

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-graduação em Odontologia

Allyson Henrique de Andrade Fonseca

**EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM MATERIAIS CONTENDO MDP
NA RESISTÊNCIA DE UNIÃO ENTRE CERÂMICA À BASE DE ZIRCÔNIA E
CIMENTOS RESINOSOS**

Belo Horizonte
2020

Allyson Henrique de Andrade Fonseca

**EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM MATERIAIS CONTENDO MDP
NA RESISTÊNCIA DE UNIÃO ENTRE CERÂMICA À BASE DE ZIRCÔNIA E
CIMENTOS RESINOSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Odontologia da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Odontologia, Área de Concentração: Clínicas Odontológicas, Área Temática: Prótese Dentária.

Linha de Pesquisa: Propriedades físicas, químicas e biológicas dos materiais odontológicos.

Orientador: Prof. Dr. Alberto Nogueira da Gama Antunes

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Isaias Seraidarian

Belo Horizonte

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

F678e

Fonseca, Allyson Henrique de Andrade

Efeito do tratamento de superfície com materiais contendo MDP na resistência de união entre cerâmica à base de zircônia e cimentos resinosos / Allyson Henrique de Andrade Fonseca. Belo Horizonte, 2020.

59 f. : il.

Orientador: Alberto Nogueira da Gama Antunes

Coorientador: Paulo Isaías Seraidarian

Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Odontologia

1. Resinas dentárias. 2. Cimentos dentários. 3. Óxido de zircônio. 4. Restauração (Odontologia). 5. Resistência ao cisalhamento. 6. Materiais dentários. I. Antunes, Alberto Nogueira da Gama. II. Seraidarian, Paulo Isaías. III. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Odontologia. IV. Título.

CDU: 616.314-08

Allyson Henrique de Andrade Fonseca

**EFEITO DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM MATERIAIS CONTENDO MDP
NA RESISTÊNCIA DE UNIÃO ENTRE CERÂMICA À BASE DE ZIRCÔNIA E
CIMENTOS RESINOSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Odontologia da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Odontologia. Área de Concentração: Clínicas Odontológicas – Área Temática: Prótese Dentária.

COMPOSIÇÃO DA BANCA EXAMINADORA:

- 1- Prof. Dr. Ricardo Rodrigues Vaz – UFMG
- 2- Prof. Dr. Luís Henrique Andrade Maia – PUC Minas
- 3- Prof. Dr. Alberto Nogueira da Gama Antunes – PUC Minas

DATA DA APRESENTAÇÃO E DEFESA: 20 de fevereiro de 2020

A dissertação, nesta identificada, foi aprovada pela Banca Examinadora

Prof. Dr. Alberto Nogueira da Gama Antunes
Orientador

Prof. Dr. Rodrigo Villamarim Soares
**Coordenador do Programa de Pós-graduação em
Odontologia**

*Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos.
Tudo que eu faço na vida é por vocês e para vocês!!!*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador o Professor Alberto Nogueira da Gama Antunes, por toda disponibilidade e empenho.

A Jessica Cristina, por infinita ajuda e amizade.

Aos alunos de iniciação científica Gustavo Nacif e Thales Diniz por toda ajuda; vocês foram fundamentais para a execução do trabalho.

À Silvania que gerencia a Secretaria do Mestrado com tanta excelência e carinho.

Aos novos amigos que fiz no mestrado por tanta cooperatividade. Em especial ao Thales, a Fernanda e a Larissa, amigos que levarei para a vida.

Aos meus alunos por todo incentivo.

E aos meus pacientes pela paciência com a minha agenda corrida.

RESUMO

As cerâmicas a base de zircônia apresentam ótimas propriedades mecânicas, além de biocompatibilidade, o que as tornam uma alternativa viável na substituição das ligas metálicas nas restaurações indiretas. Entretanto, não há um protocolo consolidado para cimentação das restaurações produzidas com este material. Logo, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito do tratamento de superfície das cerâmicas a base de zircônia com compostos, que possuem 10-Metacriloxidecil dihidrogênio fosfatado (MDP) em sua formulação, na cimentação adesiva. Foram confeccionados 300 fragmentos de zircônia (Prettau Anterior, Zirkonzahn, Lietchenstein) e 300 cilindros de resina composta Z350 (3M ESPE, EUA). Que foram aleatoriamente distribuídos em 10 grupos. Os cimento selecionados foram U200 e RelyX Ultimate (3M ESPE, EUA), e os compostos para o tratamento de superfície foram o adesivo Single Bond Universal (3M ESPE, EUA) e Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPÃO). Nos grupos onde o tratamento de superfície foi realizado, o composto selecionado foi aplicado de forma ativa por 10 ou 30 segundos; com evaporação do solvente por 10 ou 30 segundos e, por fim, a fotopolimerização por 40 segundos utilizando o fotopolimerizador Radii Plus+ (SDI, AUSTRALIA); além dos grupos controle onde a cimentação foi realizada sem tratamento prévio da superfície. O teste mecânico utilizado foi o de resistência ao cisalhamento, utilizando a máquina de ensaios universais Emic 500 (Emic, Brasil). Observou-se uma maior resistência a fratura nos grupos em que o cimento U200 foi utilizado com o tratamento prévio da superfície realizado com single bond universal volatizado por 30 segundos.

Palavras-chave: Zircônia. Cimentação adesiva. Tratamento de superfície. MDP.

ABSTRACT

Zirconia-based ceramics have excellent mechanical properties, in addition to biocompatibility, which make them a viable alternative in the replacement of metal alloys in indirect restorations. However, there is no consolidated protocol for cementing the restorations produced with this material. Therefore, the objective of this work is to study the effect of the surface treatment of zirconia-based ceramics with compounds, which have 10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) in their formulation, on adhesive cementation. 300 fragments of zirconia (Prettau Anterior, Zirkonzahn, Liechtenstein) and 300 cylinders of composite resin Z350 (3M ESPE, USA) were made. They were randomly divided into 10 groups. The selected cements were U200 and RelyX Ultimate (3M ESPE, USA), and the compounds for the surface treatment were the Single Bond Universal adhesive (3M ESPE, USA) and Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPAN). In the groups where the surface treatment was carried out, the selected compound was applied actively for 10 or 30 seconds; with solvent evaporation for 10 or 30 seconds and, finally, photo-polymerization for 40 seconds, using the Radies Plus + (SDI, AUSTRALIA) curing unit; in addition to the control groups where cementation was performed without previous surface treatment. The mechanical test used was the shear strength test, using the universal testing machine Emic 500 (Emic, Brazil). Higher bond strength was observed in the groups in which the U200 cement was used with the previous surface treatment carried out with a volatile universal single bond for 30 seconds.

Keywords: Zirconia. Adhesive cementation. Surface treatment. MDP.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
μm	Micrometro
10-MDP	10-Metacriloxidecil dihidrogênio fosfatado
AL ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
CeO ₂	Cerium
Er: YAG	Erbium-doped yttrium aluminium garnet laser
H	Horas
mJ	Microjoule
mm	Milímetro
Mpa	Mega Pascal
mW/cm ²	Miliwatts por Centímetro Quadrado
N	Newtons
N	Número de amostras por grupo
PSZ	Zircônia Tetragonal Metaestática Parcialmente Estabilizada
Y ₂ O ₃	Yttrium
Y-TZP	Zircônia Policristalina Tetragonal Estabilizada por Ítrio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fragmento de Zircônia embutido em resina acrílica em uma junta de PVC.	29
Figura 2: Confeção dos cilindros de resina composta.	30

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Materiais utilizados - marcas comerciais, lote e composição	30
Quadro 2: Distribuição dos corpos de prova para a realização do teste	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS.....	27
2.1 Objetivo geral	27
2.2 Objetivos específicos.....	27
3 MATERIAL E MÉTODOS	29
4 ARTIGO CIENTÍFICO	33
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

A substituição de elementos dentais ou de parte de sua estrutura perdida precocemente, sempre foi alvo de interesse e estudo na odontologia, uma vez que, essa perda não gera apenas problemas funcionais, mas também falha estética e repercussões psicológicas. No processo de reabilitação, o material de escolha deve apresentar propriedades mecânicas favoráveis, bem como, biocompatibilidade, para o reestabelecimento da forma, função e estética de maneira efetiva.

