} foram analisados estatisticamente, indicando com 95% de confiança haver diferença significativa entre os grupos 1-3 e 2-3. Apesar de tratamentos distintos, os grupos 1 e 2 apresentaram resultados estatisticamente semelhantes. O grupo 2 simula o tratamento SIE, enquanto o tratamento 1 seria um tratamento SIE no qual o vidro não foi totalmente removido, resultando em uma superfície atacada com resquícios vítreos. A presença do vidro poderia otimizar ou piorar os resultados, o que não ocorreu. O grupo 1 do presente estudo apresentou resultado de tenacidade à fratura próximo ao grupo que recebeu jateamento no estudo de PAES, 2017**.** No referido estudo o K_{IC} médio resultante do teste de tenacidade à fratura foi de 1,42 (MPa.$\sqrt{m}$). PAES 2017 realizou teste de tenacidade à fratura com o mesmo CP e parâmetros de célula de carga e velocidade de ensaio que o presente estudo, tornando os resultados comparáveis.

O ácido tem a capacidade de alterar a superfície vítrea, tornando-a irregular e criando nanoretenções. Essas nanorretenções são responsáveis por promover uma adesão física entre cimento e vidro. Além da adesão mecânica, o recobrimento geralmente é associado à aplicação de um agente de união (NTALA 2010, VALENTINO 2012, MORADABADI 2014, DRUCK 2014, VANDERLEI 2014, SANLI 2015), responsável por uma adesão química. Ao atacar o vidro com ácido fluorídrico, é adquirida uma superfície retentiva, capaz de otimizar essa adesão e torna-la mais independente do fator químico. No presente estudo foi investigada a influência de resquício vítreo proveniente de tratamento SIE, no qual não há aplicação de agente de união. VALENTINO 2012 aplicou agente de união em superfícies com filme vítreo pré fabricado (Cercon Ceram Glaze) atacado e comparou a qualidade adesiva desse grupo com um grupo onde não houve aplicação de agente de união (silano). Não houve diferença significativa entre os dois grupos. O autor atribuiu a isso o fato da camada vítrea ser muito fina (apesar de não quantificada, pois o vidro foi aplicado de forma manual com pincel) e, após o ataque ácido, haver uma diminuição da área superficial que realizaria ligações químicas com o silano. A qualidade adesiva similar à do tratamento de jateamento com óxido de alumínio alcançada no grupo 1 é associada portanto à camada de vidro residual, passível de realizar adesão mecânica com o cimento resinoso e a uma alteração na topografia da Y-TZP exposta ao ácido fluorídrico durante a remoção vítrea. As alterações na superfície do grupo 1 são associadas à amostra B2 da Seção 5 “Efeito de ácido fluorídrico 10% em volume em recobrimento com vidro de baixa temperatura de fusão”, na qual a amostra foi recoberta com vidro e atacada por 30 minutos.

O grupo 2 no qual o vidro foi completamente removido com ácido fluorídrico 10% por 45 minutos obteve resultado de tenacidade à fratura semelhante ao grupo 1 do presente estudo e do jateamento com Al_2O_3 de PAES 2017. Pode-se atribuir a qualidade adesiva à topografia heterogênea oriunda do ataque ácido à medida que o vidro foi removido. As alterações na superfície do grupo 2 podem ser associadas à amostra B3 da Seção 5. Sem os estudos anteriores concluiríamos que o tratamento SIE é eficaz sem ser capaz de associar o motivo ao recobrimento vítreo ou ao ataque ácido. O fato dos resultados de qualidade adesiva do grupo 2 ser próximo ao tratamento utilizado atualmente na rotina odontológica demonstra que a criação de rugosidade na escala de micrometros, no caso do bombardeamento de partículas de alumina, pode ser substituído por tratamentos que geram uma rugosidade a nível nanométrico. A escala a nível nanométrico e a frequência das reentrâncias após o ataque com ácido fluorídrico 10% são favoráveis

a um ancoramento mecânico do cimento na superfície cerâmica. É importante realçar que, apesar de otimizar a união na interface, o jateamento com alumina gera perda de material, transformação de fase e indução à fratura, o que leva à necessidade de um tratamento alternativo.

O grupo 3 apresentou K_{IC} superior estatisticamente aos grupos 1 e 2. ANAND comparou a infiltração seletiva por vidro com a infiltração e ataque ácido adicional, como foi realizado no grupo 3 do presente estudo. Em seu estudo o ácido foi 9,6% em gel, sendo o ataque para remoção de vidro de 15 minutos e o ataque adicional de 60 segundos. Apesar de o último grupo apresentar um maior valor médio aos testes de microtração, a diferença entre eles não foi estatisticamente significativa, provavelmente pelo fato do tempo de ataque extra ser de apenas 60 segundos com ácido a 9,5%. No presente trabalho, os grupos 2 e 3 apresentaram uma diferença de 15 minutos de ataque ácido entre eles, resultando em valores estatisticamente maiores no grupo atacado por mais tempo, demonstrando que uma superexposição ao ácido é favorável à qualidade adesiva. Na Seção 5 “Efeito do Ácido Fluorídrico na Topografia Superficial de Y-TZP” foi visto que a partir de 30 minutos o ataque de HF ocorre em regiões tanto inter quanto transgranular, gerando uma maior rugosidade em menor tempo, motivo da diferença estatisticamente significante de valores de K_{IC} entre os grupos. O grupo 3 apresentou K_{IC} superior ao grupo jateado do estudo de PAES 2017, demonstrando que, de acordo com o tempo de exposição, o ataque ácido é capaz de obter resultados de qualidade adesiva superior ao método atualmente empregado.

