



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA

EVALDO PINHEIRO BESERRA NETO

**RESISTÊNCIA DA UNIÃO E CARACTERIZAÇÃO DA
SUPERFÍCIE DA ZIRCÔNIA PRÉ-SINTERIZADA APÓS
DIFERENTES TRATAMENTOS USANDO PASTA DE ZrO_2**

**BOND STRENGTH AND SURFACE CHARACTERIZATION
OF PRE-SINTERED ZIRCONIA AFTER DIFFERENT
TREATMENTS USING ZrO_2 SLURRY**

Piracicaba
2022

EVALDO PINHEIRO BESERRA NETO

**RESISTÊNCIA DA UNIÃO E CARACTERIZAÇÃO DA
SUPERFÍCIE DA ZIRCÔNIA PRÉ-SINTERIZADA APÓS
DIFERENTES TRATAMENTOS USANDO PASTA DE ZrO_2**

**BOND STRENGTH AND SURFACE CHARACTERIZATION
OF PRE-SINTERED ZIRCONIA AFTER DIFFERENT
TREATMENTS USING ZrO_2 SLURRY**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Materiais Dentários.

Dissertation presented to the Piracicaba Dental School of the University of Campinas in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master in Dental Materials.

Orientador: Prof. Dr. Lourenço Correr Sobrinho.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO EVALDO PINHEIRO BESERRA NETO, E ORIENTADO PELO PROF. DR. LOURENÇO CORRER SOBRINHO.

Piracicaba
2022

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): PROEX, 88887.482963/2020-00

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Piracicaba
Marilene Girello - CRB 8/6159

B463r **Beserra Neto, Evaldo Pinheiro, 1995-**
Resistência da união e caracterização da superfície da zircônia pré-sinterizada após diferentes tratamentos usando pasta de ZrO₂ / Evaldo Pinheiro Beserra Neto. – Piracicaba, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Lourenço Correr Sobrinho.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Óxido de zircônio. 2. Tratamento de superfícies. 3. Resistência de união. 4. Asperidade de superfície. 5. Cerâmica odontológica. I. Correr Sobrinho, Lourenço, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Bond strength and surface characterization of pre-sintered zirconia after different treatments using ZrO₂ slurry

Palavras-chave em inglês:

Zirconium oxide
Surface treatment
Bond strenght
Surface roughness
Dental ceramics

Área de concentração: Materiais Dentários

Titulação: Mestre em Materiais Dentários

Banca examinadora:

Lourenço Correr Sobrinho [Orientador]
Rafael Leonardo Xediek Consani
Rafael Rocha Pacheco

Data de defesa: 16-03-2022

Programa de Pós-Graduação: Materiais Dentários

Identificação e informações acadêmicas do aluno

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-7122-6344>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4284630417592416>



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Odontologia de Piracicaba

A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, em sessão pública realizada em 16 de março de 2022, considerou o candidato EVALDO PINHEIRO BESERRA NETO aprovado.

PROF. DR. LOURENÇO CORRER SOBRINHO

PROF. DR. RAFAEL ROCHA PACHECO

PROF. DR. RAFAEL LEONARDO XEDIEK CONSANI

A Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas que sempre estiveram ao meu lado, me ensinando, orientando e contribuindo na execução direta e indireta do mesmo. A todos àqueles que incentivaram e me guiaram para chegar até aqui. E àqueles que apesar de não estarem próximos, dão a força e me inspiram a continuar seguindo este caminho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida que me foi concebido. Por sempre estar me guiando e iluminando meu caminho. Obrigado por me amar, e me perdoar pelas vezes que errei. Muito obrigado por ter me dado a mão no momento que mais precisei. Obrigado por ter posto a mão na minha cabeça e na da minha família. Agradeço por ter me dado a oportunidade de estar sempre acompanhado de pessoas maravilhosas. Obrigado por ter me dado forças para chegar até aqui e concluir este trabalho.

Agradeço a minha família por me ajudar a chegar até aqui. Por me mostrarem o que é o amor. Agradeço a vocês por terem cuidado de mim. Por não terem poupado forças para contribuir com minha educação. Por estarem sempre comigo, independentemente de qualquer coisa:

Minha mãe, Eronildes, que sempre me deu forças, que esteve comigo nos meus piores e melhores momentos. Agradeço a ela por ter sido uma mãe tão maravilhosa por todos esses anos. Por me entender e sempre ter me apoiado. Obrigado por ter acreditado em mim, mesmo em momentos que eu não acreditava. Estar longe durante dois anos me faz perceber o quanto eu sinto sua falta. Mas logo isso tudo vai valer a pena. Sei que muita coisa na nossa vida não aconteceu como gostaríamos ou como planejamos, mas hoje sabemos que tudo isso tinha que acontecer para estarmos bem. Agradeço por ser a pessoa que você é na minha vida e na vida da Manu, pode ter certeza que amamos muito a senhora.

Ao meu pai, Edmilson, que nunca mediu esforços para me apoiar a conseguir chegar nos meus objetivos de vida. Agradeço por sempre estar próximo a mim. Por ter sido tão importante na minha formação e principalmente por acreditar em mim, que sem seu apoio nunca teria conseguido chegar até aqui. Depois de tudo que passamos, a impressão que fica é que o tempo vai trazendo o que há de melhor em nós. Saiba que ao final dessa jornada, todo o esforço e expectativas que o senhor depositou em mim vão ter validos a pena. Agradeço por ter um pai que eu amo tanto, e que sempre está ao meu lado.

Minha irmã, Emanuelle, que sempre me apoiou e incentivou em minhas escolhas e esteve comigo nos meus piores dias. Obrigado por ser essa pessoa tão maravilhosa, no qual, eu tenho bastante orgulho da pessoa que você se tornou. Tenho certeza que futuramente você vai conseguir alcançar todos os seus sonhos, e que eu estarei lá para te ajudar no que você precisar.

Agradeço à minha avó, dona Socorro, que é minha segunda mãe. Desde pequeno sempre foi a melhor pessoa que podia ser para mim. Estar qualificando neste momento é um momento muito importante para mim, pois gostaria muito que ela pudesse ver eu chegando ao final do doutorado. Agradeço imensamente à senhora por ter sido essa pessoa tão importante na minha vida. Obrigado por ter me amado e cuidado tão bem de mim.

Ao restante da minha família: minha vó Zulene, minha madrinha Eridan, meus tios e primos, minha tia Elizabeth, Yohana e ao Ramon. A todos vocês, agradeço imensamente por terem cuidado de mim e participado da minha vida, sendo da minha família.

Agradeço infinitamente aos meus amigos de infância, que estão comigo até hoje: Guilherme, Mateus e Jonas. Agradeço pela oportunidade de ter conhecido vocês, sem dúvida alguma, vocês foram mais que decisivos em todos os pontos da minha formação. Ter amigos como vocês me faz olhar para a vida com outros olhos. Obrigado por participarem da minha vida e por serem meus irmãos. Sem dúvida alguma, todos vocês sabem que essa amizade vai durar o resto da vida. Além dos outros amigos incríveis que a vida me deu, Karla Taisa, Macelo, Reyk, Bruno e Neil. Obrigado por tudo, amigos.

Agradeço ao professor Victor Feitosa por sempre ter acreditado em mim e me dando várias oportunidades para crescer e chegar cada vez mais longe. Junto a ele, seu time de orientados, Caio e Vitaliano. Obrigado por estenderem a mão e me ajudarem a chegar até aqui.

Agradeço à família que eu ganhei em Piracicaba, pessoas que começando a dividir apartamento criei uma enorme afeição e gratidão por todos os dias. Muito

obrigado Maria e Victor, vocês dois com toda certeza foram muito importantes para mim nesses últimos dois anos. Obrigado por estarem comigo, por se preocuparem e zelarem para que nossa convivência continue cada vez melhor. Obrigado por tudo que fizeram por mim nesses dois anos.

Não somente aos amigos de casa, mas aos grandes amigos que fiz em Piracicaba, entre eles, Mirko, Larissa, Analia, Patrícia, Alana e Camila.

Em especial, a Doutoranda Fernanda Midori Tsuzuki que sempre me acolheu tão bem e me ensinou tudo que podia. Especialmente sem ela, esse trabalho não estaria concluído. Saiba que você tem todo meu agradecimento, respeito e admiração. Espero de verdade que ao final do doutorado, eu tenha conseguido chegar próximo ao seu nível de excelência.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Lourenço Correr Sobrinho, por ter me acolhido tão bem, orientado e passado seu conhecimento. Não só a ele, mas também a todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Materiais Dentários, da FOP/UNICAMP. Obrigado por todo o conhecimento transmitido.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Um agradecimento a todos os funcionários da FOP/UNICAMP, que contribuíram com o processo de aprendizado, em especial ao Engenheiro Marcos Blanco Cangiani e a técnica de laboratório Selma Segalla da Área Materiais Dentários.

Muito obrigado por todo o conhecimento e vivências adquiridas durante todo esse tempo. Agradeço a todos os não mencionados que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigado!!!