Neste contexto, as próteses fixas metalocerâmicas foram consideradas por muitos anos o “padrão ouro” na reabilitação. Entretanto, com o aumento da exigência estética, e por menor sacrifício de estruturas sadias, através de preparos mais conservadores, novos materiais e técnicas têm ganhado espaço no processo de reabilitação. Com isso, as restaurações totalmente cerâmicas são empregadas com maior frequência na prática odontológica, por apresentarem uma série de características extremamente desejáveis, como biocompatibilidade, alta resistência à compressão e abrasão, radiopacidade, estabilidade de cor, baixa condutibilidade térmica, baixo acúmulo de placa bacteriana e estabilidade estética (BLATZ; SADAN; KERN, 2003). Este aumento da demanda de restaurações estéticas de cerâmica pura, tem levado ao estudo e desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas otimizadas, como as cerâmicas à base de alumina e zircônia (PICCONE; MACCAURO, 1999).

Dentre as cerâmicas utilizadas para infraestrutura de próteses livres de metal, dá-se destaque às cerâmicas à base de zircônia. Trata-se de um material cerâmico de alta performance e grande destaque graças a propriedades como: altos valores de resistência; tenacidade de fratura e dureza; resistência ao desgaste e bom comportamento à fricção; isolamento elétrico; baixa condutividade térmica; resistência à corrosão frente à maioria dos ácidos e alcaloides; módulo de elasticidade semelhante ao do aço; e coeficiente de expansão térmica semelhante ao ferro. Além disso, o tamanho pequeno dos cristais possibilita um excelente acabamento de superfície (DELLA BONA, 2009).

Entretanto, a performance clínica e o sucesso das restaurações cerâmicas ao longo do tempo não estão relacionados apenas às propriedades mecânicas melhoradas, mas também ao seu processo de cimentação (CAVALCANTI *et al.*, 2009; THOMPSON; REKOW, 2004). O processo de cimentação da zircônia,

cerâmica de alto conteúdo cristalino, não possui a previsibilidade da cimentação de cerâmicas à base de sílica. Estas últimas têm, como tratamento de superfície, condicionamento com ácidos e aplicação de agente bifuncional de união - o silano. Esse procedimento promove na cerâmica não só a rugosidade de superfície necessária para a retenção micromecânica e a adequada limpeza superficial, como provê também, através do silano, a base de seu processo de união química aos cimentos resinosos. A zircônia não é sensível ao tratamento com ácidos e necessita de métodos diferentes para tratar sua superfície, de forma que ela se torne favorável para a união adesiva (DELLA BONA, 2009; MATINLINNA *et al.*, 2006).

A cimentação das restaurações produzidas com cerâmicas a base de zircônia com cimentos tradicionais como fosfato de zinco e ionoméricos, pode resultar em um comportamento clínico satisfatório. Porém, o uso dos materiais resinosos possui vantagens em relação aos cimentos a base de água, pois apresentam relativa baixa solubilidade ao meio úmido e estética superior. Entretanto, para que se obtenha união efetiva com as cerâmicas, o tratamento da superfície das restaurações é considerado como etapa clínica crucial (DELLA BONA *et al.*, 2009; OYAGUE *et al.*, 2009a).

O entendimento da diferença estrutural entre os tipos de cerâmicas, bem como, das diferentes necessidades nos processos de cimentação, é essencial para o sucesso clínico. A técnica de cimentação das cerâmicas a base de sílica é confiável, entretanto, as cerâmicas de alto conteúdo cristalino como a cerâmica a base de zircônia, possuem a fase vítrea muito reduzida ou até mesmo eliminada, o que modifica consideravelmente as características de união aos cimentos resinosos. Considerando que o condicionamento com ácido fluorídrico dissolve a fase vítrea da cerâmica, quando esta fase é reduzida nenhum tipo de ácido produz retenção micromecânica suficiente para o procedimento de união (DÉRAND; DÉRAND, 2000).

O tratamento da superfície do material restaurador tem dois objetivos fundamentais que podem ocorrer isoladas ou simultaneamente: criar microrretenções superficiais que serão infiltradas pelo cimento resinoso, proporcionando uma retenção micromecânica, e aumentar a reatividade química da superfície com os produtos a serem aplicados para adesão química (BLATZ; SADAN; KERN, 2003).

Destaca-se ainda que é importante e fundamental que o tratamento de superfície escolhido seja coerente com o sistema cerâmico utilizado, pois deve

ocorrer uma concordância entre a composição/microestrutura do material restaurador e a técnica de tratamento de superfície (BLATZ; SADAN; KERN, 2003).

Diversos métodos de tratamento de superfície foram propostos na literatura ao longo do tempo, bem como, vários estudos foram realizados a fim de avaliar a resistência de união dos cimentos resinosos às infraestruturas à base de zircônia, principalmente avaliando os diferentes tratamentos de superfície mecânicos e químicos propostos.

O jateamento com partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) é um dos métodos mais descritos (ZHANG *et al.*, 2014). E existem na literatura estudos que comprovam a capacidade deste tipo de jateamento em aumentar a retenção entre a zircônia e o cimento resinoso, como os propostos por Moradabadia *et al.* (2014) e Rodriguez *et al.* (2013). Isso é explicado pelo fato do jateamento promover microretenções e o aumento da área e energia de superfície. Além disso, aumenta a rugosidade da superfície possibilitando melhor embricamento mecânico do cimento resinoso, essa retenção é essencial para estabelecer elevadas forças de união, evitando falhas adesivas (ABOUSHELIB, 2012). No entanto, o jateamento induz o surgimento de microtrincas na cerâmica, o que diminui o seu desempenho a longo prazo (MENANI *et al.*, 2014).

O estudo realizado por Moradabadia *et al.* (2014) comparou a eficiência do jateamento com partículas de 50 μm de óxido de alumina e condicionamento ácido em diversas concentrações. O resultado demonstrou que o mecanismo de microretenção foi mais efetivo que o mecanismo químico, devido aos melhores resultados do grupo submetido ao jateamento.

A silicatização, jateamento da superfície com partículas de óxido de alumina modificadas por sílica, também é amplamente descrita na literatura. Onde partículas de óxido de alumínio modificadas por sílica são jateadas sobre a superfície da cerâmica e com o impacto das partículas ocorre a incorporação da sílica à superfície. Este processo não apenas cria irregularidades superficiais, favorecendo as retenções micromecânicas, como também recobre a superfície da cerâmica por sílica, o que permite o processo de silanização (SHIN *et al.*, 2014). Contudo, tem sido demonstrado que a incorporação de sílica à superfície da cerâmica é excessivamente baixa para uma silanização eficaz e que há uma significativa redução da força de união, após o envelhecimento artificial, uma vez que a ligação

siloxana é sensível à degradação hidrolítica, afetando assim a estabilidade dessa ligação (SCIASCI *et al.*, 2015).

No estudo de Castro *et al.* (2012), o grupo tratado com partículas de 30 µm de alumina modificada por sílica, apresentou força de adesão superior ao grupo tratado com jateamento de partículas de 45 µm de alumina. A superioridade da silicatização também é relatada nos estudos de Shin *et al.* (2014) e Rodriguez *et al.* (2013).

Entretanto, a hipótese de que este tratamento de superfície, também afeta sua longevidade é descrita e aceita. Estudos mostram que o jateamento com óxido de alumina modificado por sílica é capaz de criar microfissuras superficiais que atuam como sítios de iniciação de fraturas, reduzindo o desempenho em longo prazo das restaurações (GUESS *et al.*, 2010; MENANI *et al.*, 2014).