Estudos anteriores que associaram a topografia final da superfície e resultados de ensaio mecânico ao tratamento SIE não investigaram o efeito das etapas do processo, realizando uma deposição não controlada de vidro e removendo-o com ácido fluorídrico, sem garantir que houvesse penetração de vidro nem que o ácido não atacasse a superfície Y-TZP durante a remoção vítrea. A presença de resquícios vítreos não alterou a qualidade adesiva quando comparado com o tempo de ataque que leva à remoção complete do filme, entretanto uma exposição da superfície Y-TZP ao ácido fluorídrico 15 minutos após a remoção vítrea levou a um aumento na qualidade adesiva. Com base nos resultados podemos concluir que o ácido é o agente modificador da superfície.

Uma forma de diminuir o tempo de ataque é aumentando a concentração do mesmo. Um tempo reduzido de ataque ácido pode apresentar alterações superficiais quando associado à temperaturas de aproximadamente 100ºC (SRIAMPORN 2014, CASUCCI 2011). Tendo em vista a temperatura de sinterização da Y-TZP (1450ºC), um tratamento que envolva temperatura

aproximada de 100ºC não irá interferir negativamente na estrutura do material. Uma diminuição de tempo do material exposto à meio aquoso ainda poderia evitar uma transformação cristalina T-M, como foi observado no tempo de 45 minutos de ataque na Seção 4.3.2.

7.3.3 Fractografia

A distribuição das falhas de cada corpo de prova corrobora com os resultados de tenacidade à fratura (Tabela 20, Figura 42). Não foi relatado falha do tipo I, indicativa de uma qualidade adesiva insatisfatória, geralmente encontrada em grupos controle (VANDERLEI 2014, SANLI 2015, MORADABADI 2014). Também não houve ocorrência de falhas do tipo III, que seria falha coesiva. A presença de falhas predominantemente mistas é documentado em testes mecânicos com Y-TZP, no qual ocorre tanto fratura adesiva quanto fratura coesiva em um mesmo corpo de prova (LIU 2015, QUEIROZ 2011, VANDERLEI 2014, MENANI 2014, SANLI 2015).

CP	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
1	4	4	2
2	4	2	4
3	2	4	4
4	4	4	4
5	4	2	4
6	2	4	4
7	4	4	4
8	4	2	4
9	2	4	2
10	2	4	4
Modo 4	60%	70%	80%
Modo 2	40%	30%	20%

Tabela 20. Modos de fratura de cada corpo de prova após ensaio de tenacidade à fratura

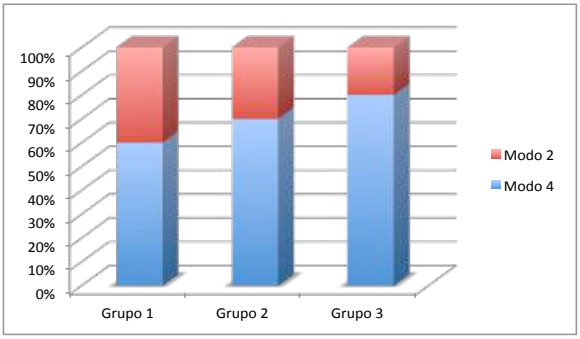


Fig. 44 Gráfico de incidência de tipos de fratura modo 2 ou 4 de cada grupo

As falhas durante o ensaio de tenacidade à fratura refletem a qualidade adesiva da interface Y-TZP e cimento resinoso. Apesar de ambas serem consideradas fraturas mistas, é essencial diferenciar as falhas de modo 2 e modo 4. Dentre elas existe uma parcela maior de falha adesiva na de modo 2, na qual a fratura se inicia na interface entre cimento e Y-TZP, ocorrendo pequenas áreas de fratura coesiva no cimento e voltando novamente a falhar na interface de união. A falha de modo 4 se inicia na interface adesiva, porém caminha para coesiva no cimento e assim permanece até a separação completa do corpo de prova. Comparado com fraturas de modo 4, valores mais baixos de tenacidade à fratura estão relacionados com a maior ocorrências de fratura modo 2. A Tabela 21 mostra que os resultados estão de acordo com tal afirmativa.

Grupo	1	2	3
K_{IC} (média)	1,22	1,53	2,53
K_{IC} (sd)	0,26	0,26	0,53
Fratura Modo 4	60%	70%	80%
Fratura Modo 2	40%	30%	20%

Tabela 21. Tipos de fratura relacionado com K_{IC} de cada grupo

A Figura 45 ilustra uma fratura modo 2. A área circunscrita em amarelo diz respeito à região onde houve falha coesiva no cimento, visto que as duas faces do corpo de prova apresentam cimento e em nenhuma região ele descolou da superfície cerâmica. Todo o restante do corpo de prova sofreu fratura adesiva, ora na face A, ora na face B, com maior ocorrência na face B. A porção destacada em roxo é recobrimento vítreo. Ocorreu fratura coesiva no recobrimento, sendo observado vidro nas duas faces, com uma maior quantidade de vidro aderida à superfície cerâmica.