RESUMO

O objetivo neste estudo foi avaliar a aplicação da pasta de ZrO_2 (Zirlink, Shin Dental Products) associada com jateamento com partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) 50 μm sobre a zircônia pré-sinterizada (Ivoclar) na rugosidade de superfície, transformação de fase, energia livre de superfície (ELS) e resistência da união ao microcisalhamento (RU μC). Amostras de zircônia (14,4 mm x 7,8 mm x 2 mm de espessura) foram confeccionadas, separadas aleatoriamente em 6 grupos (n = 24) e submetidas aos tratamentos de superfície: Grupo controle, sem tratamento de superfície; Grupo POS, jateamento com partículas de Al_2O_3 50 μm com pressão de 3 bar por 15 s após a sinterização; Grupo ZIR, aplicação da pasta de ZrO_2 na superfície da cerâmica pré-sinterizada; Grupos PZ2, PZ3 and PZ4, jateamento com partículas de Al_2O_3 50 μm com pressão de 2, 3 and 4 bar por 15 s + pasta de ZrO_2 . A rugosidade da superfície (n = 10) foi avaliada em microscópio confocal e imagens 3D da superfície cerâmica. A espectroscopia Raman (n = 10) avaliou a transformação de fase da cerâmica. A energia livre de superfície (ELS) foi avaliada com goniômetro (n = 10). Três cilindros do cimento resinoso (Panavia F 2.0; Kuraray Noritake) foram confeccionados em cada amostra (n = 10), armazenados em água deionizada por 24 horas a 37°C e submetidos ao ensaio de RU μC na Instron a velocidade de 1 mm/min até ocorrer falha. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) (n = 2) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) (n = 2) foram utilizadas para caracterizar a superfície. Os dados foram submetidos a Kruskal Wallis e teste de Dunn's ($\alpha = 0,05$) e mostraram que o grupo controle e ZIR apresentaram os menores valores de rugosidade de superfície. Os grupos PZ4 e POS apresentaram maiores valores de rugosidade sendo estatisticamente semelhantes. A aplicação dos diferentes tratamentos afetou significativamente a RU μC do cimento resinoso à superfície da zircônia. A fase monoclínica foi observada somente no grupo POS. Concluindo, uso somente da pasta de ZrO_2 ou associada à abrasão por partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) mostrou efeito promissor na resistência da união em 24 horas.

Palavras-chave: zircônia; tratamento da superfície; resistência de união; rugosidade; cerâmicas.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the application of a ZrO₂ slurry (Zirlink, Shin Dental Products) associated with sandblasting with 50 µm aluminum oxide particles (Al₂O₃) on pre-sintered zirconia (Ivoclar) on surface roughness, phase transformation, surface free energy (SFE) and microshear bond strength (µSBS). Specimens of zirconia (14.4 mm x 7.8 mm x 2 mm thick) were fabricated and randomly divided into six groups (n = 24) and submitted to the surface treatments: Control group, without surface treatment; POS group, sandblasted with 50 µm Al₂O₃ particles at a pressure of 3 bar for 15 s after sintering the zirconia; ZIR group, application of ZrO₂ slurry on the pre-sintered zirconia surface; PZ2, PZ3 and PZ4 groups, sandblasted with 50 µm Al₂O₃ particles at a pressure of 2, 3 and 4 bar for 15 s + ZrO₂ slurry, before sintering the zirconia. The surface roughness (n = 10) was evaluated with a confocal microscope and 3D images of the ceramic surface. Raman spectroscopy (n = 10) evaluated the phase transformation of the ceramic. The surface free energy (SFE) was evaluated with a goniometer (n = 10). Three cylinders of resin cement (Panavia F 2.0; Kuraray Noritake) were made in each specimen (n = 10), stored in deionized water for 24 hours at 37°C and submitted to the µSBS test in an Instron at a crosshead speed of 1 mm/min until failure. Scanning Electron Microscope (SEM) (n = 2) and Energy dispersion spectrum (EDS) (n = 2) were performed to characterize the surface. Data were submitted to Kruskal-Wallis and Dunn's post hoc test (α = 0.05) and showed that the control group and ZIR group presented the lowest values of surface roughness. The PZ4 and POS groups showed higher roughness values and were statistically similar. The application of the different treatments significantly affected the µSBS of the resin cement on the zirconia surface. The monoclinic phase was observed only in the POS group. In conclusion, the use of ZrO₂ paste alone or associated with abrasion by aluminum oxide particles (Al₂O₃) showed a promising effect on the bond strength after 24 hours.

Keywords: zirconia; surface treatment; bond strength; roughness; ceramics.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 ARTIGO	19
2.1 - BOND STRENGTH AND SURFACE CHARACTERIZATION OF PRE-SINTERED ZIRCONIA AFTER DIFFERENT TREATMENTS USING ZrO ₂ SLURRY	19
3 CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS	46
APÊNDICE 1 - Metodologia	54
ANEXOS	67
ANEXO 1 - Verificação de originalidade e prevenção de plágio	67
ANEXO 2 - Submissão ao periódico	70

1 - INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos estão sendo cada vez mais indicados na Odontologia para restaurações anteriores e posteriores devido à maior resistência, tenacidade, estética adequada e desempenho clínico a longo prazo (Denry & Kelly, 2008; Kaizer et al., 2017). As cerâmicas são classificadas em três categorias: cristalinas ou policristalinas, vidros com partículas ou parcialmente cristalinas e vidros amorfos (McMillan, 1979).

A utilização das cerâmicas cristalinas à base de zircônia em Odontologia para a confecção de coroas anteriores e posteriores ou implantes se deve principalmente devido à maior resistência mecânica, tenacidade à fratura, dureza, resistência ao desgaste, isolamento elétrico, baixa condutividade térmica, módulo de elasticidade semelhante ao aço, estabilidade de cor, resistência ao desgaste e fricção, estabilidade de cor e biocompatibilidade (Raigrodski, 2004; Ban, 2008). A resistência à flexão varia de 900-1200 MPa, enquanto a resistência a compressão pode chegar a 2000 MPa (Piconi & Maccauro, 1999). Além disso, o tamanho pequeno dos cristais possibilita excelente acabamento de superfície e capacidade de manter o término marginal da peça em ângulo agudo (Dela Bona, 2009).

Quanto às propriedades ópticas, a zircônia apresenta translucidez reduzida devido a alguns fatores, como: porosidade, aditivos na composição, defeitos estruturais, espessura da camada cerâmica, tipos de cristais, tamanhos dos cristais e porcentagem da fase cristalina (Zhang, 2014). Além disso, a porosidade do material aumenta a dispersão da luz, reduzindo a translucidez e alterando o índice de refração (Tabatabaian, 2019). Por outro lado, a zircônia não apresenta efeitos citotóxicos locais ou sistêmicos quando em contato com os tecidos bucais, além de não apresentar reações adversas aos tecidos moles. A zircônia apresenta graus aceitáveis de inflamação gengival adjacente quando testada sua resposta óssea *in vivo* (Gautam et al., 2016).

A cerâmica policristalina de zircônia é composta de 3 fases: fase monoclinica (m), quando se encontra em temperatura ambiente ou aquecida até 1.170°C, fase tetragonal (t), quando atinge temperatura acima de 1.170°C até 2.370 °C, e fase cúbica (c), quando a temperatura se encontra além de 2.370 °C (Green et al., 1989).

A redução das propriedades mecânicas da zircônia ocorre devido, principalmente, à transformação da fase tetragonal para monoclinica. Essa transformação pode ser induzida pela taxa de esfriamento ou pelo estresse gerado à superfície da cerâmica, como desgaste, polimento e impacto promovendo aumento de volume de 4% aproximadamente. Este fato causa estresses de compressão na região da extremidade da trinca e dificultando a propagação pela estrutura do material (Della Bona, 2009). Ao atingir a fase tetragonal, estabilizadores em pó incorporados à composição irão manter essa fase (t) estabilizada na microestrutura mantendo as propriedades mecânicas adequadas (Green et al., 1989). Desse modo, a trinca necessita ultrapassar esse obstáculo para se propagar, gerando aumento na tenacidade à fratura da zircônia em relação aos outros sistemas cerâmicos (Della Bona, 2009).

Entre os estabilizadores disponíveis, o pó de ítria (Y_2O_3) é o mais utilizado, conferindo à zircônia melhora na tenacidade à fratura e maior resistência mecânica, além de auxiliar na estabilização da fase tetragonal em temperatura ambiente. Estudos prévios mostraram que com a incorporação da ítria (3Y-TZP) a 3 mol% (5,2% em peso), a zircônia tetragonal se tornou uma cerâmica ideal na Odontologia para próteses dentárias (Denry & Kelly, 2008). Dentre as formulações dos materiais cristalinos, a zircônia estabilizada por ítria (3Y-TZP) apresenta baixa porosidade e maior densidade (Zarone et al., 2011).

Ao ser utilizada para confecção de restaurações, a cerâmica 3Y-TZP passa pela fresagem dos blocos pré-sinterizados, seguido pela sinterização em altas temperaturas (Volpato et al., 2011). Quando as restaurações são obtidas pelo processo de usinagem dos blocos pré-sinterizados, os blocos são processados pelo sistema CAD / CAM, no qual a restauração será pré-moldada com dimensões 25% a 30% maiores do que a restauração final (dependendo das composições do lote dos blocos) para que, após a sinterização, a contração seja compensada na restauração final (Miyazaki et al., 2009; Gautam et al., 2016).

As propriedades mecânicas da zircônia são influenciadas significativamente pelo tamanho do grão. Temperaturas mais elevadas e maiores tempos de sinterização produzem grãos maiores, gerando maior porosidade na microestrutura e, conseqüentemente, menores propriedades mecânicas. Desta forma, a etapa de

sinterização é determinante no desempenho mecânico do material (Chevalier et al., 2004; Gautam et al., 2016). Durante a mudança da fase tetragonal para monoclínica (t-m) ocorre aumento do volume dos grãos em média de 4%. Esse aumento de volume é responsável por estabilizar possíveis falhas, microfissuras e defeitos confinados dentro da camada de transformação de fase, evitando que se propaguem pela microestrutura da zircônia (Amaral et al., 2013).

Entretanto, apesar da zircônia apresentar excelentes propriedades mecânicas, algumas desvantagens podem ser observadas no material. Devido à menor translucidez, a estética tem característica inferior quando comparada às cerâmicas parcialmente cristalinas e não cristalinas (Pieger et al., 2014; Zhang & Lawn, 2018). Algumas variações de Y-TZP surgiram como a 4-Y TZP, 5-Y TZP, dependendo da quantidade de ítria adicionada à composição (Hannink et al., 2000; Denry & Kelly, 2008). Porém, dentre os materiais cerâmicos utilizados na Odontologia, a zircônia estabilizada por ítria (3Y-TZP) é a que possui maior resistência mecânica. Por outro lado, devido à natureza rígida e maior dureza, a zircônia estabilizada por ítria (3Y-TZP) apresenta asperização difícil (Wang et al., 2013). Além disso, devido a maior densidade dos cristais de zircônia e ausência de matriz vítrea, a superfície é resistente à ação de ácidos, o que dificulta a obtenção de área adequada para união entre o cimento resinoso e a restauração cerâmica. (Özcan & Vallittu, 2003; Casucci et al., 2009; Smielak & Klimek, 2015).