A utilização da irradiação por laser para produzir rugosidade na superfície da zircônia também é proposta na literatura. Um estudo conduzido por Foxton *et al.* (2011) testaram a adesão entre zircônia e cimento resinoso após tratamento com laser Er: YAG em uma irradiação de 200 mJ. Os resultados não foram positivos, onde os espécimes tratados não demonstraram uma durabilidade de adesão. Subasi e Inan (2014) testaram a irradiação com Er: YAG 400 mJ, associada ou não com jato de óxido de alumina, e compararam o desempenho da força de adesão com a silicatização e o jateamento por óxido de alumina sem irradiação. Os resultados mostraram que não há diferença significativa entre os grupos submetidos ao tratamento com laser, sugerindo que os corpos de prova tratados com laser apresentam baixa força de adesão independente do cimento resinoso usado.

Concomitantemente a evolução dos tratamentos mecânicos, também ocorreu o desenvolvimento de novos monômeros resinosos que pudessem interagir melhor com a superfície de óxidos metálicos, como os cimentos resinosos e primers contendo MDP (10 metacriloxydecil dihidrogênio fosfato), que proporcionam um aumento na resistência de união à zircônia (KERN; WEGNER, 1998; OYAGUE *et al.*, 2009a; OYAGUE *et al.*, 2009b; WOLFART *et al.*, 2007).

Estes monômeros são moléculas bifuncionais, como os silanos, que se unem em uma extremidade aos óxidos metálicos da cerâmica e, na outra, apresentam grupamentos que copolimerizam com a matriz resinosa dos cimentos (KERN; WEGNER, 1998; OYAGUE *et al.*, 2009a; OYAGUE *et al.*, 2009b; PIASCIK *et al.*, 2009; WOLFART *et al.*, 2007).

A utilização de primers ou cimentos resinosos contendo 10-methacryloyloxydi-hidrogenofosfato de decilo (MDP) parece aumentar a resistência de união à zircônia como vem sendo sugerido pela literatura (KAIMAL; RAMDEV; SHRUTHI, 2017; OYAGUE *et al.*, 2009a; OYAGUE *et al.*, 2009b; PIASCIK *et al.*, 2009; WOLFART *et al.*, 2007). Seu uso direto sobre a superfície que se deseja tratar representa uma maneira passiva de modificar a cerâmica, sem o envolvimento de jateamento, uso de pontas abrasivas ou qualquer outra forma de tratamento mecânico que provoque irregularidades no material. O MDP é um monômero a base de fosfato ácido que tem afinidade aos óxidos metálicos. No entanto, sua utilização foi posteriormente estendida para aumentar a adesão às superfícies de cerâmica (KERN; WEGNER, 1998), uma vez que uma camada de óxido passivo cobre essa superfície e faz com que seu comportamento seja similar ao dos metais básicos.

Yoshida, Tsuo e Atsuta (2006) realizaram ensaio de cisalhamento para avaliar a resistência de união de um cimento resinoso ao óxido de zircônio puro e à zircônia policristalina tetragonal estabilizada por ítrio (Y-TZP), bem como o efeito do MDP Primer e do Zirconate Primer como tratamentos. Metade das amostras não recebeu tratamento e na outra metade foram aplicados vários primers com diferentes concentrações (monômero MDP foi adicionado ao MDP Primer em diferentes concentrações e o agente de união zirconato, foi ainda adicionado ao Zirconate Primer em concentrações variadas). Na Y-TZP também foi utilizado um primer cerâmico. Os autores observaram que a mistura do monômero MDP e o agente de união zirconato foi efetiva para união forte entre o cimento resinoso e zircônia.

Em estudo realizado por Rodriguez *et al.* (2013), o processo que resultou em melhor adesão foi o que associou a silicatização e o adesivo contendo MDP primer. Já o estudo realizado por May *et al.* (2010) foram comparados os tratamentos com ácido fosfórico e MDP primer. A aplicação de MDP primer após a silicatização se demonstrou capaz de melhorar a força de adesão, reforçando os resultados de Rodriguez *et al.* (2013) e Shin *et al.* (2014).

Sendo assim, diante das dificuldades de se conseguir uma união estável e clinicamente duradoura com a zircônia, justifica-se a execução de estudos para avaliar o efeito de materiais de tratamento contendo MDP, bem como a modificação do seu modo de uso, sobre a superfície das cerâmicas de zircônia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar o efeito de diferentes protocolos para o tratamento de superfície das cerâmicas a base de zircônia com compostos, que possuem 10-Metacriloxidecil dihidrogênio fosfatado (MDP) em sua formulação, na adesão à cimentos resinosos, por meio do ensaio de cisalhamento.

2.2 objetivos específicos

- a) avaliar a influência do tempo de volatilização do solvente antes da colocação do cimento, na resistência de união: 10 ou 30 segundos;
- b) avaliar o melhor protocolo de tratamento de superfície para os dois cimentos testados.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Foram produzidos 300 fragmentos de zircônia (Prettau Anterior, Zirkonzahn, Lietchenstein) nas seguintes dimensões: 5 mm x 5 mm x 2 mm. Cada fragmento foi sinterizado a 1450° por 120 minutos, e a 700° por 15 minutos respectivamente, e embutido em resina acrílica em um molde de junta de PVC de meia polegada (Tigre, Brasil). Após a presa da resina acrílica, a superfície deste conjunto foi polida com lixa 600 de carbetto de silício (Norton, Brasil), por 1 minuto com o intuito de regularizar a superfície.

Figura 1: Fragmento de Zircônia embutido em resina acrílica em uma junta de PVC



Fonte: Elaborado pelo autor

Para que seja possível avaliar os itens desejados, foram confeccionados também 300 cilindros de resina composta Filtek Z350 (3M ESPE, EUA), com o auxílio de elástico de afastamento interdental comumente utilizado na clínica ortodôntica, tais cilindros apresentam o diâmetro da base de 1,5 mm e altura de 1 mm. Além de 300 protetores de superfície, confeccionados com papel adesivo contacte (Stick-fix, França) perfurados no centro (diâmetro de 1,5 mm), que foram fixados na base no corpo de prova, deixando exposta área compatível com o cilindro de resina. O intuito desse procedimento foi de minimizar a interferência dos excessos de cimento ao redor do cilindro no teste, evitando seu espalhamento sobre a cerâmica.

Figura 2: Confeção dos cilindros de resina composta



Fonte: Elaborado pelo autor

Depois da etapa de confecção, realizou-se a cimentação dos cilindros de resina compostas nas superfícies de zircônia com cimentos resinosos selecionados, realizando o tratamento de superfície ou não com os primers selecionados, evaporação com jato de ar contínuo por 10 ou 30 segundos e a fotopolimerização, em todos os casos, por 40 segundos utilizando o fotopolimerizador Radii Plus+, com intensidade de $1,500 \text{ mW/cm}^2$ (SDI, AUSTRALIA) (Quadro 2).

Quadro 1: Materiais utilizados - marcas comerciais, lote e composição

Material Fabricante/Lote	COMPOSIÇÃO
RELYX U200 CLICKER 3M ESPE	Pasta base: pó de vidro tratado com silano (45-55%), ácido 2-propenóico, 2-metil 1, 1'-[1-(hydroxymetil)- 1,2-ethanodyl] éster, dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA), sílica tratada com silano (1-10%), fibra de vidro, persulfato de sódio e per-3,5,5-trimetil-hexanoato t-butila. Pasta catalisadora: pó de vidro tratado com silano (45-55%p), dimetacrilato substituto, sílica tratada cm silano, p-toluenosulfonato de sódio, 1-benzil-5-fenil-ácido bórico, sais de cálcio, dióxido de titânio, vidro de borossilicato
RELYX Ultimate CLICKER 3M ESPE	Pasta base: Monômero metacrilato, radiopacificadores, partículas de carga silanizadas, componente iniciador, estabilizador, aditivos reológicos e pigmentos. Pasta catalisadora: Monômero metacrilato, radiopacificadores, partículas de carga alcalinas (básica), estabilizadores, pigmentos, aditivos de reologia, componentes fluorescentes, ativador de polimerização sem luz para o Single Bond Universal
Single Bond Universal / 3M ESPE	Silano, água, iniciadores, etanol, copolímero do ácido polialcenóico modificado por metacrilato, HEMA, resina dimetacrilato, MDP e partículas de carga.
Clearfil Ceramic Primer / KURARAY NORITAKE	Etanol, 3-methacriloiloxipropil-trimetoxisilano, 10-metacriloxidecil di-hidrogênio fosfato
Zircônia / Prettau Anterior / Zirkonzahn	ZrO_2 , Y_2O_3 (Max. 12%), Al_2O_3 (Max. 1%), SiO_2 (Max. 0,02%), Fe_2O_3 (Max. 0,01%).