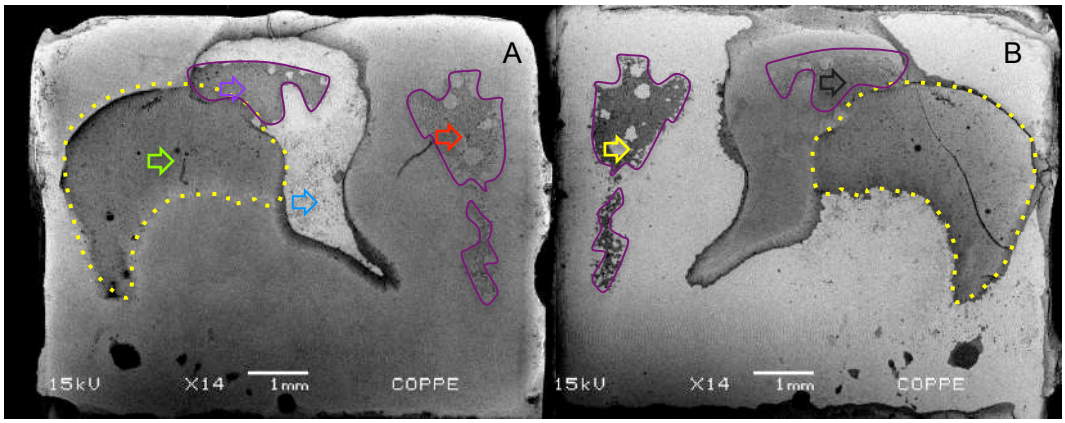


Fig. 45 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons retroespalhados: Fratura modo 2

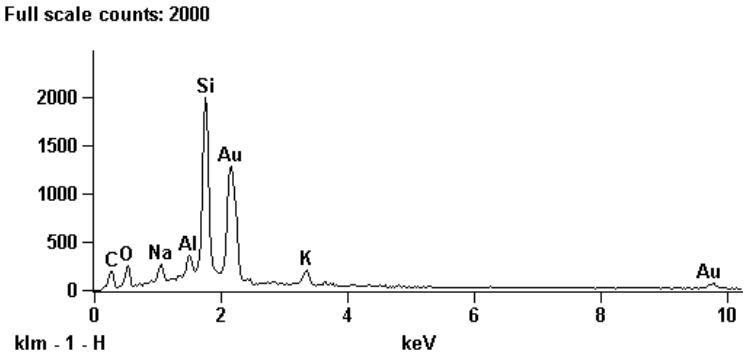


Fig. 46 Espectro com picos de Si, Na, K característicos do vidro, comprovando a presença de vidro na região

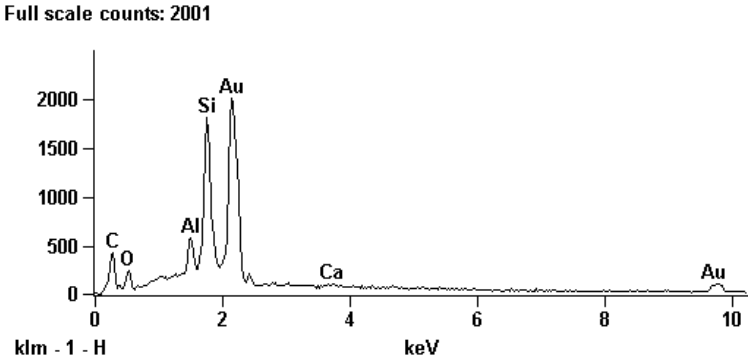


Fig. 47 Espectro com picos de Si e Ca característicos de cimento, e alto pico de silício indicando a presença de cimento e resquícios vítreos na região

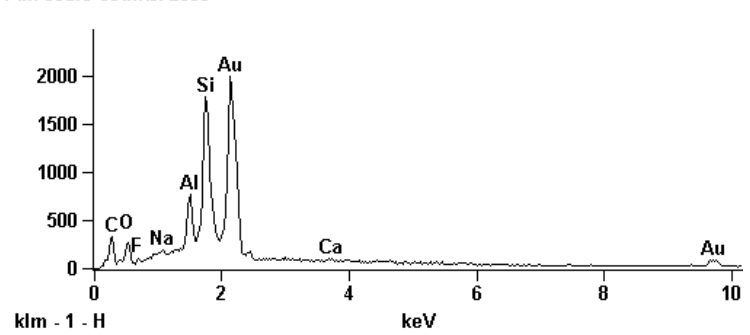


Fig. 48 EDS com picos de Si e Na, característicos de vidro e Si, Ca, C e O, presentes em cimento, comprovando a presença de cimento e resquícios vítreos na região

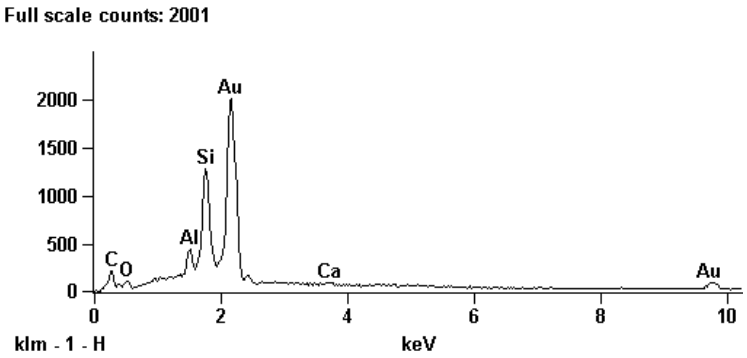


Fig. 49 Espectro com pequeno pico de Si, Ca, C e O, comprovando a presença de cimento e ausência de vidro na região