Na busca para melhorar a união entre o cimento resinoso e a superfície da zircônia, alguns protocolos são utilizados com o objetivo de aumentar a rugosidade, melhorar a molhabilidade e aumentar a energia de superfície da cerâmica (Alagiriswamy et al., 2020). O jateamento com partículas de óxido de alumínio é o método mais utilizado, promovendo a abrasão mecânica da superfície da cerâmica pelo impacto das partículas e resultando numa superfície mais rugosa (Fischer et al., 2008; Aurélio et al., 2016). Outro tratamento de superfície utilizado é o jateamento triboquímico. Nesse sistema, são utilizadas partículas de alumina revestidas com sílica (Atsu et al., 2006; Xible et al., 2006; Tzanakakis et al., 2016). Este tratamento tem como objetivo aumentar a concentração de sílica na superfície da zircônia para melhorar a ligação com cimentos à base de 10-metacriloiloxidecil dihidrogenofosfato (MDP) (Özcan & Vallittu, 2003; D'Amario et al., 2010). Porém, alguns estudos

mostraram que a resistência de união foi similar ao promovido pelo jateamento convencional (Kumbuloglu et al., 2006; Tsukakoshi et al., 2008; Xible et al., 2006). Além disso, quando a superfície da cerâmica foi jateada com partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica, o efeito desse condicionamento foi ineficiente ou reduzido após a limpeza em banho ultrassônico (Nishigawa et al., 2008; Cattani Lorente et al., 2010). Além desses tratamentos, o uso do ácido hidrófluorídrico em concentrações e tempos de aplicação maiores (40% aplicados por 210 segundos) também foram avaliados em zircônia (Menani et al., 2014). No entanto, o tempo e a concentração do ácido hidrófluorídrico ainda são considerados um problema para as cerâmicas à base de zircônia.

Outro tratamento de superfície é o uso de lasers. Estudos prévios demonstraram aumento nos valores de rugosidade e resistência da união com cimentos resinosos quando o laser de ítria-alumínio dopado com neodímio foi usado (Nd: YAG) (Akin et al., 2011; Paranhos et al., 2011; Usumez et al., 2013). Além disso, houve aumento na transformação de fase monoclinica e microfissuras na superfície submetida ao tratamento (Usumez et al., 2013). Entretanto, o laser de dióxido de carbono (CO_2) promoveu aumento nos valores de resistência de união com determinados níveis de potência (Ersu et al., 2009); porém, houve redução nos valores quando a potência foi ajustada em 5W (Ural et al., 2012). Por outro lado, o uso do laser de granada de ítria e alumínio dopado com érbio (Er: YAG) mostrou valores superiores em relação ao grupo controle e ao grupo submetido ao jateamento com partículas de óxido de alumínio e semelhantes aos do laser Nd: YAG (Akin et al., 2011; Akin et al., 2012). Entretanto, os resultados do tratamento com laser ainda são controversos na literatura (Tzanakakis et al., 2016).

Desta forma, o tratamento mais utilizado na superfície da zircônia é o jateamento com partículas de óxido de alumínio (Tzanakakis et al., 2016). Entretanto, foi observado que o impacto das partículas na superfície da zircônia (Y-TZP), gera indução de tensões compressivas, resultando na transformação da fase (t-m), reduzindo a resistência à flexão. Assim, estas tensões externas promovem alterações na estabilidade estrutural da zircônia, deixando mais susceptível à degradação a longo prazo (Kosmac et al., 1999; Zhang et al., 2004; Zhang et al., 2006; Aurélio et al., 2016). Variações na técnica de aplicação de

partículas com diferentes tamanhos e pressões têm sido analisadas. Estudos prévios mostraram que partículas menores produzem melhores morfologias e maiores áreas de superfícies na cerâmica. Já ambos os tamanhos de partículas parecem não influenciar nas propriedades mecânicas da Y-TZP, obtendo resultados superiores de resistência à flexão (Özcan et al., 2013; Souza et al., 2013; Curtis et al., 2006).

Devido ao fato do jateamento com partículas de óxido de alumínio na superfície da zircônia reduzir as propriedades mecânicas, estudos prévios tem aplicado tratamentos na superfície da cerâmica antes das fases de sinterização (Passos et al., 2015; Moon et al., 2011; Ebeid et al., 2018; Kurtulmus-Yilmaz et al., 2020; Monaco et al., 2013; Abi-Rached et al., 2015; Ramos-Tonello et al., 2017; Saade et al., 2019; Zens et al., 2019; Yilmaz et al., 2021; Martins et al., 2019). Além disso, foi observado que tratamentos de superfície aplicados nessa fase, promovem diferentes texturas na superfície da zircônia (Moon et al., 2011; Kurtulmus-Yilmaz et al., 2020), aumentando os valores de rugosidade e da resistência de união ao cimento resinoso (Abi-Rached et al., 2015).

Recentemente, um novo tratamento de superfície foi proposto na tentativa de melhorar as condições da superfície da zircônia. Estudo prévio, analisou diferentes concentrações da pasta de dióxido de zircônia (ZrO_2) com nanopartículas de carbono aplicadas na superfície da zircônia pré-sinterizada (Jo et al., 2020). As partículas de ZrO_2 através de ligações de hidrogênio se conectam à superfície da zircônia, enquanto o carbono é responsável por gerar porosidade na superfície da zircônia após passar pela fase de sinterização, aumentando os valores de resistência de união da zircônia ao cimento resinoso (Jun et al., 2006; Jo et al., 2020).

Desse modo, tratamentos de superfície na zircônia em sua fase prévia à sinterização, utilizando diferentes parâmetros como o uso da pasta de dióxido de zircônia (ZrO_2) e diferentes pressões para o jateamento com partículas de óxido de alumínio, podem ser alternativas viáveis na tentativa de melhorar a rugosidade de superfície da cerâmica objetivando promover interação efetiva entre a superfície da cerâmica e os cimentos resinosos, reduzindo os problemas de mudanças de fase a longo prazo (Yilmaz & Okutan, 2021). Além disso, a aplicação de substâncias químicas na superfície de entalhe da restauração de zircônia tem sido

extensivamente estudada. Neste sentido a molécula de MDP (10-Metacriloiloxidecil dihidrogeno fosfato) associada com jateamento com partículas de Al_2O_3 é o tratamento que tem mais evidências científicas (Garari et al., 2010) e este tratamento tem sido o padrão ouro para o sucesso clínico da cimentação entre a zircônia com cimentos resinosos (de Araújo Neto et al., 2021).

PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da aplicação de uma pasta de ZrO_2 associada ao jateamento com partículas de Al_2O_3 de 50 μm utilizando diferentes pressões na zircônia 3Y-TZP pré-sinterizada para análise da rugosidade, energia livre de superfície (ELS), transformação de fase (t-m) e resistência de união ao microcisoramento ($RU_{\mu C}$).

Três hipóteses nulas foram testadas: (1) os diferentes tratamentos de superfície com pasta de ZrO_2 não promoveriam alteração na rugosidade da cerâmica e ELS da cerâmica; (2) os diferentes tratamentos de superfície com pasta de ZrO_2 não promoveriam maiores valores de resistência de união do cimento resinoso à zircônia; e, (3) os grupos com aplicação da pasta ZrO_2 não promoveriam a transformação da fase (t-m).

Este trabalho foi apresentado no formato alternativo de tese de acordo com as normas estabelecidas pela deliberação 002/06 da Comissão Central de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Campinas.

2 - ARTIGO: Bond strength and surface characterization of pre-sintered zirconia after different treatments using ZrO₂ slurry

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the effect of the application of a ZrO₂ slurry associated with sandblasting with 50 µm aluminum oxide particles (Al₂O₃) on pre-sintered zirconia 3Y-TZP on surface roughness, tetragonal to monoclinic phase transformation (t-m), surface free energy (SFE) and microshear bond strength (µSBS). Specimens of zirconia (7.2 mm x 7.8 mm x 2 mm thick) were fabricated and randomly divided into six groups (n = 24) and submitted to the surface treatments: Control group, without surface treatment; POS group, sandblasted with 50 µm Al₂O₃ particles at a pressure of 3 bar for 15 s after sintering the zirconia (Ivoclar); ZIR group, application of ZrO₂ slurry (Zirlink, Shin Dental Products) on the pre-sintered zirconia surface; PZ2, PZ3 and PZ4 groups, sandblasted with 50 µm Al₂O₃ particles at a pressure of 2, 3 and 4 bar for 15 s + ZrO₂ slurry, before sintering the zirconia. The surface roughness (n = 10) was evaluated with a confocal microscope and 3D images of the ceramic surface. Raman spectroscopy (n = 10) evaluated the phase transformation (t-m) of the ceramic. The surface free energy (SFE) was evaluated with a goniometer (n = 10). Three cylinders of resin cement (Panavia F 2.0; Kuraray Noritake) were made in each specimen (n = 10), stored in deionized water for 24 hours at 37°C and submitted to the µSBS test in an Instron at a crosshead speed of 1 mm/min until failure. Scanning Electron Microscope (SEM) (n = 2) and Energy dispersion spectrum (EDS) (n = 2) were performed to characterize the surface. Data were submitted to one-way ANOVA and Tukey post hoc test (α = 0.05) and showed that the control group and ZIR group presented the lowest values of surface roughness. The PZ4 and POS groups showed higher roughness values and were statistically similar. The application of the different treatments significantly affected the µSBS of the resin cement on the zirconia surface. The monoclinic phase was observed only in the POS group. In conclusion, the use of ZrO₂ paste alone or associated with abrasion by aluminum oxide particles (Al₂O₃) showed a promising effect on the bond strength after 24 hours.

Keywords: zirconia; surface treatment; bond strength; roughness; ceramics.