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 2: Distribuição dos corpos de prova para a realização do teste

Grupo	Tratamento de Superfície realizado	Cimento Utilizado	Tempo de Evaporação
GA1	Sem tratamento	U200 (3M ESPE, EUA)	-
GA2	Single Bond Universal (3M ESPE, EUA) com aplicação ativa por 10 segundos	U200 (3M ESPE, EUA)	Jato de ar contínuo por 10 segundos
GA3	Single Bond Universal (3M ESPE, EUA) com aplicação ativa por 10 segundos	U200 (3M ESPE, EUA)	Jato de ar contínuo por 30 segundos
GA4	Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPÃO)	U200 (3M ESPE, EUA)	Jato de ar contínuo por 10 segundos
GA5	Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPÃO)	U200 (3M ESPE, EUA)	Jato de ar contínuo por 30 segundos
GB1	Sem tratamento	RelyX Ultimate (3M ESPE, EUA)	-
GB2	Single Bond Universal (3M ESPE, EUA) com aplicação ativa por 10 segundos	RelyX Ultimate (3M ESPE, EUA)	Jato de ar contínuo por 10 segundos
GB3	Single Bond Universal (3M ESPE, EUA) com aplicação ativa por 10 segundos	RelyX Ultimate (3M ESPE, EUA)	Jato de ar contínuo por 30 segundos
GB4	Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPÃO)	RelyX Ultimate (3M ESPE, EUA)	Jato de ar contínuo por 10 segundos
GB5	Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPÃO)	RelyX Ultimate (3M ESPE, EUA)	Jato de ar contínuo por 30 segundos

Fonte: Elaborado pelo autor

O ensaio mecânico utilizado foi o de resistência ao cisalhamento, em que cada conjunto cerâmica e resina compostas (n=30) foi fixado em um dispositivo para ensaios de cisalhamento (Odeme; Luzerna, Santa Catarina, Brasil) adaptado à máquina de ensaios universais Emic 500 (Emic Model 500; São José dos Pinhais, Brasil). A velocidade de teste foi de 0,5 mm por minuto. A força em Newtons (N) da quebra dos corpos de prova foi anotada e posteriormente convertida em MegaPascal (MPa) em função da área de contato de cada cimento com a cerâmica. Os testes foram realizados 48 horas após a realização das cimentações, para isso, os corpos de prova foram mantidos em água destilada (à 37°C) neste período. A análise estatística foi conduzida com o GraphPad (GraphPad Software, San Diego, Califórnia, EUA). Primeiro os dados foram submetidos a análise de normalidade pelo

teste de Kolmogorov-Sminov, e posteriormente submetidos ao teste de Análise de variância 1 fator e test Mann-Whitney, com nível de significância de 0,05.

Após o deslocamento, os corpos de prova foram examinados em microscópio óptico AxioCam ERc 5s- (ZEISS, Oberkochen, Alemanha) com aumento de 05 vezes. As imagens foram obtidas através do software AxioVision LE64 (ZEISS, Oberkochen, Alemanha). As configurações utilizadas foram: claridade = 0,53; balanço preto/branco = 1,67 e exposição = 0,87. Este exame teve como objetivo a determinação do padrão de fratura. Após a análise, eles foram caracterizados da seguinte maneira: adesiva (entre cimento/zircônia); coesiva (no cimento); mista (falhas adesivas e coesivas na mesma superfície de fratura).

4 ARTIGO CIENTÍFICO

Effect of surface treatment with materials against MPD on the resistance of the union between zirconia-based ceramics and resin cements

Periódico para o qual o artigo será submetido: **International Journal of Adhesion and Adhesives (B1).**

Endereço eletrônico para acesso as normas do periódico:
<https://www.journals.elsevier.com/international-journal-of-adhesion-and-adhesives>

Effect of surface treatment with materials against MPD on the resistance of the union between zirconia-based ceramics and resin cements

Allyson Henrique de Andrade Fonseca¹, Thalles Diniz D'Avila Resende², Gustavo Cardoso Luan Nacif², Paulo Isaias Seraidarian³, Alberto Nogueira da Gama Antunes³

¹ MSc Student, School of Dentistry, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

² Student, Department of Dentistry, Departamento de Odontologia, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

³ Associate Professor and Department of Dentistry, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

Correspondence Author:

Dr. Alberto Nogueira da Gama Antunes

E-mail: antunes1978@gmail.com

Telephone: +55 31 99587-5312

ABSTRACT

The zirconia-based ceramics have excellent mechanical properties, in addition to biocompatibility, which make them a viable alternative in the replacement of metal alloys in indirect restorations. However, there is no consolidated protocol for cementing the restorations produced with this material. Therefore, the objective of this paper is to study the effect of the surface treatment of zirconia-based ceramics with compounds, which have 10-Methacryloyloxydecyl phosphate dihydrogen (MDP) in its formulation, on adhesive cementation. 300 fragments of zirconia (Prettau Anterior, Zirkonzahn, Lietchenstein) and 300 cylinders of composite resin Z350 (3M ESPE, USA) were made. Which were randomly assigned to 10 groups. The selected cements were U200 and RelyX Ultimate (3M ESPE, USA), and the compounds for surface treatment were Single Bond Universal adhesive (3M ESPE, USA) and Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPAN). In the groups where the surface treatment was carried out, the selected compound was applied actively for 10 or 30 seconds; with solvent evaporation for 10 or 30 seconds and, finally, the light curing for 40 seconds using the light curing device Radii Plus+ (SDI, AUSTRALIA); in addition to the control groups where cementation was carried out without previous surface treatment. The mechanical test used was the shear strength test, using the universal testing machine Emic 500 (Emic, Brazil). It was observed a higher bond strength in the groups in which the U200 cement was used with the previous surface treatment carried out with a volatile universal single bond for 30 seconds.

Key words: Zirconia. Adhesive cementation. Surface treatment. MDP.

1. Introduction

Among the ceramics used for infrastructure of metal-free prostheses, zirconia-based ceramics are highlighted. It is a ceramic material of high performance and great prominence thanks to properties such as: high resistance values; fracture toughness and hardness; wear resistance and good frictional behavior; electrical insulation; low thermal conductivity; corrosion resistance to most acids and alkaloids; elasticity modulus similar to steel; and coefficient of thermal expansion similar to iron. In addition, the small size of the crystals allows an excellent surface finish [1].

However, the clinical performance and success of ceramic restorations over time are not only related to improved mechanical properties, but also to its cementation process [2,3]. The cementation process of zirconia, a ceramic with a high crystalline content, does not have the predictability of cementing silica-based ceramics. The latter have, as surface treatment, conditioning with acids and application of a bifunctional bonding agent - silane. This procedure promotes not only the surface roughness required for micromechanical retention and adequate surface cleaning in ceramics, but also provides, through silane, the basis of its chemical bonding process with resin cements. Zirconia is not sensitive to acid treatment and requires different methods to treat its surface, so that it becomes favorable for adhesive bonding [1,4].

The surface treatment of the restorative material has two fundamental objectives that can occur alone or simultaneously, depending on the method selected to be done clinically: create superficial micro retentions that will be infiltrated by resin cement, providing micromechanical retention, and increase the chemical reactivity of the surface with the products to be applied for chemical adhesion [5].

Several surface treatment methods have been proposed in the literature over time, as well as, several studies have been carried out in order to evaluate the bond strength of resin cements to zirconia-based infrastructures, mainly evaluating the different mechanical and chemical surface treatments proposed.

Silication, sandblasting of the surface with approximately 30 μm alumina oxide particles modified by silica, is also widely described in the literature. This treatment with silica coating is able to modify the ceramic surface, creating roughness and a more retentive surface, generating a better mechanical adhesion between the ceramic and the resin cement [6]. The association of silicate with silane agents allows a chemical bond between zirconia and resin [7]. However, the hypothesis that these surface treatments, which generate micro retentions in zirconia, affect its longevity is described and accepted. Studies show that blasting with alumina oxide is capable of creating superficial micro-cracks that act as fracture initiation sites, reducing the long-term performance of restorations [7,8].