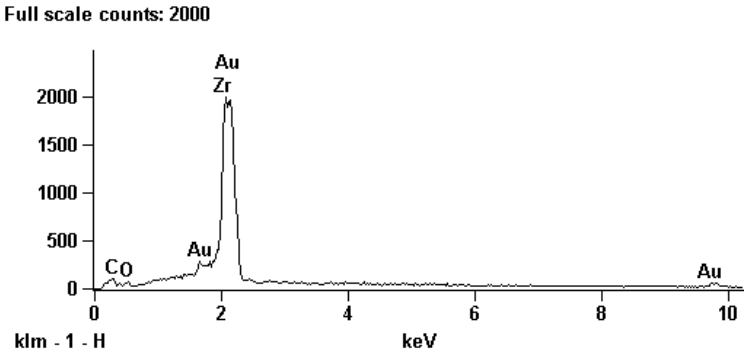


Fig. 50 Espectro com pico de Zr, comprovando a presença apenas de Y-TZP na região

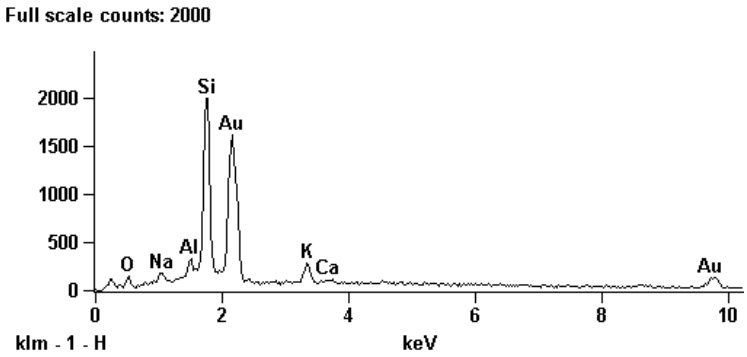


Fig. 51 Espectro com picos de Si, Na, K característicos do vidro e Ca presente em cimento, comprovando a presença de vidro e resquícios de cimento na região

A fratura de modo 4 (Figura 52) apresenta um início de fratura adesiva, na qual pode-se observar total delaminação da camada de cimento da superfície Y-TZP. Na porção abaixo da linha azul da face A observa-se a superfície cerâmica livre de cimento e na face B o cimento. A partir da linha azul a fratura ocorreu de forma coesiva no cimento, podendo-se observar presença de material resinoso nas duas faces, indicando que a qualidade adesiva da interface foi superior à resistência do cimento.

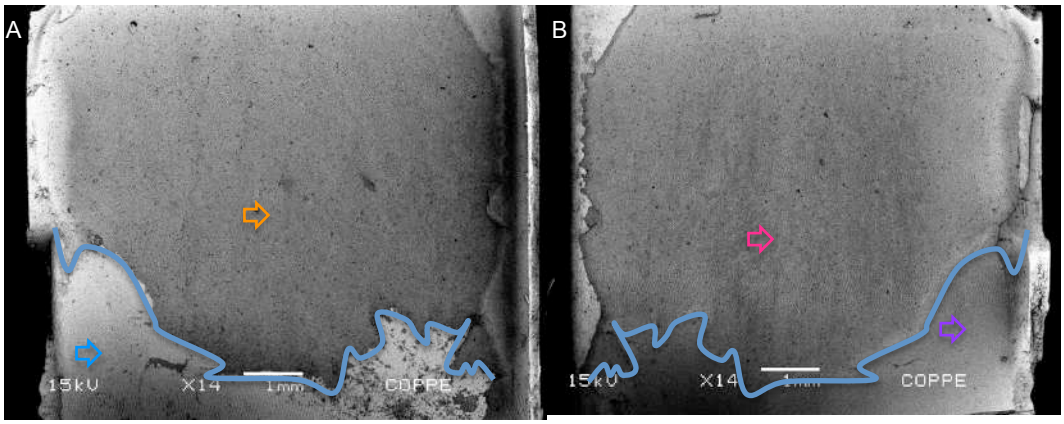


Fig. 52 Eletromicrografia (MEV) obtida utilizando detector de elétrons retroespalhados: Fratura modo 4

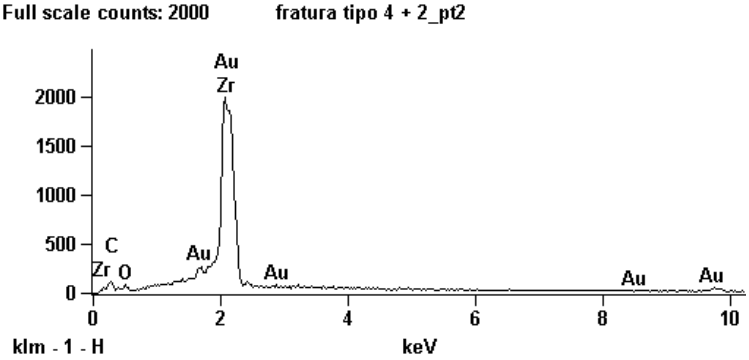


Fig. 53 Espectro com pico de Zr, comprovando a presença apenas de Y-TZP na região

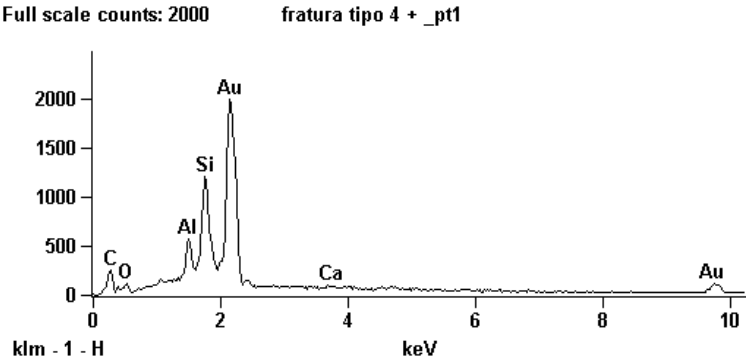


Fig. 54 Espectro com pequeno pico de Si, Ca, C e O, comprovando a presença de cimento e ausência de vidro na região