INTRODUCTION

Yttria-stabilized zirconia (3Y-TZP) has been studied and considered as a good alternative for indirect restorative material in Dentistry (Hansen et al., 2018) because of their high mechanical strength, low thermal conductivity, good chemical stability, color stability and high toughness (Della Bona, 2009; Zang et al., 2016). The cementation procedure is an important step to ensure adequate retention, marginal sealing and longevity with indirect ceramic restorations. However, when compared to glass ceramic restorations, the bond strength is lower for zirconia-based ceramics when luted with resin luting agent (Pjetursson et al., 2007; Örtorp et al., 2012; Xie et al., 2016). This is due to the densely packed structure of zirconia crystals and the absence of a glassy matrix, making its surface acid-resistant. As result, micromechanical silica-silane bonds cannot be obtained, which makes it difficult to achieve an adequate and durable resin luting agen bonding to ceramic material (Özcan & Vallittu, 2003; Smielak & Klimek, 2015). Therefore, roughening the surface of densely sintered zirconia remains a challenge in dentistry.

Although there are a variety of alternative methods to generate retentions on the zirconia surface such as (airborne-particle abrasion and lasers), airborne-particle abrasion with Al_2O_3 is the most used method, promoting micromechanical retention of the ceramic surface by the impact of the particles (Fischer et al, 2008; Aurélio et al., 2016). However, zirconia is a densely sintered material and consequently exhibits high hardness, requiring higher air pressure and/or coarser Al_2O_3 particles capable of promoting a desirable surface roughness (Wang et al., 2014). It was observed that the abrasion protocols affect the target surface with hard particles at high velocities; witch also induces an unfavorable transformation of the material from a tetragonal (t) to monoclinic phase (m). This results in the buildup of surface compression, subsurface tension, and residual flaws, which can alter structural stability, increase the susceptibility to long-term degradation, and promote cracks and damage to the ceramic (Kosmac et al., 1999; Zhang et al., 2004; Zhang et al., 2006; Aurélio et al., 2016). Thus, the development of techniques to promote retention on the zirconia surface and, consequently, increase the bond strength of resinous materials to ceramic without causing damage to its surface is necessary (Strasser et al., 2018).

Recently, a new zirconia surface treatment method, sintering after applying ZrO₂ slurry (Zirlink, Shin Dental Products) with carbon nanoparticle to pre-sintered zirconia surface has been introduced with the aim of improving the bond strength by increasing zirconia surface porosity and roughness (Jo et al., 2020). Previous studies showed that ZrO₂ particles can bond to the zirconia surface, while the carbon nanoparticles are responsible for generating porosity on the zirconia surface after going through the sintering phase, increasing bond strength values (Jun et al., 2006; Jo et al., 2020; Yilmaz & Okutan, 2021). Another study analysed the effect of different concentrations of ZrO₂ slurry with carbon nanoparticle applied to the surface of the pre-sintered zirconia on bonding strength and verified that the use of ZrO₂ slurry and self-adhesive resin cement could be an effective method to obtain increased bond strength between zirconia and resin cement (Jo et al., 2020).

In addition, performing air abrasion before sintering the zirconia, while the material has lower hardness when compared to final sintered state (Ramos-Tonello et al. 2017), can be a viable alternative to promote an effective interaction between the ceramic surface and resin luting agent, can reduce the early phase transformation (Moon et al., 2011). The association of different sandblasting air pressures with Al₂O₃ particles followed by the application of ZrO₂ slurry could generate a surface retention pattern not yet explored in the literature, opening possibilities for further investigations. Furthermore, the application of chemical substances onto intaglio surface of the zirconia restoration has been extensively studied. In this sense the MDP molecule (10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate) after Al₂O₃ sandblasting is the treatment that has more scientific evidence (Garari et al., 2010) and this treatment has been established as the gold standard for clinical success cementation between zirconia ceramic and resin cements (de Araújo Neto et al., 2021).

Thus, the aim of this study was to evaluate the application of a ZrO₂ slurry (Zirlink, Shin Dental Products) and its association with sandblasting with 50 µm Al₂O₃ particles on pre-sintered zirconia for roughness, surface free energy (SFE), phase transformation and microshear bond strength (µSBS). Three null hypotheses were tested: (1) the different surface treatments with ZrO₂ slurry (Zirlink, Shin Dental Products) would not promote alteration on the roughness of the ceramic and SFE; (2) the different surface treatments with ZrO₂ slurry and pressure would not promote

higher bond strength values of the resin cement to the zirconia; and, (3) the ZrO₂ slurry groups would not promote phase transformation (t-m).

MATERIALS AND METHODS

Sample preparations

Pre-sintered zirconia blocks (IPS e.max Zircad, ivoclar, Schaan, Liechtenstein – Shade MO) were cut perpendicular using a water-cooled diamond blade (EXCET Corporation, Enfield, CT, USA) in a low speed saw (Isomet 1000, Buehler, Lake Bluff, IL, USA) to obtain specimens with 14.4mm x 15.6mm x 2mm thick.

The ceramic specimens were wet-polished with 400-, 600- and 1,200-grit silicon carbide abrasive papers (Norton, São Paulo, SP, Brazil) in an automatic polisher (APL4; AROTEC, Cotia, SP, Brazil) to obtain flat surfaces. Specimens were ultrasonically cleaned (MaxiClean 750; UNIQUE, Indaituba, SP, Brazil) in deionized water for 6 min and dried with compressed oil-free air. A double-faced diamond disc (KG 7020; KG Sorensen, Barueri, SP, Brazil) coupled to a straight piece on a low-speed air-driven motor (Kavo, Joinville, SC, Brazil) was used to cut the specimens in half. A total of 144 specimens (14.4mm x 7.8mm x 2mm thick) were obtained.

Surface treatments

The ceramic specimens were randomly divided into six groups (n=24), according to the surface treatments: [Control] no surface treatment; [POS] sandblasted with 50 µm Al₂O₃ particles at 3 bar pressure for 15 s, after sintering; [ZIR] application of ZrO₂ slurry (Zirlink, Shin Dental Products Co., Ltd, Seoul, South Korea) to pre-sintered zirconia surface; [PZ2] sandblasted with 50 µm Al₂O₃ particles at 2 bar pressure for 15 s + ZrO₂ slurry, before sintering; [PZ3] sandblasted with 50 µm Al₂O₃ particles at 3 bar pressure for 15 s + ZrO₂ slurry, before sintering; and, [PZ4] sandblasted with 50 µm Al₂O₃ particles at 4 bar pressure for 15 s + ZrO₂ slurry, before sintering.

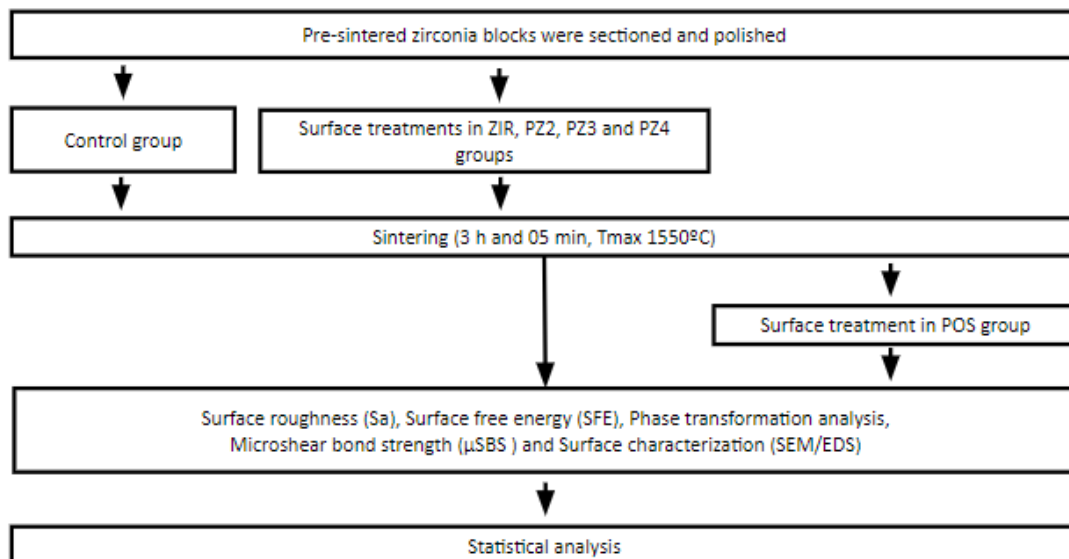
In group ZIR, the surface of ceramic was treated with ZrO₂ slurry (Zirlink, Shin Dental Products) using a brush. The test surfaces of groups POS, PZ2, PZ3 and PZ4 were sandblasted with 50 µm Al₂O₃ particles (Cobra, Renfert GmbH, Hilzingen,

Germany) for 15 s according to the pressure of each group using a sandblasting (BIO-ART, Sao Carlos, Sao Paulo, Brazil) held at a distance of 10 mm and perpendicular to the ceramic surface. Specimens from groups POS, PZ2, PZ3 and PZ4 were rinsed, and ultrasonically cleaned in deionized water (MaxiClean 750; Unique, Indaiatuba, SP, Brazil) for 6 min, and dried with compressed air. After cleaning, the specimens PZ2, PZ3 and PZ4 were treated with a layer of ZrO₂ slurry (Zirlink, Shin Dental Products).

Sintering

All zirconia specimens were sintered in a furnace (Zenotec Fire Cube, Wieland Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim, Germany), reaching 1,500 °C in the first 60 min; temperature at 1,550°C for 30 min; and cooled for 95 min, in a total cycle of 3 h and 5 min. The flow chart of the experimental study set-up is shown in Figure 1.

Figure 1 - Flow chart of the experimental study set-up.



Surface roughness (Sa)

The Confocal Laser Microscope (LEXT OLS4000®, Olympus, Tokyo, Japan - Z minimum resolution: 10 nm; X-Y minimum resolution: 120 nm) coupled with the OLS4000 software (Olympus, Japan) was used to analyze the zirconia surface

roughness and to produce topographic images in 3D. The surface roughness ($n = 10$) was analyzed in μm , with an area of approximately 0.5 mm^2 . The roughness value (S_a) of each specimen was obtained from three measurements performed in different regions of the specimen. The S_a parameter describes the arithmetic height deviation from a mean plane three-dimensional, and corresponds to the two-dimensional parameter R_a , which measures surface roughness by detecting the maximum peak.