Concomitantly with the evolution of mechanical treatments, there was also the development of new resin monomers that could better interact with the surface of metal oxides, such as resin cements and primers containing MDP (10 methacryloxydecyl dihydrogen phosphate), which provide an increase in bond strength to zirconia [9-12].

These monomers are bifunctional molecules, such as silanes, that join at one end to the metal oxides of ceramics and, at the other, have groups that copolymerize with the resin matrix of cements [9-13]. It is not recorded in the literature how a performance of this material can be changed under circumstances such as different solvent volatilization times. In fact, in relation to zirconia ceramics, there is no protocol for chemical conditioning of the surface as it is seen for ceramics that have some

amount of silica, which is solubilized in the presence of the hydrofluoric acid. Therefore, the purpose of this study was to evaluate the effect of treatment materials containing MDP, as well as the modification of their method of use, on the surface of zirconia ceramics.

2. Material and methods

300 fragments of zirconia (Prettau Anterior, Zirkonzahn, Liechtenstein) were produced in the following dimensions: 5 mm x 5 mm x 2 mm. Each fragment was sintered at 1450° for 120 minutes and 700° for 15 minutes respectively, and embedded in acrylic resin in a half-inch PVC joint mold (Tigre, Brazil) (Fig. 1a). After setting the acrylic resin, the surface of this set was polished with 600 silicon carbide sandpaper (Norton, Brazil), for 1 minute in order to regularize the surface (Fig. 1b).

300 cylinders of composite resin Filtek Z350 (3M ESPE, USA) were also made, with the aid of an interdental clearance elastic commonly used in orthodontic clinic, such cylinders have a base diameter of 1.5 mm and a height of 1 mm (Fig. 1c). In addition to 300 surface protectors, made with contact adhesive paper (Stick-fix, France) and perforated in the center (1.5 mm diameter), which were fixed to the base in the specimen, leaving an area compatible with the resin. The purpose of this procedure was to minimize the interference of excess cement around the cylinder in the test, avoiding its spreading over the ceramic.

After the confectioning step, the cementation of the composite resin cylinders on the zirconia surfaces with selected resin cements, performing the surface treatment or not with the selected primers, evaporation with continuous air jet for 10 or 30 seconds and the light curing, in all cases, for 40 seconds using the Radii Plus + photopolymerizer, with an intensity of 1,500 mW/cm² (SDI, AUSTRALIA) (Chart 2).

The mechanical test used was the shear strength test, in which each set of ceramic and composite resin ($n = 30$) was fixed in a device for shear tests (Odeme; Luzerna, Santa Catarina, Brazil) adapted to the universal testing machine Emic 500 (Emic Model 500; São José dos Pinhais, Brazil). The test speed was 0.5 mm per minute. The Newtons force (N) of the breaking of the specimens was noted and later converted into MegaPascal (MPa) in function of the contact area of each cement with the ceramic. The tests were carried out 48 hours after the cementation, for this, the specimens were kept in distilled water (37°C). Statistical analysis was conducted with GraphPad (GraphPad Software, San Diego, California, USA). First, the data were subjected to normality analysis by the Kolmogorov-Sminorv test, and later submitted to the 1-factor analysis of variance test and the Mann-Whitney test, with a significance level of 0.05.

After displacement, the specimens were examined in an optical microscope AxioCam ERc 5s- (ZEISS, Oberkochen, Germany) with a 5-fold magnification. The images were obtained using the AxioVision LE64 software (ZEISS, Oberkochen, Germany). The settings used were: clarity = 0.53; black / white balance = 1.67 and exposure = 0.87. This examination aimed to determine the fracture pattern. After analysis, they were characterized as follows: adhesive (between cement/zirconia); cohesive (in cement); mixed (adhesive and cohesive failures on the same fracture surface).

3. Results

The distribution of fracture patterns was expressed in graphs according to the cement used, taking into account the number of specimens that presented the fracture pattern in question (adhesive, cohesive and mixed) (Graphs 1 and 2).

The results of the statistical analysis showed that the chemical treatment of the zirconia surface with the Single Bond Universal adhesive, promoted a significant difference in the bond strength between the ceramic and the resin cylinder with all the cements used in relation to the control group, in which no treatment has been performed.

The use of Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPAN) as a zirconia surface treatment showed no statistical difference in relation to the control group when the U200 cement was chosen. In contrast, it did show statistical difference when the solvent was volatilized for 30 seconds and the Ultimate cement was the chosen.

Table 1 shows the average values of bond strength, within the groups that had U200 as resin cement. The condition of the control group obtained the lowest values of bond strength (8.64 MPa), not being statistically different from the GA4 and GA5 groups (both used the Clearfil Ceramic Primer, 20.72 and 15.08 MPa respectively). The use of Universal adhesive produced the highest values, with no differences in relation to the application of the primer. GB2 (22.49 MPa) and GB3 (20.77 MPa) were, however, statistically different in relation to the control group.

Table 2 shows the average values of the groups that used the Ultimate resin cement. As with the previous cement, the control group shows the lowest values (7.97 MPa), but when Ceramic Primer is used with a drying time of 30 seconds (GB5 with 19.97 MPa) the value reached was statistically different from its respective control. This, in turn, showed no difference in relation to GA2 and GA3 (groups in which the universal adhesive was used).

The comparison between cements, shown in table 3, displays that in GA3 (application of the universal adhesive with 30-second drying), U200 has been

benefited from this method of application ($p = 0.0423$). Similarly, GA4 obtained the same result ($p = 0.00069$), with Ceramic Primer resulting in a higher bond strength value compared to U200.

4. Discussion

As with silica-containing ceramics, attempts are made to make the zirconia ceramic surface more able to interact with resin cements. It is known that sandblasting with aluminum oxide particles (Al_2O_3) is one of the most used methods to treat indirect restorations [14]. This method generates an increase in free surface energy, improving the wetting of the cementation material. In addition, it increases the surface roughness allowing better mechanical adhesion of the resin cement, this retention is essential to establish high bonding forces, avoiding adhesive failures [15].

No variant of mechanical treatment was tested in the present study, a method that increases the risk of creating microscopic cracks on the surface of the zirconia ceramic after the application of high pressure sandblasting over its surface [16]. Among the possible treatments is the chemical type, which was the only variant tested in the present study. The advantage of this type of treatment is the creation of conditions for a safe union between indirect restoration and resin cementing agents.

The present study found that the use of adhesive and ceramic primer as a chemical method of treating the surface of zirconia reached values of bond strength superior to the control group, which was expected, since both compounds contain the functional monomer MDP, known as its potential for chemical interaction with zirconia [17,18]. This result was also found by Yoshida, Tsuo and Atsuta [21], who concluded that regardless the concentration, the groups treated with MDP showed significantly higher shear strength than the untreated ones. A study by Nagaoka et al. [19] shown

that the shear strength depends on the concentration of MDP with a minimum of 1-ppm MDP required.

The MDP molecule tends to remain with its adhesive group, which contains the phosphate portion oriented towards zirconia, while its polymerizable group is oriented towards other resin monomers. The molecule will remain in contact with zirconia through hydrogen bonding or ionic interaction, P-OH and Zr-OH, or between P-O and partially positive Zr [20]. It is also considered that the use of a primer or adhesive as a chemical treatment affects the topography of the surface and its chemical surface properties such as: roughness, wettability and free surface energy [21].

However, the higher incidence of adhesive fracture in all groups of this study shows that such chemical interaction between MDP and zirconia is sensitive to the technique and the amount of available MDP on the zirconia surface. This could be solved by applying more layers of adhesive or primer. A study conducted by Milagres et al. [20] showed that a ceramic with a high amount of zirconia should be treated with three applications of ceramic primer to perform similarly to a ceramic containing silica in its composition. In fact, Prettau zirconia has a small amount of silica, which can contribute to good bond strength values when more layers of ceramic primer are applied to the zirconia. Likewise, the idea is that there was more MDP available to work in zirconia.