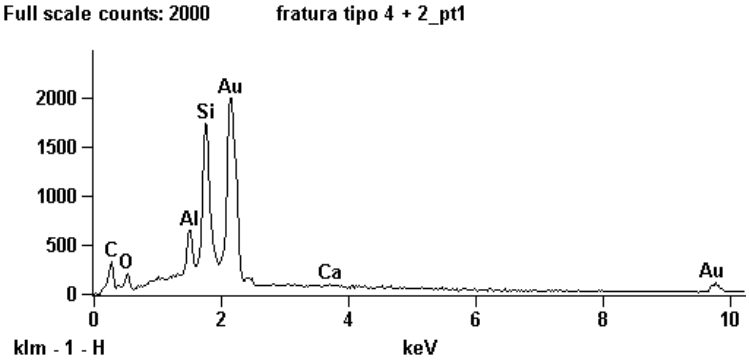


Fig. 55 Espectro com pequeno pico de Si, Ca, C e O, comprovando a presença de cimento e ausência de vidro na região

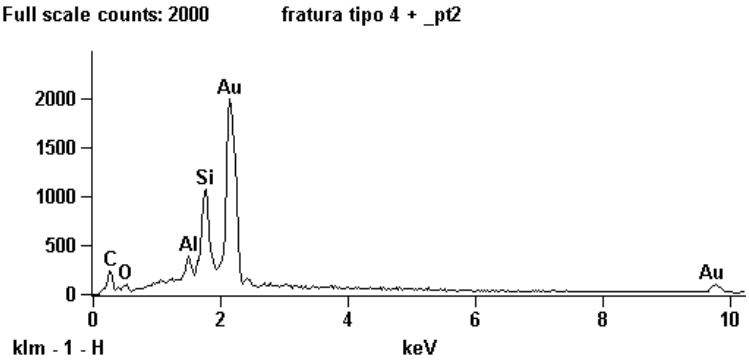


Fig. 56 Espectro com pequeno pico de Si, Ca, C e O, comprovando a presença de cimento e ausência de vidro na região

Estudando deposição vítrea, DRUCK 2014 encontrou uma incidência majoritariamente de falhas adesivas entre a Y-TZP e o cimento. Todavia, não foi especificado se o vidro descolou junto com a cerâmica ou o cimento. Outros estudos (QUEIROZ 2011, SANLI 2015, NTALA 2010) observaram uma maior porcentagem de fratura coesiva em recobrimento vítreo, embora em algumas regiões a união entre cimento e vidro foi forte o suficiente para delaminar o recobrimento vítreo da superfície cerâmica (NTALA 2010). O predomínio de falhas no vidro é esperado devido às propriedades mecânicas do material. A chance de ocorrer falha coesiva no mesmo durante os ensaios mecânicos é proporcional à espessura do filme (DRUCK 2014). As falhas coesivas do grupo no qual havia resquícios vítreos (grupo 1) ocorreram em sua maior parte em cimento, provavelmente devido à delgada espessura de vidro remanescente comparada à espessura final de cimento no presente estudo. 60% das falhas do grupo 1 apresentaram falhas coesivas no cimento, indicando que a resistência de união na interface entre filme vítreo e Y-TZP e filme vítreo e cimento foi superior à resistência coesiva do cimento. TADDEO 2013 teve 100% de falhas coesivas na resina composta ou no cimento utilizado para unir a resina ao cimento no grupo recoberto com filme vítreo, demonstrando que o vidro não é necessariamente o elo mais fraco da interface. Já SANLI 2015 observou uma maior incidência de falha coesiva no recobrimento vítreo no grupo no qual o vidro foi atacado com ácido fluorídrico, enquanto no grupo não atacado as falhas foram coesivas distribuídas tanto no cimento quanto no vidro. Segundo o autor, o enfraquecimento do filme vítreo e consequente maior ocorrência de fratura coesiva no vidro foi atribuído pela morfologia obtida após ataque ácido. O ácido cria defeitos no vidro, responsáveis por melhorar a adesão ao cimento, todavia esses mesmo defeitos pioram as propriedades mecânicas do filme, tornando-o mais frágil à fratura.

Os grupos 2 e 3 não apresentavam resquícios vítreos, portanto a fratura só

poderia ocorrer de forma coesiva no cimento ou adesiva entre cimento e Y-TZP. A menor ocorrência de fraturas tipo 2 está de acordo com os maiores valores de K_{IC} do grupo 3. MENANI 2014 e PAES 2017 relataram falhas mistas majoritariamente coesivas no cimento após tratamento com ataque ácido, enquanto espécimes jateados obtiveram uma maior incidência de falha de modo 2. Podemos atribuir à isso uma melhor interação entre a superfície atacada e o cimento resinoso em uma superfície de rugosidade nanométrica em comparação a uma interface com união menos eficaz no caso do jateamento. A nanorugosidade obtida após o tratamento com ácido fluorídrico contribui para o ancoramento do cimento na topografia final, com isso, uma vez iniciada a trinca na interface, a mesma desvia e se propaga de forma coesiva resultando em falhas modo 4.