Surface free energy (SFE)

The SFE measurements were carried out at room temperature in a goniometer (Drop shape analyzer DSA25E, Krüss, Hamburg, Germany) using the sessile drop technique. SFE was measured using two liquids with different surface tensions: A $2\text{-}\mu\text{L}$ drop of deionized water or diiodomethane was dripped onto the abraded surface of a zirconia specimen, and the respective contact angles were measured with a software program (GBX Digidrop, Bourg de Péage, France), 30 s after the drop has contacted the surface. The OWRK method (Owen, Wendt, Rabel and Kaelble) was used to obtain the dispersive and polar energy of the zirconia. The sum of the dispersive and polar energy represents the SFE of the zirconia specimen (Al-Akhali et al., 2021; Bitencourt et al., 2021).

Phase transformation analysis

The Raman spectra for analysis of the phase transformation ($n=10$) were obtained using a confocal Raman spectrometer (SENTERRA, Bruker Optik GmbH, Germany). The measurements were performed at three different points, with a wavelength of 532 nm , nominal power of 20 mW , focused on the specimens by a lens with magnitude of $100\times$. The selected confocal pinhole aperture was $50 \mu\text{m}$. Each spectrum obtained is an average of eight successive measurements with 60 s of integration time and spectral resolution of $3\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$. Spectra were baseline corrected and normalized using Origin software (OriginPro, Version 2018. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

The calculation of the volume percentage of the monoclinic phase (V_m) was made using the equation proposed by Clarke and Adar (1982):

$$V_m = \frac{I_m^{178} + I_m^{189}}{0.97(I_t^{146} + I_t^{260}) + I_m^{178} + I_m^{189}} \quad (1)$$

Where I_m and I_t refer to the intensities of the monoclinic and the tetragonal phase, respectively, and the superscript number refers to the wavenumber of the peak. The peak intensity ratio of these phases was determined quantitatively by measuring the integral area of the associated bands.

Microshear bond strength (μ SBS)

A layer of primer (Clearfil Ceramic Primer Plus, Kuraray Noritake Dental Inc. Tokyo, Japão) was applied on the ceramic surface with a microbrush, according to the manufacturer instructions of Panavia V5 resin cement (Kuraray Noritake Dental Inc., Tokyo, Japan, shade A2). A thin layer of tooth Primer (Kuraray Noritake Dental Inc., Tokyo, Japan) was applied before the resin cement application to improve its chemical curing reaction (de Araújo Neto et al., 2021). Three resin cement (Panavia V5 resin cement (Kuraray Noritake) cylinders (1 mm in diameter x 1 mm thick) were made in each specimen using a polyvinyl silicone matrix (Express XT, 3M, St. Paul, USA). The resin cement was inserted into the orifices of the matrix, and a mylar strip followed by a glass slab were placed over the filled mold. A vertical load of 50 g was applied for 20 s on the glass slab to standardize the height of the resin cement cylinders. Afterwards, the load and glass slab were removed, and the resin cement cylinders were direct light exposed for 20 s using a polywave LED-curing units (Bluephase G2, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) with an irradiance of 1,000 mW/cm² as measured using a radiometer (Model 100, Demetron Research Corporation, Danbury, CT). The elastomer mold was carefully sectioned with a scalpel (Surgical Blades, WR Swann, South Yorkshire, Sheffield, UK) to expose the resin cement cylinder. The cylinder quality was checked by optical microscopy (Olympus Corp, Tokyo, Japan) at 40x magnification. Specimens with flaws, irregularities or bonding defects were discarded and replaced. After, the specimens were storage in deionized water at 37°C for 24 h in a dark oven (Fanen, Sao Paulo, SP, Brazil).

The μ SBS testing was performed in a universal testing machine (model 4411; Instron, Canton, MA, USA). Each zirconia specimen was fixed to the testing device

using a cyanoacrylate adhesive (Super Bonder Power Flex, Loctite, São Paulo, Brazil). A steel wire (0.2 mm in diameter) was looped around the resin cement cylinder at the resin cement/zirconia interface, and a shear force was applied at a crosshead speed of 1.0 mm/min until failure.

The diameter of each resin cement cylinder was measured with a digital caliper (Mitutoyo Corp., Kawasaki, Japan) to calculate the bonded area. Maximum loading was recorded in N and the bond strength was presented in MPa by dividing the maximum loading by the bonded area of each resin cement cylinder. The experimental unit was the ceramic specimens with three cylinders each, with each group containing ten specimens generated approximately thirty cylinders. The average value of the three cylinders on the same specimen was considered the mean value of one specimen. No pretest failures were observed. The mean for μ SBS values each group was obtained from ten specimens ($n = 10$).

The fractured specimens were observed under optical microscopy (EMZ-5 + MA502 series, Meiji Techno, San Jose, CA, USA) at 35x magnification, and the failure modes was classified as follows: 1) adhesive at the ceramic/resin cement interface; 2) cohesive within resin cement; and 3) mixed, involving resin cement and ceramic.

Surface characterization (SEM/EDS)

For Scanning Electron Microscope (SEM) analysis, one random specimen from each group ($n=2$) was sputter coated with gold (SCD 050; Balzers, Schaan, Liechtenstein) for 120 s at 40 mA. For Energy dispersion spectrum (EDS) analysis, other specimens from each group ($n = 2$) were coated with carbon (Desk II with Cabon Accessory - Denton Vacuum, Moorestown, NJ, USA). Readings were performed using an EDS detector (Vantage, Noran Instruments, Middleton, USA) equipped directly on a SEM (JSM 5600 LV; JEOL Tokyo, Japan) with 1,000x and 2,000x magnifications, and operated at 15 kV by the same operator.

Statistical analysis

Data (roughness, SFE and μ SBS) were tested for normality (Shapiro-Wilk) and homoscedasticity (Levene) prior to being analyzed with one-way ANOVA and Tukey's post-hoc test ($\alpha = 0.05$). Surface images were evaluated using descriptive analysis. Statistical analyzes were performed using SigmaPlot 12.0 data analysis software (Systat Software, CA, USA).

RESULTS

Surface roughness (Sa)

Surface roughness values are shown in Figure 2. The control group ($0.51 \pm 0.06 \mu\text{m}$) and the group ZIR ($0.58 \pm 0.04 \mu\text{m}$) showed the lowest surface roughness values without statistical difference between them ($p > 0.05$). The PZ4 group had the highest roughness values ($0.86 \pm 0.10 \mu\text{m}$), significantly higher than PZ3 ($0.76 \pm 0.07 \mu\text{m}$), PZ2 ($0.62 \pm 0.02 \mu\text{m}$), ZIR and control groups ($p < 0.05$). PZ3 and POS groups were significantly higher than PZ2, ZIR and control groups ($p < 0.05$). PZ2 group was significantly higher than control group ($p < 0.05$). No statistical difference was found between PZ4 and POS ($0.78 \pm 0.08 \mu\text{m}$), between PZ3 and POS, and between PZ2 and ZIR ($p > 0.05$).

The 3D roughness images representative of each group are shown in Figure 3. A smoother surface is observed for Control and ZIR groups. PZ4 presented a more irregular surface followed by POS, PZ3 and PZ2 groups.

Figure 2 - Box plot chart of surface roughness (Sa). Groups with the same letters are statistically similar ($p > 0.05$).