The volatility of the solvents before cementation has shown to be necessary so that they do not interfere with adhesion. Excess of water, alcohol or acetone (most common solvents in dental products for restorative procedures) creates a much more hydrophilic bonding layer. Over time, this region tends to absorb more water from the

external environment and the union region becomes even more susceptible to the phenomenon of water absorption, solubility and hydrolysis of resin components [22].

Therefore, this solvent volatilization step of the primer of choice is essential to obtain a cement layer with a higher proportion of hydrophobic components without the presence of many components that fulfill the role of solvent. With this event happening, together with the possibility of direct interaction of the phosphate-ester group of the MDP with the metallic oxides of the zirconia surface [23].

Although the use of compounds with MDP proves to be viable, it is sensitive to the technique and, therefore, further studies should be conducted to better evaluate the effect of MDP and its combinations with other cementitious materials, and on the bond strength of resin cements with zirconia. With a larger set of results, it will be possible to define a clinical protocol that is easily reproducible and suitable for creating a chemically and mechanically stable union between resin materials and zirconia ceramics.

5. Conclusion

With the limitations of this in vitro study, it was observed that the chemical treatment of the zirconia surface with a primer containing MDP can be effective, provided that the amount of MDP available on the surface of the zirconia is sufficient and the volatilization of its solvents is carried out correctly.

For the evaluated parameters, a greater resistance to fracture was observed in the groups in which the U200 cement was used as a previous surface treatment carried out with a 30-second volatilized universal single bond.

Further studies should be carried out to determine the method of these primers, as well as the required number of layers. However, this result demonstrates

the possibility of using protocols of easy clinical reproduction for an effective cementation of the rehabilitation works made with zirconias.

Referências

- [1] Della Bona A. Adesão às cerâmicas: evidências científicas para uso clínico. São Paulo: Artes Médicas; 2009.
- [2] Thompson VP, Rekow DE. Dental ceramics and the molar crown testing ground. *J Appl Oral Sci.* 2004;12(Spe):26-36.
- [3] Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi GM. Bond strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments. *Oper Dent.* 2009;34(3):280-7. doi: 10.2341/08-80.
- [4] Matinlinna JP, Heikkinen T, Ozcan M, Lassila LV, Vallittu PK. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. *Dent Mater.* 2006;22(9):824-31.
- [5] Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent.* 2003 Mar;89(3):268-74.
- [6] Román-Rodríguez JL, Fons-Font A, Amigó-Borrás V, Granell-Ruiz M, Busquets-Mataix D, Panadero RA, et al. Bond strength of selected composite resin-cements to zirconium-oxide ceramic. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal.* 2013;18(1):e115-23.
- [7] Menani LR, Farhat IA, Tiozzi R, Ribeiro RF, Guastaldi AC. Effect of surface treatment on the bond strength between yttria partially stabilized zirconia ceramics and resin cement. *J Prosthet Dent.* 2014;112(2):357-64. doi: 10.1016/j.prosdent.2013.08.025.

- [8] Guess PC, Zhang Y, Kim JW, Rekow ED, Thompson VP. Damage and reliability of Y-TZP after cementation surface treatment. *J Dent Res*. 2010;89(6):592-6. doi: 10.1177/0022034510363253.
- [9] Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater*. 1998;14(1):64-71.
- [10] Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S, Kern M. Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dent Mater*. 2007;23(1):45-50.
- [11] Oyagüe RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R. Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely-sintered zirconium-oxide ceramic. *Dent Mater*. 2009a;25(2):172-9.
- [12] Oyagüe RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R. Effect of water aging on microtensile bond strength of dual-cured resin cements to pre-treated sintered zirconium-oxide ceramics. *Dent Mater*. 2009b;25(3):392-9. doi: 10.1016/j.dental.2008.09.002.
- [13] Piascik JR, Swift EJ, Thompson JY, Grego S, Stoner BR. Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. *Dent Mater*. 2009;25(9):1116-21. doi: 10.1016/j.dental.2009.03.008.
- [14] Zhang Y, Sun T, Liu R, Feng X, Chen A, Shao L. An in vitro evaluation of the zirconia surface treatment by mesoporous zirconia coating on its bonding to resin cement. *Biomed Mater Eng*. 2014;24(6):2109-16. doi: 10.3233/BME-141021.
- [15] Aboushelib MN. Fusion sputtering for bonding to zirconia-based materials. *J Adhes Dent*. 2012;14(4):323-8. doi: 10.3290/j.jad.a25684.

- [16] Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2004;71:381-6.
- [17] Chen C, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of an experimental zirconia-silica coating technique on micro tensile bond strength of zirconia in different priming conditions. *Dent Mater*. 2012;28(8):e127-e134.
- [18] Yoshida K, Tsuo Y, Atsuta M. Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2006;77(1):28-33.
- [19] Nagaoka N, Yoshihara K, Feitosa VP, Tamada Y, Irie M, Yoshida Y, et al. Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. *Sci Rep*. 2017;7:45563. doi: 10.1038/srep45563.
- [20] Milagres FDSA, Oliveira DD, Silveira GS, Oliveira EFF, Antunes ANDG. Bond strength and failure pattern of orthodontic tubes adhered to a zirconia surface submitted to different modes of application of a ceramic primer. *Materials (Basel)*. 2019;12(23):E3922. doi: 10.3390/ma12233922.
- [21] Lima RBW, Barreto SC, Alfrisany NM, Porto TS, de Souza GM, de Goes MF. Effect of silane and MDP-based primers on physico-chemical properties of zirconia and its bond strength to resin cement. *Dent Mater*. 2019;35(11):1557-67. doi: 10.1016/j.dental.2019.07.008.
- [22] Malacarne J, Carvalho RM, de Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. *Dent Mater*. 2006;22(10):973-80.

- [23] Attia A, Kern M. Effect of cleaning methods after reduced- pressure air abrasion on bonding to zirconia ceramic. J Adhes Dent. 2011;13(6):561-7. doi: 10.3290/j.jad.a19831.

Legend

Figure 1. Schematic figure of the making of the specimens

Chart 1. Materials used: trademarks, batch and composition

Chart 2. Distribution of specimens for the test

Table 1. Bond strength averages (MPa) and standard deviation of RelyX U200 cement groups

Table 2. Bond strength averages (MPa) and standard deviation of RelyX Ultimate cement groups

Table 3. Comparison of the average bond strength (MPa) and standard deviation of resin cements

Graph 1. Fracture pattern for U200 cement group

Graph 2. Fracture pattern for Ultimate cement group

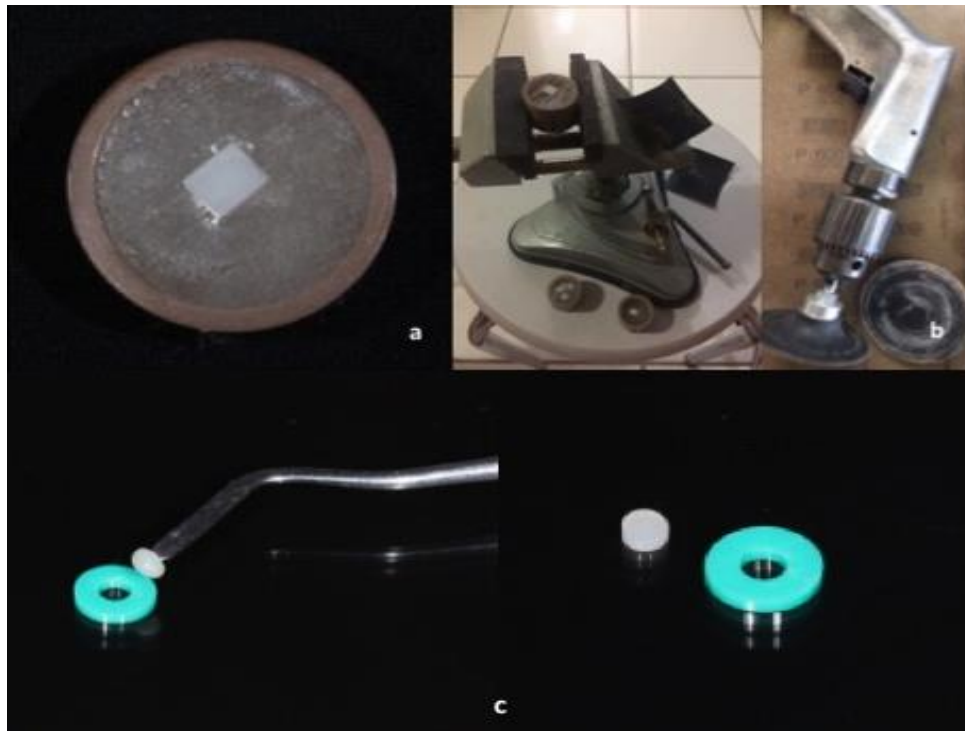


Fig. 1

Chart 1.