7.4 Conclusão

Para uma superfície recoberta com vidro, quanto maior o tempo de exposição ao ácido fluorídrico, maiores os resultados de qualidade adesiva. Os resultados de tenacidade à fratura demonstraram que a escala da topografia final e a frequência das reentrâncias são mais relevantes do que o valor de rugosidade média, visto que o ataque ácido, que gera uma rugosidade em escala nanométrica, resultou em K_{IC} semelhante ou superior ao jateamento com alumina, tratamento capaz de criar rugosidade a nível micrométrico. Pode-se concluir que a rugosidade em escala nanômétrica é favorável para a penetração de cimento resinoso, possibilitando um embricamento mecânico. Tal afirmativa vai de acordo com a predominância de falhas coesivas modo 2 nos grupos atacados com HF do presente estudo e modo 4 no grupo jateado com alumina presente na literatura. É importante realçar que no estudo todos os grupos estavam inicialmente recobertos com filme vítreo, portanto espera-se que a os resultados de qualidade adesiva da interface após o ataque com HF pelos tempos de 30, 45 ou 60 minutos sem recobrimento sejam ainda melhores.

8 Conclusão final

Analisando individualmente as etapas do tratamento SIE podemos concluir que o agente modificador da superfície é o ácido fluorídrico. O ácido fluorídrico age inicialmente dissolvendo átomos em regiões intergranulares, passando para um padrão de dissolução inter e transgranular com o tempo. Os tempos elevados de até 45 minutos de ataque utilizados no presente estudo podem ser reduzidos modificando tanto a concentração do ácido quanto a temperatura de ataque,

tornando o tratamento mais prático para a rotina clínica odontológica e reduzindo a probabilidade de transformação de fase tetragonal para monoclínica.

O vidro não é capaz de penetrar em regiões de contorno, agindo apenas protegendo a superfície Y-TZP de ataque ácido. Quanto maior o tempo de exposição após a remoção vítrea, maiores as alterações topográficas de rugosidade e área final e consequentemente melhores os resultados obtidos de qualidade adesiva. Para um tratamento envolvendo a presença de filme vítreo a espessura de vidro depositado deve ser controlada para que não haja desadaptação marginal, impossibilitando o trabalho protético de ser cimentado ou aumentando as chances de infiltração e insucesso do trabalho. A presença de recobrimento vítreo traria então a necessidade de uma etapa laboratorial, aumentando em custo, tempo e variáveis um tratamento que, como visto, pode ser realizado em uma única etapa de ataque com ácido fluorídrico pelo cirurgião dentista, trazendo resultados superiores de qualidade adesiva. Não há motivação, portanto, para que seja realizado recobrimento vítreo.

9 Trabalhos futuros

1. Alterar parâmetros durante ataque ácido a fim de diminuir tempo de ataque;
2. Determinar se há mudança no comportamento de tenacidade à fratura da união com envelhecimento;
3. Determinar tempo ótimo de ataque ácido para otimizar qualidade adesiva;
4. Comparar interação entre cimento e nanorugosidades e cimento e microrugosidades gerada em Y-TZP;
5. Determinar se ácido fluorídrico é capaz de alterar a composição química da superfície Y-TZP e a relevância dessa mudança para a interface adesiva

10 Seção experimental

10.1 Microscopia de força atômica

Todas as análises por microscopia de força atômica (Seção 4.2.2., Seção 5.3.2. e Seção 6.3.1. foram realizadas no microscópio de força atômica JPK, modelo Nano Wizard 1 com sonda de Si_3N_4 POINTPROBE NCSTR-10 (NanoWorld, Neuchatel, Switzerland), ponta com raio de curvatura ≤ 8nm em modo de não contato e frequência de vibração da haste de 40 Hz. Foram obtidas imagens de 10 μm X 10 μm.

10.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens da Figura 19 da Seção 5.3.1 e da Seção 7.3.3 foram obtidas utilizando o MEV Vega 2LMU, Tescan com EDS acoplado. As imagens das Figuras 20-24 foram obtidas utilizando o MEV JSM 6460LV, JEOL, com EDS acoplado. O microscópio Versa 3D Dual Beam, FEI foi utilizado na Seção 5.3.1, Figuras 25-28. Na Seção 6.3.2. foi utilizado O Focused Ion Bean acoplado ao microscópio Versa 3D Dual Beam, FEI.

10.3 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises por microscopia de transmissão foram realizadas no equipamento Titan G2 80-200 operado a 80kv, FEI com ChemiSTEM acoplado. O detector ChemiSTEM foi utilizado para a analise de EDX da lamela na Seção 6.3.3.

10.4 Difração de raio-x

Na Seção “4.3.2.” foi utilizado o difratômetro de Raios X (DRX) Shimadzu modelo XED 6000, com radiação CuKα monocromática, (λ = 0.154 nm). Os parâmetros de varredura foram de 20° até 70°, com passo de 0.02° e duração de 1,5 s por passo.

10.5 Ensaio de tenacidade à fratura

A máquina de ensaio utilizada na Seção “7.2.3” foi a máquina universal de ensaios EMIC DL 10000. O modo empregado foi o modo tração com velocidade reduzida de 0,1 mm/min (ensaio estático) e célula de carga de 500 N. Os corpos de prova foram os compactos de tração com dimensões reduzidas, seguindo a norma ASTM E 399-90.

11 Bibliografia

ADA (AMERICAN DENTAL ASSOCIATION): Guide to Dental Materials, ed. 2, Chicago, 1964-1965, American Dental Association, p. 104

ABOUSHELIB, M. N.; KLEVERLAAN, C. J.; FEILZER, A. J. "Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials", **J Prosthet Dent** v. 98, n. 5, pp. 379-388, Nov 2007.