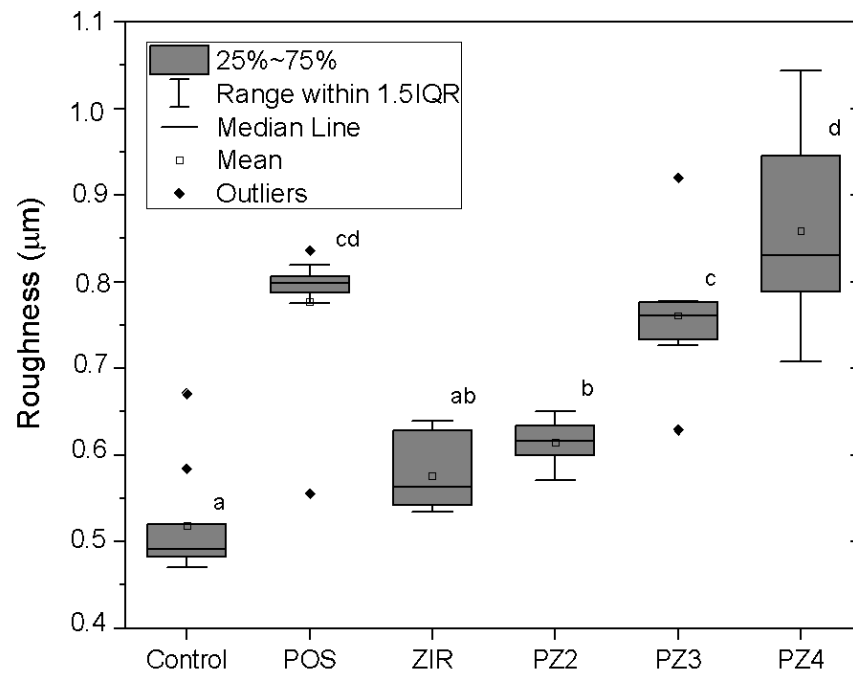
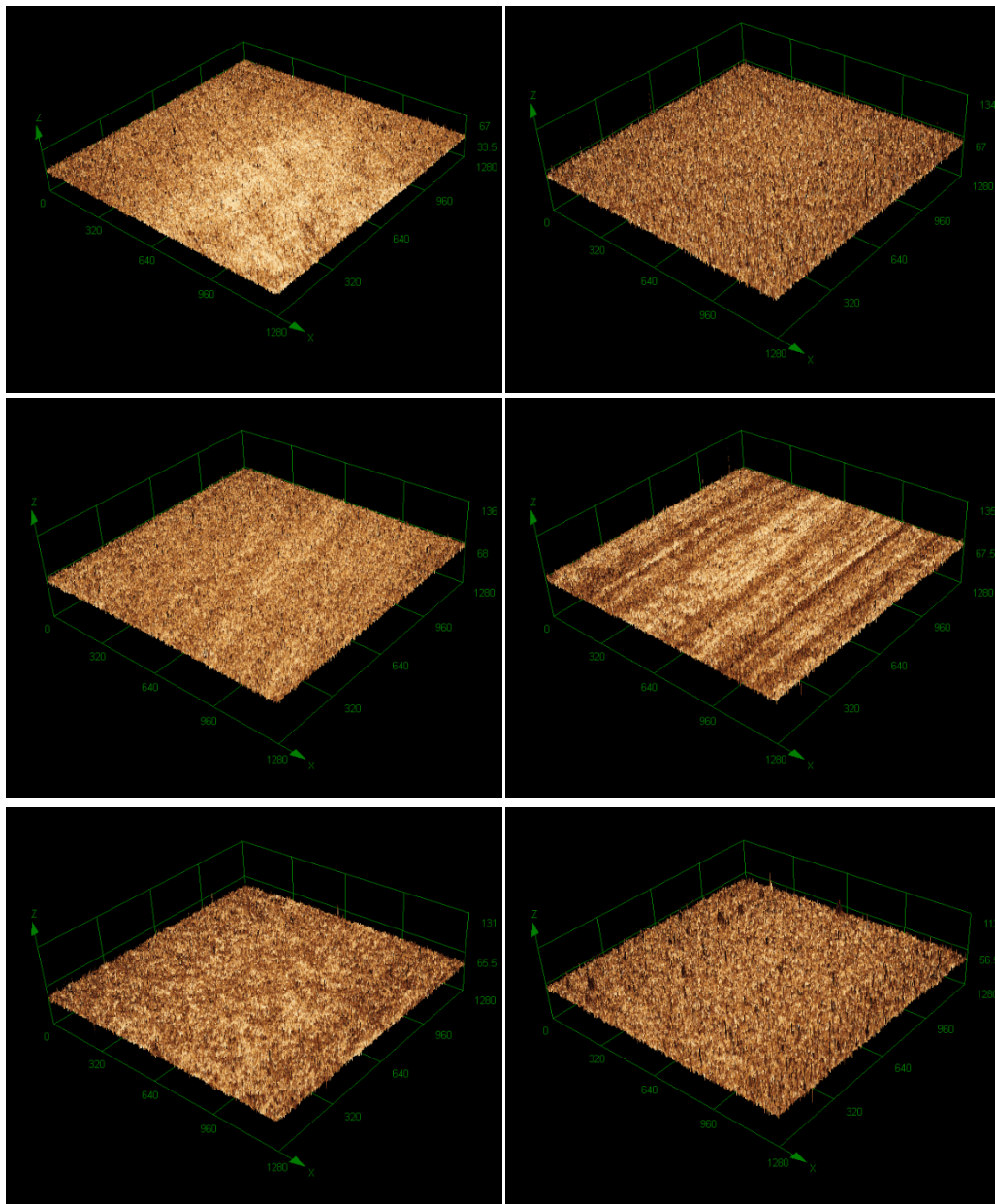


Figure 3 - 3D confocal images of zirconia specimens after different surface treatments. Control group, no surface treatment; (POS) aluminum oxide particles with 50 μm after sintered; (ZIR) ZrO_2 slurry; (PZ2) aluminum oxide particles with 50 μm – 2 bar + ZrO_2 slurry before sintered; (PZ3) aluminum oxide particles with 50 μm – 3 bar + ZrO_2 slurry before sintered; and (PZ4) aluminum oxide particles with 50 μm – 4 bar + ZrO_2 slurry before sintered.



Surface free energy (SFE)

Table 1 shows the contact angles of the polar and dispersive components, and SFE. The water θ presented the lowest values for Control and POS. For diiodomethane θ , Control and ZIR showed statistical differences ($p < 0.001$) in relation to the other groups. Regarding γ_S (mN/m) the groups did not show statistical differences ($p = 0.069$).

Table 1 - Mean $\pm$ SD of contact angles (θ) of probing liquids and surface free energy (γ_S) after surface treatments.

Treatments	Water θ	Diiodomethane θ	γ_S (mN/m)
Control	73.37 $\pm$ 6.32 a	46.68 $\pm$ 1.54 a	75.58 $\pm$ 2.89 a
POS	70.88 $\pm$ 6.77 a	50.49 $\pm$ 1.44 b	73.42 $\pm$ 2.44 a
ZIR	84.6 $\pm$ 3.94 bc	46.53 $\pm$ 1.90 a	76.52 $\pm$ 3.94 a
PZ2	89.49 $\pm$ 4.70 bc	50.69 $\pm$ 1.38 b	67.03 $\pm$ 13.9 a
PZ3	92.06 $\pm$ 4.42 b	50.14 $\pm$ 2.13 b	64.32 $\pm$ 14.35 a
PZ4	83.45 $\pm$ 6.85 c	51.76 $\pm$ 3.33 b	70.34 $\pm$ 9.46 a

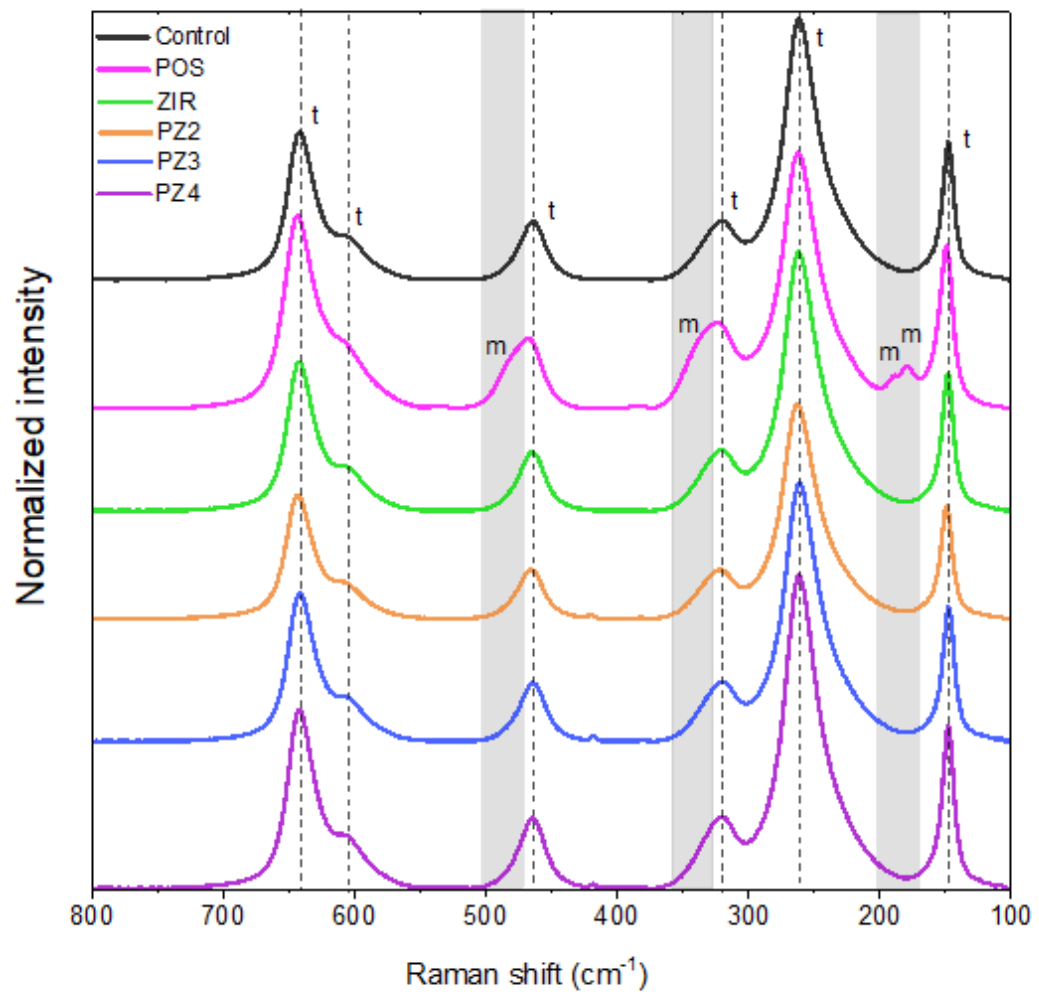
Values followed by the different lower-case superscripts within the same column are statistically different according to Tukey's test ($\alpha = 0.05$).

Phase transformation analysis

Raman spectroscopy was used to evaluate typical bands of the crystalline phase (monoclinic and tetragonal) of zirconia after surface treatment. Figure 4 shows the Raman spectra of the zirconia. According the literature, peaks characteristic of the monoclinic phase are found at 475, 337, 189 and 178 cm^{-1} and the tetragonal phase at 642, 609, 464, 320, 260 and 146 cm^{-1} (Wulfman et al., 2010; Pezzotti &

Porporati, 2004; Suya Prem Anand et al., 2018). It was observed that only the bands referring to the tetragonal phase were shown in all spectra, regardless of the treatment and sandblasting pressure, except for the POS group which showed bands referring to the monoclinic phase. No transformation to monoclinic phase was observed in the Control, ZIR, PZ2, PZ3 and PZ4 groups. For the POS group, the percentage of monoclinic phase was 3%.

Figure 4 - Raman spectra of zirconia ceramics after different surface treatments. Tetragonal and monoclinic phases are located by t and m, respectively.



Microshear bond strength (μSBS)

The μ SBS results are shown in Table 2. Treatments significantly affected μ SBS. Statistical analysis showed that Control had the lowest values statistically different to other groups ($p < 0.05$). The application of ZrO_2 slurry associated or not with sandblasting and different pressure did not affect bond strength values. No statistical difference was found among the groups with ZrO_2 slurry associated or not with sandblasting (POS, ZIR, PZ2, PZ3 and PZ4 groups) ($p > 0.05$).

Table 2 – Means of μ SBS $\pm$ standard deviation (MPa) after different surface treatments.