MATERIAL PRODUCER/BATCH	COMPOSITION
RELYX U200 CLICKER 3M ESPE Batch:	Base paste: silane-treated glass powder (45-55%), 2-propenoic acid, 2-methyl 1, 1'- [1- (hydroxymethyl) - 1,2-ethanodiy] ester, triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), silane treated with silane (1-10%), glass fiber, sodium persulfate and t-butyl per-3,5,5-trimethylhexanoate. Catalyst paste: silane-treated glass powder (45-55% w), substitute dimethacrylate, silane-treated silica, sodium p-toluenesulfonate, 1-benzyl-5-phenyl-baric acid, calcium salts, titanium dioxide, borosilicate glass
RELYX Ultimate CLICKER 3M ESPE Batch:	Base paste: Methacrylate monomer, radiopacifiers, silanized filler particles, initiator component, stabilizer, rheological additives and pigments. Catalyst paste: Methacrylate monomer, radiopacifiers, alkaline charge particles (basic), stabilizers, pigments, rheology additives, fluorescent components, light-free polymerization activator for Single Bond Universal
Single Bond Universal / 3M ESPE Batch:	Silane, water, initiators, ethanol, copolymer of methacrylate modified polyalkenoic acid, HEMA, dimethacrylate resin, MDP and filler particles.
Clearfil Ceramic Primer / KURARAY NORITAKE Batch:	Ethanol, 3-methacryloyloxypropyl-trimethoxysilane, 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate.
Zircônia / Prettau Anterior / Zirkonzahn Batch:	ZrO_2, Y_2O_3 (Max. 12%), Al_2O_3 (Max. 1%), SiO_2 (Max. 0,02%), Fe_2O_3 (Max. 0,01%).

Chart 2.

GROUP	SURFACE TREATMENT PERFORMED	CEMENT USED	EVAPORATION TIME
GA1	No treatment	U200 (3M ESPE, USA)	-
GA2	Single Bond Universal (3M ESPE, USA) with active applicaton for 10 seconds	U200 (3M ESPE, USA)	Continuous air jet for 10 seconds
GA3	Single Bond Universal (3M ESPE, USA) with active applicaton for 10 seconds	U200 (3M ESPE, USA)	Continuous air jet for 30 seconds
GA4	Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPAN)	U200 (3M ESPE, USA)	Continuous air jet for 10 seconds
GA5	Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPAN)	U200 (3M ESPE, USA)	Continuous air jet for 30 seconds
GB1	No treatment	RelyX Ultimate (3M ESPE, USA)	-
GB2	Single Bond Universal (3M ESPE, USA)) with active applicaton for 10 seconds	RelyX Ultimate (3M ESPE, USA)	Continuous air jet for 10 seconds
GB3	Single Bond Universal (3M ESPE, USA)) with active applicaton for 10 seconds	RelyX Ultimate (3M ESPE, USA)	Continuous air jet for 30 seconds
GB4	Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPAN)	RelyX Ultimate (3M ESPE, USA)	Continuous air jet for 10 seconds
GB5	Clearfil Ceramic Primer (KURARAY NORITAKE, JAPAN)	RelyX Ultimate (3M ESPE, USA)	Continuous air jet for 30 seconds

Table 1.

Groups	GA1	GA2	GA3	GA4	GA5
Bond Strength (MPa)	8,64 (8,11) B	25,27 (10,47) A	27,49 (11,58) A	20,72(9,48) AB	15,08 (9,48) B

Different letters represent statistically significant differences using the Mann-Whitney 1-factor and post-hoc analysis test with $p < 0.05$

Table 2.

Groups	GB1	GB2	GB3	GB4	GB5
Bond Strength (MPa)	7,97 (7,19) B	22,49 (12,02) A	20,77 (13,42) A	14,29(6,89) AB	19,27 (10,12) A

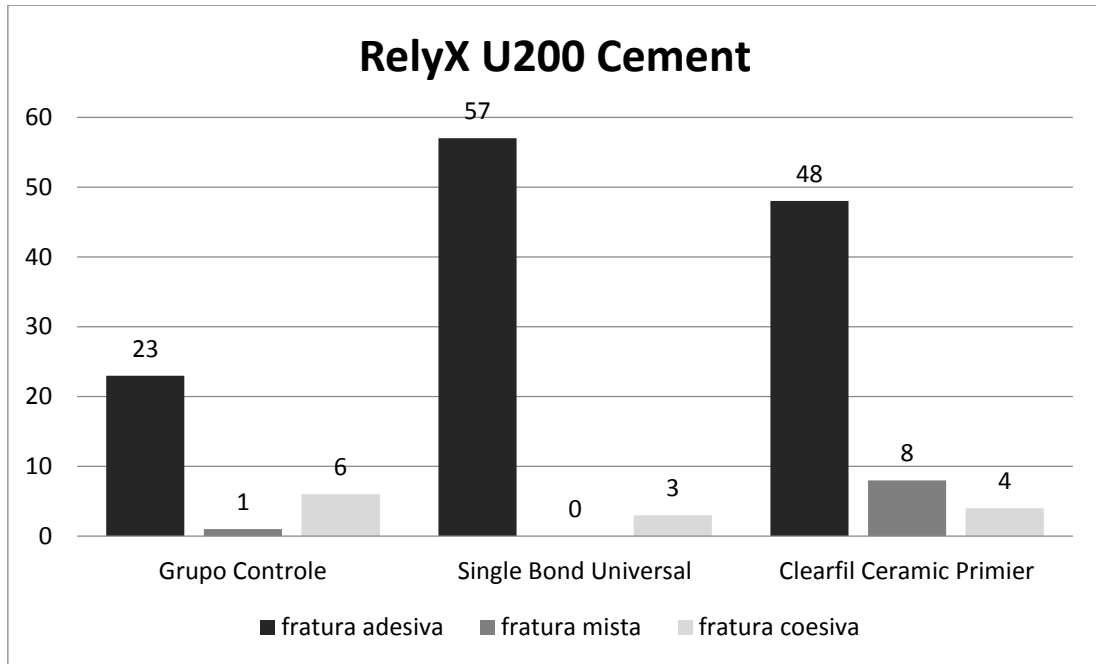
Distinct letters represent statistically significant differences by Tukey's 1-factor analysis and Tukey's post-hoc test with $p < 0.05$.

Table 3.