ABOUSHELIB, M. N. *et al.* "Microtensile bond strength and impact energy of fracture of CAD-veneered zirconia restorations", **J of Prosthodontics** v. 18, n. 3, pp. 211-216, 2009.

AKAY C, TANIS ÇM, SEN M, Effects of hot chemical etching and 10-metacryloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) monomer on the bons strength of zirconia ceramics to resin-based cements. **J of Prosthodontists** 2016, 1-5

ANAND *et al*, "Microshear bond strength evaluation of surface pretreated zirconia ceramics bonded to dentin", **European J of Dentistry** vol 9, n. 2, 2015.

ANDERSON, T.L. **Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications**. Third Edition, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.

ANUSAVICE, J. K.; PHILLIPS, W. R. **Phillips, Materiais Dentários.** 12 ed. Rio de janeiro: Elsevier, 2013.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. Bristol ; Philadelphia: IoP, 2003.

BERG J. C., "Semi-empirical strategies for predicting adhesion" In: Chaudhury M, Pocius AV; *Adhesion science and engineering*, *v. 2: Surfaces Chemistry and applications*, Amsterdam, Elsevier, 2002.

CARTER, B.; NORTON, G. **Ceramic Materials**. 1 ed. New York: Springer, 2007.

CASTRO *et al.*, "Influence of Y-TZP ceramic treatment and different resin cements on bond strength to dentin", **Dental Materials** v. 28, pp. 1191-1197, 2012.

CASUCCI *et al.*, "Influence of different surface treatments on surface zirconia

frameworks", **Journal of Dentistry** v. 37, pp. 891-897, 2009.

CASUCCI *et al.*, "Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic–resin cement microtensile bond strength", **Dental Materials** v. 27, pp. 1024-1030, 2011.

CHEVALIER, J. *et al.* "Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis". **Biomaterials,** v. 25, n. 24, pp. 5539-5545, Nov 2004.

CHEVALIER J., "What the future of zirconia as a biomaterial?", **Biomaterials** v. 27, pp. 535-543, 2006.

CHEVALIER J., GREMILLARD L., "The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends", **Journal of the American Ceramic Society** v. 92, n. 9, pp. 1901–1920, 2009.

CHIANG, Y.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering.** 1 ed. Massachusetts: Wiley, 1996.

DELLA BONA A., "Fracture toughness of ceramic-composite resin adhesive interface", Dental Materials v. 29, nº Suplement 1, p. E70-e71,2013

DEVILLE S., GUÉNIN G., CHEVALIER J., "Martensitic transformation in zirconia Part I. Nanometer scale prediction and measurement of transformation induced relief", **Acta Materialia** v. 52, pp. 5697-5707, 2004.

DEVILLE S., GUÉNIN G., CHEVALIER J., "Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia", **Biomaterials** v. 27, pp. 2186-2192, 2006.

DIAS T. M., PACHECO R. R., "Evaluation of the effect of metal primers and type of resin cement on the bond strength to zirconia", **Rev. Bras. Odontol.** v. 69, n. 01, pp. 15-20, 2012.

DRUCK C. C. *et al.*, "Adhesion to Y-TZP ceramic: Study of silica nanofilm coating on the surface of Y-TZP", **Society for Biomaterials** v. 08, pp. 01-08, 2014.

FERRARI M. *et al.*, Evaluation of a chemical etching solution for nickel–chromium–beryllium and chromium–cobalt alloys, **Journal of Prosthetic Dentistry** v. 62, pp.516–21, 1989

GARVIE H., PASCOE R. T., “Ceramic steel?”, **Nature** v. 256, pp. 703, 1975.

GHASSEMIEH E., “Evaluation of sources of uncertainties in microtensile bond strength of dental adhesive system for different specimen geometries”, **Dental Materials**, vol 24, nº 4, p. 536-547, 2008

GUAZZATO, M. *et al.* "Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics". **Dental Materials,** v. 20, n. 5, pp. 449-456, 2005.

GUESS P. C. *et al.*, “Damage and reliability of Y-tZP after cementation surface treatment”, **J Dent Res** v. 89, n. 06, pp. 592-596, 2010.

GUERRA C. M. F. *et al.*, “Early stage of odontologic ceramics”, **International Journal of Dentistry** v. 6, n. 03, pp. 90-95, 2007.

GUIMARÃES L. *et al.*, Silanização de partículas de carga de compósitos odontológicos - revisão de literatura. ***RFO UPF*** v.18, n.2, pp. 254-260, 2013.

HELMER J. D., DRISKELL T. D., Symposium on use of ceramics as surgical implants, **Research on bioceramics**. South Carolina (USA): Clemson University, 1969.

HOOSHMAND T. et al., “Interfacial fracture toughness of different resin cements bonded to a lithium disilicate glass ceramic”, **Journal of Dentistry**, vol. 40, nº 2, p. 139–145, 2012

INOKOSHI M. *et al.*, “Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia”, **Dental Materials** v. 30, pp. 669-678, 2014.

JIANG T. *et al.*, “Selective infiltrated etching to surfasse treat zircônia using a modified glass agente” **J Adhes Dent 2014** v. 16, n6, pp.553-558, 2014.

KELLY J. R., DENRY I., “Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview”, **Dental Materials** v. 24, pp. 289-298, 2008.

KITAYAMA S. *et al.*, “Internal coating of zirconia restoration with silica-based ceramic improves bonding of resin cement to dental zirconia ceramic”, **Biomedical Materials and Engineering** v. 20, pp. 77-87, 2010.