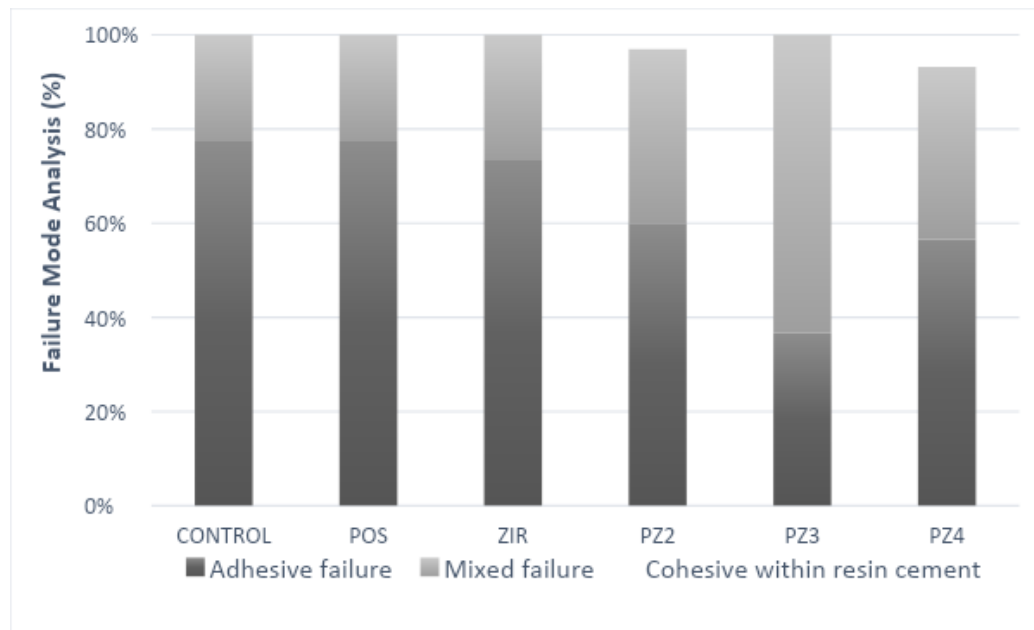
Group	Microshear bond strength (MPa)
Control	8.16 $\pm$ 1.89 a
POS	11.28 $\pm$ 2.58 b
ZIR	11.62 $\pm$ 2.37 b
PZ2	12.42 $\pm$ 1.95 b
PZ3	13.00 $\pm$ 1.07 b
PZ4	13.52 $\pm$ 3.32 b

Values followed by the different lower-case superscript within the column are statistically different ($\alpha = 0.05$).

Fracture pattern analysis

Failure mode results are shown in Figure 5. A predominance of adhesive failures was observed for the groups control (76.6 %), POS (76.6 %), ZIR (73.3 %), PZ2 (60 %) and PZ4 (56.6 %). In the group PZ3 (63.4%), a predominance of failures was mixed. Cohesive failures within resin cement occurred in 3% and 6.8% of the specimens for the PZ2 and PZ4 groups, respectively.

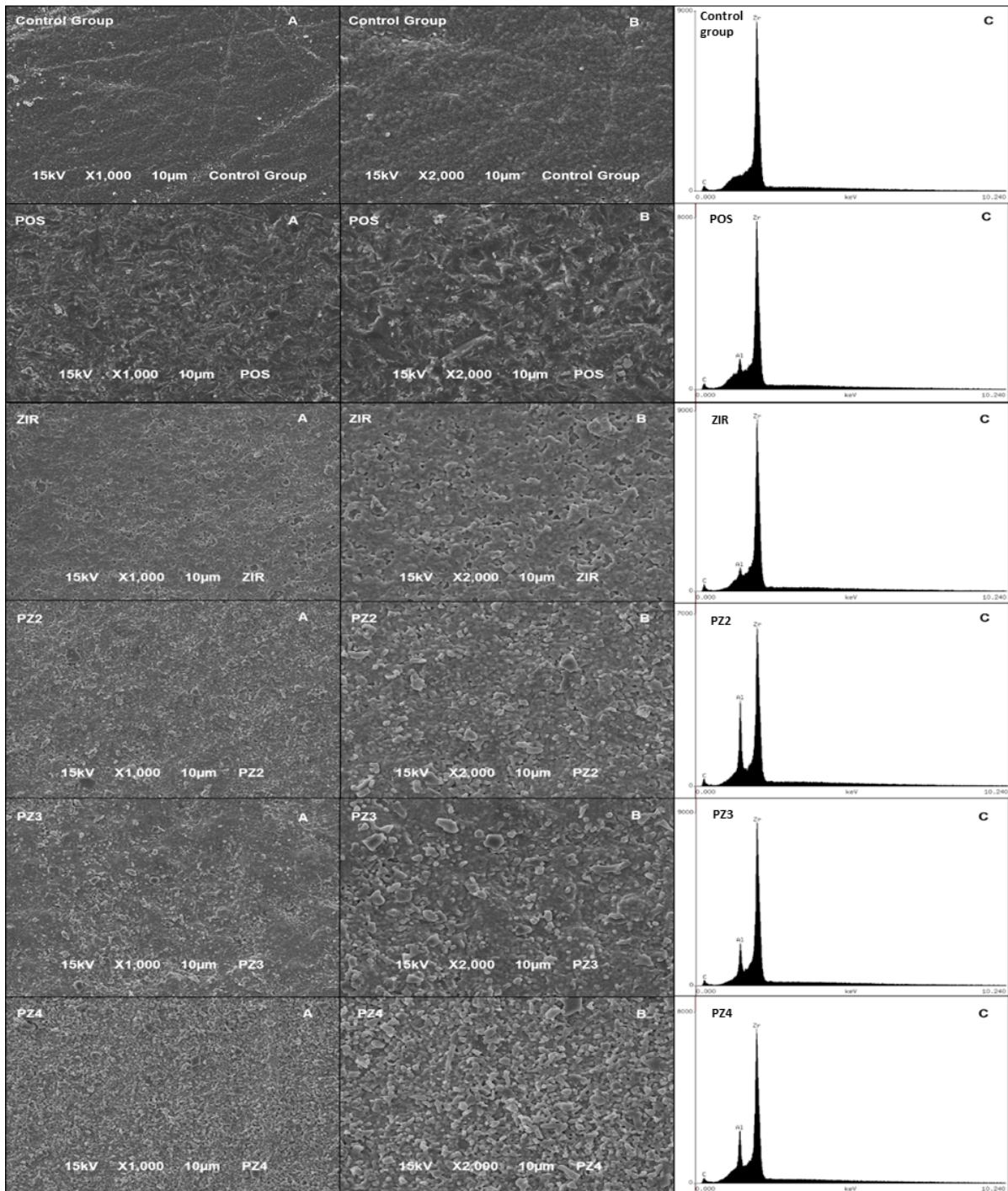
Figure 5 - Failure mode analysis of the debonded specimen (%).



SEM/ EDS evaluation

SEM images of ceramic surfaces are shown in Figure 6. The Control group no surface treatment showed a smooth surface (Figures 6A and 6B). The group POS presented an irregular surface, due to the mechanical abrasion with particles of Al_2O_3 after sintering. Regarding the treatment with only ZrO_2 slurry (ZIR), it is possible to visualize a relatively homogeneous surface, with layers of zirconia dioxide formed on the surface and grooves with different depths. As the sandblasting pressure increases among groups (PZ2, PZ3 and PZ4), a greater amount of irregular agglomeration of zirconia particles are observed on the surface. High peaks of Zr and Al were found in all groups by the EDS analysis, except Al in the control group (Figure 6C).

Figure 6 – Images (SEM) of the zirconia after different surface treatments with 1,000x (A) and 2,000x (B) magnification and EDS results (C) for control, POS, ZIR, PZ2, PZ3 and PZ4 groups.



DISCUSSION

The first null hypothesis, which stated that the different surface treatments with ZrO₂ slurry would not promote alteration on the roughness of the ceramic and surface-free energy (SFE) was rejected, since changes in roughness were found in relation to the control group. The results showed that, when ZrO₂ slurry was applied after the sandblasting with 50 µm Al₂O₃ (Groups PZ2, PZ3 and PZ4) or only sandblasting (Group POS) had the highest roughness values with statistical difference in relation to the control group. No statistical differences were found in SFE values.

In this study, it was expected that the ZrO₂ slurry with carbon nanoparticle applied on pre-sintered zirconia surface increased the roughness values in relation to the control group. ZrO₂ slurry with carbon nanoparticles can be linked to zirconia surface through hydrogen bonding (Fengqiu et al., 2000; Jo et al., 2020). Since zirconia particles are able to form these bonds with molecules present in water (such as hydrogen), there are agglomerations of zirconia particles interconnect (Fengqiu et al., 2000). After the application of ZrO₂ slurry on the surface of the pre-sintered zirconia, OH-negative ions linked to material surface forming a surface area negatively charged by the ionic adsorption process. After the application of the ZrO₂ slurry followed by the sintering step in high temperatures, the carbon particles retired leave a network of empty spaces, forming a porous and reticulated surface (Jun et al., 2006; Jo et al., 2020).

The results obtained in this study show that the surface roughness average did not increase after the application of ZrO₂ slurry only. This was observed only when ZrO₂ slurry was associated with sandblasting with 50 µm Al₂O₃ in relation to the control group. The images of the SEM (Figure 6) and confocal images (Figure 3) show that the higher pressure for sandblasting (PZ2, PZ3 and PZ4 groups) promoted ceramic surface less homogeneous with more irregularities. The control group showed a smooth surface, while the ZrO₂ slurry had a relatively homogeneous surface due the grooves with different depths. Different sandblasting pressures on the pre-sintered surface was responsible for the highest Sa values. Surface roughness is an important factor to enhance adhesion of zirconia to the resin cement, increasing the surface area, improving the wettability by the reducing the surface

energy and promoting micro mechanical retention for resin cements (Jun et al., 2006; Jo et al., 2020).