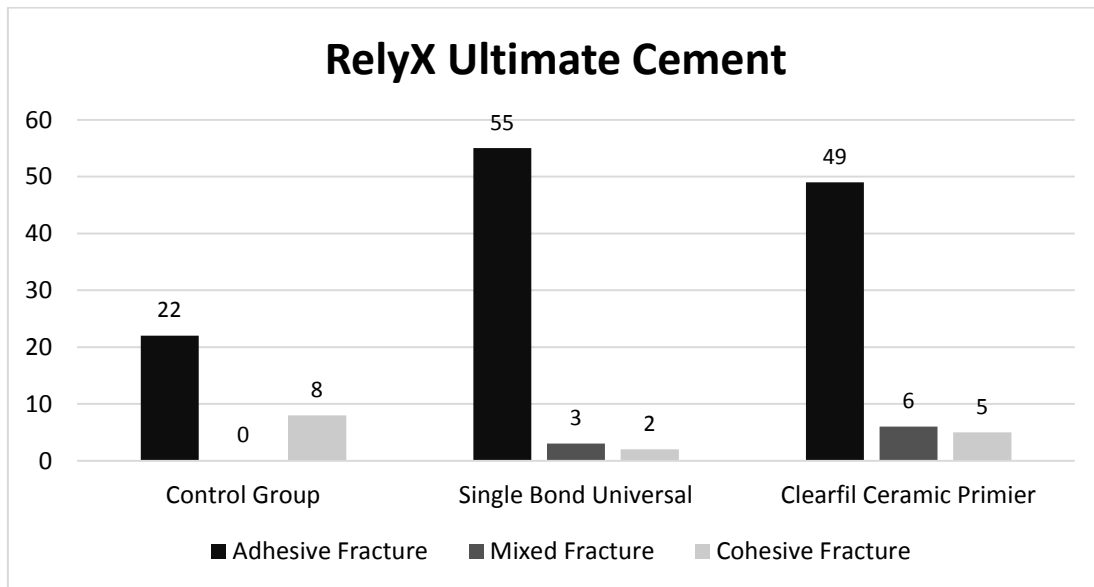
RelyX U200	GA1	GA2	GA3	GA4	GA5
	8,64 (8,11) A	25,27 (10,47) A	27,49 (11,58) A	20,72 (9,48) A	15,08 (9,48) B
RelyX Ultimate	GB1	GB2	GB3	GB4	GB5
	7,97 (7,19) A	22,49 (12,02) A	20,77 (13,42) B	14,29 (6,89) B	19,27 (10,12) A
p Value	$p > 0,05$	$p > 0,05$	$p = 0,0423$	$p = 0,0069$	$p = 0,1$

Different letters represent statistically significant differences in relation to the values contained in columns (cement U200 x cement Ultimate) by the t-test with $p < 0.05$.

Graph 1.



Graph 2.



5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adesão de materiais resinosos a cerâmica a base de zircônia não é exatamente um problema recente. No entanto, a literatura vem dando mais atenção a esse tipo de combinação de materiais restauradores, pois atualmente existe uma grande oferta por materiais cerâmicos de zircônias. Um dos grandes atrativos é a possibilidade de aliar um material com propriedades mecânicas excepcionais com a recente qualidade estética da zircônia.

Há alguns anos atrás, a restauração com zircônia pura não alcançava resultados estéticos satisfatórios. O material apresentava-se sempre extremamente opaco e de uma coloração incompatível com a maioria dos dentes. Obviamente, era necessário combinar a zircônia com alguma cerâmica vítrea com aparência mais natural. A combinação de cerâmicas era então uma alternativa interessante para a resolução de casos protéticos.

Com as mudanças na sinterização da zircônia, tamanho do grão e a presença de uma quantidade de outros elementos químicos, hoje é possível obter uma cerâmica esteticamente satisfatória. Com um adicional de que a zircônia pode ser construída em um único bloco sem a presença de interfaces em seu corpo. A única interface é a na região da superfície interna da peça, aquela que entrará em contato com o material cimentante. Conforme determinado pela literatura, a união química é difícil de ser obtida, ainda que há algum tempo o potencial de primers que continham monômeros fosfatados ácidos venha sendo sugerido com meio para se obter uma maior interação entre a camada mais externa da zircônia e os materiais resinosos.

Hoje existe a presença de muitos produtos que apresentam o MDP em sua composição: primers, cimentos e adesivos. A forma de lidar com estes produtos, aumentando o tempo de volatilização do solvente, por exemplo, pode ser determinante na performance adesiva do cimento resinoso. Isto foi observado neste estudo *in vitro*. O tratamento químico da superfície das zircônias com primer contendo MDP pode ser efetiva, desde que, a quantidade de MDP disponível na superfície da zircônia seja suficiente e volatilização dos seus solventes seja realizada. Mais estudos devem ser realizados para determinar o modo de aplicação destes primers, bem como o número de aplicações e tempos de aplicações.

REFERÊNCIAS

- ABOUSHELIB, M.N. Fusion sputtering for bonding to zirconia-based materials. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v.14, n.4, p. 323-328, Aug. 2012.
- BLATZ, M.B.; SADAN, A.; KERN, M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v.89, n.3, p. 268-274, Mar. 2003.
- CASTRO, H.L. *et al.* Influence of Y-TZP ceramic treatment and different resin cements on bond strength to deton. **Dental Materials**, v.28, n.11, p. 1191-1207, Nov. 2012.
- CAVALCANTI, A.N. *et al.* Bond strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments. **Operative Dentistry**, v.34, n.3, p. 280-287, May/June 2009.
- DELLA BONA, A. *et al.* Effect of surface treatments on the bond strength of a zirconia-reinforced ceramic to composite resin. **Brazilian Oral Research**, v.21, n.1, p. 10-15, Jan./Mar. 2007.
- DELLA BONA, A. **Adesão às cerâmicas: evidências científicas para uso clínico**. São Paulo: Artes Médicas, 2009.
- DÉRAND, P.; DÉRAND, T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. **The International Journal of Prosthodontics**, v.13, n.2, p. 131-135, Mar./Apr. 2000.
- FOXTON, R.M. *et al.* Durability of resin cement bond to aluminium oxide and zirconia ceramics after air abrasion and laser treatment. **Journal of Prosthodontics**, v.20, n.2, p. 84-92, Feb. 2011.
- GUESS, P.C. *et al.* Damage and reliability of Y-TZP after cementation surface treatment. **Journal of Dental Research**, v.89, n.6, p. 592-596, June 2010.
- KAIMAL, A.; RAMDEV, P.; SHRUTHI, C.S. Evaluation of effect of zirconia surface treatment, using plasma of argon and silane, on the sher bond strength of two composite resin cements. **Journal of Clinical and Diagnostic Research**, v.11, n.8, p. ZC39-ZC43, Aug. 2017.
- KERN, M.; WEGNER, S.M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. **Dental Materials**, v.14, n.1, p. 64-71, Jan. 1998.
- MATINLINNA J.P. *et al.* Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. **Dental Materials**, v.22, n.9, p. 824-831, Sept. 2006.
- MAY, L.G. *et al.* Effect of silica coating combined to a MDP-based primer on the resin bond to Y-TZP ceramic. **Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials**, v.95, n.1, p. 69-74, Oct. 2010.

MENANI, L.R. *et al.* Effect of surface treatment on the bond strength between yttria partially stabilized zirconia ceramics and resin cement. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.112, n.2, p. 357-364, Aug. 2014.

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

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

OYAGUE, R.C. *et al.* Effect of water aging on microtensile bond strength of dual-cured resin cements to pre-treated sintered zirconium-oxide ceramics. **Dental Materials**, v.25, n.3, p. 392-399, Mar. 2009b.

PIASCIK, J.R. *et al.* Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. **Dental Materials**, v.25, n.3, p. 1116-1121, Mar. 2009.

PICCONE, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v.20, n.1, p. 382-388, Jan. 1999.

RODRIGUEZ, J.L.R. *et al.* Bond strength of selected composite resin-cements to zirconium-oxide ceramic. **Medicina Oral, Patología Oral y Cirugía Bucal**, v.18, n.10, p. 115-123, Jan. 2013.

SCIASCI, P. *et al.* Effect of surface treatments on the shear bond strength of luting cements to Y-TZP ceramics. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.113, n.3, p. 212-219, Mar. 2015.

SHIN, Y.J. *et al.* Evaluation of the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic after different surface treatments. **Scanning**, v.36, n.5, p. 479-486, Sept./Oct. 2014.

SUBASI, M.G.; INAN, O. Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to zirconia. **Lasers in Medical Science**, v.29, n.1, p. 19-27, Jan. 2014.

THOMPSON, V.P.; REKOW, D.E. Dental ceramics and the molar crown testing ground. **Journal of Applied Oral Science**, v.12, n.Sp, p. 26-36, 2004.

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

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

ZHANG, Y. *et al.* An in vitro evaluation of the zirconia surface treatment by mesoporous zirconia coating on its bonding to resin cement. **Biomedical Materials and Engineering**, v.24, n.6, p. 2109-2116, Sept. 2014.