KOTOUSOV A, KAHLER B, SWAIN M, “Analysis of interfacial fracture in dental restorations”, **Dental Materials**, vol. 27, nº11, p. 1094-1101, 2011

LAWSON S., Environmental *degradation* of zirconia ceramics. **J Eur Ceram Soc.** v. 15, pp. 485-502, 1995.

LEE MH, SON JS, KIM KH, KWON TY, Improved Resin-Zirconia bonding by room temperature hydrofluoric acid etching, **Materials Journal** 2015; (8) 850-866

LIU D, TSOI J, MATINLINNA JP, WONG HM, Effects of some chemical surface modifications on resin zirconia adhesion. **J. Mech Behavior of Bio Materials** 2015; vol 46 23-30

MENANI L. R. *et al.*, “Effect of surface treatment on the bond strength between ytria partially stabilized zirconia ceramics and resin cement”, **Journal of Prosthetic Dentistry** v. 112, n. 02, pp.357-364, 2014.

MORADABADI A. *et al.,* “Effects of surface treatment on bond strength between dental resin agent and zirconia ceramic”, **Materials Science and Engineering** v. 34, pp. 311-317, 2014.

NTALA P. *et al.,* “Development and testing of multi-phase glazes for adhesive bonding to zirconia substrates”, **Journal of Dentistry** v. 28, pp. 773-781, 2010.

ÖZCAN M. *et al.*, “Comparison of resin cement adhesion to Y-TZP ceramic following manufacturers' instructions of the cements only”, **Clin Oral Investig.** v. 12, n. 03, pp. 279-282, 2008.

PAES P. N. G. *Influência do tratamento de superfície na qualidade adesiva da interface de cerâmica Y-TZP com cimento resinoso*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017

PARREIRA G*,* SANTOS L. M**., Cerâmicas Odontológicas – Conceitos e técnicas inter- relação Cirurgião dentista/técnico em prótese dentária.** São Paulo: Ed. Santos; 2006.

PIASCIK J. R. *et al.*, “Development of a novel surface modification for improved bonding to zirconia”, **Dental Materials** v. 27, pp. e99-e105, 2011.

QUEIROZ J. R., *Filmes de SiO $_x$ crescidos emsubstrato de zirconia tetragonal policristalina estabilizada por ítria*, Tese de D.Sc., UNESP, São José dos Campos, SP, Brasil, 2011.

SANLI S. *et al.*, "Influence of surface treatment on the resin-bonding of zirconia**",** **Dental Materials** v. 31, pp. 657-668, 2015.

SANO H. *et al*., "Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength evaluation of a micro-tensile bond test", **Dental Materials**, vol. 10, n^o 4, p. 236–240,1994.

SANO H. *et al*., "Long-term durability of dentin bonds made with a self-etching primer, in vivo", ***J Dent Res***, vol. 78, n^o 4, p. 906–911, 1999.

SCHERRER S. S., CESAR P. F., e SWAIN M. V, "Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: A critical literature review", **Dental Materials**, vol. 26, n^o 2, p. e78–e93, 2010.

SHIN Y.-J. *et al.*, "Evaluation of the Shear Bond Strength of Resin Cement to Y-TZP Ceramic After Different Surface Treatments", **Scanning** v. 999, pp. 01-08, 2014.

SILVA E. M. *et al.*, "Stability of the bond between two resin cements and an ytria-stabilized zirconia ceramic after six months of aging in water", **Journal Prosthetic Dent** v., n. , pp. 01-08, 2014.

SILVA F. R., *"Caracterização de zircônia estabilizada por ítria para aplicações odontológicas"*, Tese D.Sc., UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

SMIELAK B., KLIMEK L., "Effect of hydrofluoric acid concentration and etching duration on select surface roughness parameters for zirconia", **Journal of Prosthetic Dent** v. 113, pp. 596-602, 2015.

SRIAMPORN T. *et al.*, "Dental zirconia can be etched by hydrofluoric acid", **Dental Materials Journal** v. 33, n. 01, pp. 79-85, 2014.

SODERHOLM K. J., "Review of the fracture toughness approach", **Dental Materials**, vol. 26, n^o 2, p. E63–E77, 2010.

SUBASI M. G., INAN O., "Influence of surface treatments and resin cement selection

on bonding to zirconia", **Lasers Med Sci** v. 29, pp. 19-27, 2014.

TADDEO F., *Caracterização de filme vítreo, sinterizado com diferentes ciclos térmicos depositados sobre substrato de Y-TZP e sua resistência de união imédiata e após termociclagem a cimentos resinoso*, Dissertação de M.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil, 2013.

TAM L. E., PILLAR R. M., "Fracture toughness of dentin/ resin-composite adhesive interfaces", **Journal of Dental Research**, vol. 72, nº 5, p. 953, 1993

VAGKOPOULOUS T. *et al.*, "Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering the Nature of an Upcoming Bioceramic", **European J Esthetic Dent** v. 4, n.02, pp. 130-151, 2009

VALENTINO T. A., "Influence of Glazed Zirconia on Dual-Cure Luting Agent Bond Strength", **Operative Dentistry** v.37, n.02, pp.181-187, 2012.

VANDERLEI A. *et al.*, "Evaluation of Resin Bond Strength to Yttria- stabilized Tetragonal Zirconia and Framework Marginal Fit: Comparison of Different Surface Conditionings", **Operative Dentistry** v. 39, n.01, pp. 50-63, 2014.

ZHANG Y. *et al., "*Damage Accumulation and Fatigue Life of Particle-Abraded Ceramics", **Int J Prosthodontics** v. 19, n. 5, pp. 442-448, 2006.u