Previous studies show that high SFE values showed positive influence on SBS (Yoon et al., 2014; Kim et al., 2018). Besides, in this study it was observed that, regardless of the SFE values, the μ SBS values increased in relation to the control group, corroborating with previous study that showed that the SFE is not considered as an exclusive factor to define the SBS (Bitencourt et al., 2018).

The second hypothesis that stated that different surface treatments with ZrO₂ slurry would not promote higher bond strength values of the resin cement to the zirconia ceramic was rejected. The results indicate that the treatments on ceramic surface (POS, ZIR, PZ2, PZ3 and PZ4 groups) significantly affected the μ SBS of the resin cement to ceramic. The use of ZrO₂ slurry (ZIR group) alone or associated with sandblasting promoted higher bond strength values in relation to the control group. Although the ZIR group did not present a statistical difference in surface roughness in relation to the control group, when the SBS was analyzed, the use of ZrO₂ slurry (ZIR group) promoted higher bond strength values in relation to the control group. Previous study showed that resin cement penetrates and interlocks with the network of nano-porosities of zirconia surface treated (Aboushelib et al., 2018). In addition, the ZrO₂ slurry with carbon nanoparticle might also increased the bond strength of resin cement by the same way, penetration and interlocking of the resin cement (Jo et al., 2020).

The sandblasting and the pressure promoted bond strength values significantly higher than the control group. No statistical difference was observed among the sandblasted groups (POS, PZ2, PZ3 and PZ4). Furthermore, pressure increased during the sandblasting procedure did not influence the bond strength values. On the other hand, the pre-sintered zirconia has some advantages over the standard treatment after post-sintered step. Sandblasting on the densely sintered zirconia promotes surface alterations such as sharp depressions and protrusions, which might result in concentrating stresses and decreasing the flexural strength values. Therefore, for pre-sintering treated surfaces, depressions and protrusions could become rounded by the sintering process, filling the cracks and increasing fracture strength strength (Passos et al., 2015) by absence of the monoclinic phase in the microstructure (Amaral et al. 2013). In addition, when working with a pre-sintered zirconia, it is also possible to interact with less rigid surface (Wang et al.,

2014), more likely to generate other roughness patterns through mechanical blasting with Al_2O_3 particles.

Furthermore, to simulate a clinical procedure for cementing zirconia ceramic restorations, two primers (Clearfil Ceramic Primer Plus and Tooth Primer - Kuraray Noritake) were used before the Panavia V5 resin cement (Kuraray Noritake). Initially, Clearfil Ceramic Primer Plus was applied to the zirconia and the Tooth Primer was primed on the surface. Initially, Clearfil Ceramic Primer Plus was applied to the zirconia and the Tooth Primer was primed on the surface. Both primers (Clearfil Ceramic Primer and Tooth Primer) have 10-MDP monomer in their composition. The chemical bond with metallic oxides (such as zirconium oxide) can be obtained to surface treatment with the 10-MDP monomer (Serichetaphongse et al., 2022). Bonding of resin luting agent to zirconia occurs with the 10-MDP monomer and is based on the chemical reaction between the hydroxyl chains of the monomer to zirconium oxide (Negreiros et al., 2021). Previous study showed that both primers are used in the pretreatment of indirect zirconia restorations and prepared teeth (Manso & Carvalho, 2017).

Sandblasting with Al_2O_3 is a suitable method to improve retention; however, it may stress the zirconia surfaces and accelerate the tetragonal (t) to the monoclinic phase (m) transformation (Kormac et al., 1999; Tholey et al., 2009). That phase transformation is a mechanism that occurs in the superficial grains of the ceramic surface, promoting volume increase (3 to 5%) around the area of the surface defects (Salazar et al., 2010). The phase transformation spreads throughout the material subsurface, with in grain pullout and an increase in roughness (Sato & Shimada, 1985), jeopardizing the fracture toughness and strength (Chevallier et al. 2007).

In the current study, Raman spectra showed that the phase transformation obtained in this study did not reveal any changes from the tetragonal (t) to the monoclinic phase (m), except for the POS group with the 3% monoclinic phase. Therefore, these results confirm that are not reduction in zirconia mechanical properties due to the induction of compressive stresses generated by the change from tetragonal to monoclinic phase (Kosmač et al., 1999; Zhang et al., 2004; Zhang et al., 2006; Della Bona, 2009; Aurélio et al., 2016). Thus, the third hypothesis that stated that the ZrO_2 slurry groups (ZIR, PZ2, PZ3 and PZ4) would not promote t-m phase transformation was accepted.

Previous studies have evaluated surface treatments on zirconia in the pre-sintered phase (Kurtulmus-Yilmaz et al., 2020; Ramos-Tonello et al., 2017; Yilmaz & Okutan, 2021; Okutan et al., 2021; Martins et al., 2019). Roughness and μ SBS values showed statistically superior values in relation to the control group (sintering only) and for the groups submitted to airborne-particle abrasion in the post-sintering phase (Yilmaz & Okutan, 2021; Martins et al., 2019; Ramos-Tonello et al., 2017). Reduced values were observed in relation to post-sintering treatments (Okutan et al., 2021). However, it was possible to observe a variation in the parameters used in the studies during the application of surface treatment, such as the pressure, alumina particles size and sandblasting time (Yilmaz & Okutan, 2021; Martins et al., 2019). Therefore, it is possible to consider that the use of different parameters associated with the application on the surface of pre-sintered zirconia can be a way for the formation of new surface patterns.

The analysis of failure modes showed predominance of adhesive failures for all groups with or without surface treatment, except for the PZ3 group where the failure predominance was mixed. It is interesting that the number of adhesive failures in the ceramic were high. This fact seems to indicate that the bulk integrity of the cements in general was better preserved than the bond to the ceramic surface.

The association of different surface treatment may represent a limitation for the operator since it increases the number of steps. Therefore, the ZIR group did not present a monoclinic phase after sintering and showed statistically similar μ SBS values among the groups (ZIR, POS, PZ2, PZ3 and PZ4) with statistical difference in relation to the control group. It is possible that further investigations with ZrO_2 slurry can establish this procedure as an alternative and effective surface treatment. In addition, as ZrO_2 slurry is a material with few investigations, care is needed for application on the ceramic surface, such as number of layers and the best way to apply it. Therefore, future studies should be carried out to investigate other possible factors, such as number of application layers of ZrO_2 slurry, longer storage periods, thermal cycling, and fatigue to determine the durability of the bonded ceramic restorations.

CONCLUSION

Based on the results of this study, it can be concluded that:

1 - The use of ZrO₂ slurry associated with airborne-particle abrasion promoted an increase in roughness, in addition to changes in surface topography in relation to the control group.

2 - The use of ZrO₂ slurry alone or associated with airborne-particle abrasion promoted an increase in μ SBS in relation to the control group.

3 – No monoclinic phase was observed for control group or groups treated with ZrO₂ slurry. A 3% monoclinic content was observed for post-sintered sandblasted zirconia

Acknowledgements

This study was supported by CAPES (Coordination for the Improvement of Higher-Level Personnel. Finance Code 001) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development - grant 304493/2014-7). Thanks are expressed to technician Adriano Covelli (ICDE - Technical ivoclar) for support in the laboratory.

REFERENCES

1. Hansen TL, Schriwer C, Øilo M, Gjengedal H. Monolithic zirconia crowns in the aesthetic zone in heavy grinders with severe tooth wear - An observational case-series. J Dent 2018;72:14-20.
2. Della Bona A. Bonding to ceramics: scientific evidence for clinical dentistry. 1^a ed. São Paulo: Artes Médicas, 2009.
3. Zang F, Inokoshi M, Batuk M, Hadermann J, Naert I, Van Meerbeek B, Vleugels. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations. J Dent Mater 2016;32:e327-e337.
4. Ortho A, Kihl ML, Carlsson GE. A 5-year retrospective study of survival of zirconia single crowns fitted in a private clinical setting. J Dent 2012;40:527-30.
5. Pjetursson BE, Sailer I, Hämmerle CH. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an

observation period of at least 3 years. Part I: single crowns. *Clin Oral Implant Res* 2007;18:73-85.

6. Xie H, Li Q, Zhang F, Lu Y, Tay FR, Qian M, Chen C. Comparison of resin bonding improvements to zirconia between one-bottle universal adhesives and tribochemical silica coating, which is better? *Dent Mater* 2016;32:403-11.

7. Özcan M, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater* 2003;19:725-31.

8. Smielak B, Klimek L. Effect of hydrofluoric acid concentration and etching duration on select surface roughness parameters for zirconia. *J Prosthet Dent* 2015;113:596-602.

9. Fischer J, Grohmann P, Stawarczyk B. Effect of zirconia surface treatments on the shear strength of zirconia/veneering ceramic composites. *Dent Mater J* 2008;27:448-54.

10. Aurélio IL, Marchionatti AME, Montagner AF, May LG, Soares FZM. Does air particle abrasion affect the flexural strength and phase transformation of Y-TZP? A systematic review and meta-analysis. *Dent Mater* 2016;32:827-45.

11. Wang RR, Lu CL, Wang G, Zhang DS. Influence of cyclic loading on the fracture toughness and load bearing capacities of all-ceramic crowns. *Int J Oral Sci* 2014;6:99-104.

12. Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater* 1999;15:426-33.

13. Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater* 2004;71:381-86.

14. Zhang Y, Lawn BR, Malament KA, Van Thompson P, Rekow ED. Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. *Int J Prosthodont* 2006;19:442-48.

15. Strasser T, Preis V, Behr M, Rosentritt M. Roughness, surface energy, and superficial damages of CAD/CAM materials after surface treatment. *Clin Oral Investig* 2018;22:2787-97.

16. Jo Y-B, Ahn J-J, Lee S-H, Park, T, Huh J-B. The Effect of ZrO₂ Slurry Application to the Pre-sintered Zirconia Surface on Bonding Strength. *Korean Acad Oral Maxillofac Implantol* 2020;24:76-82.
17. Jun IK, Koh YH, Song JH, Lee SH, Kim HE. Improved compressive strength of reticulated porous zirconia using carbon coated polymeric sponge as novel template. *Mater Lett* 2006;60:2507-10.
18. Yilmaz AD, Okutan Y. Effect of air-abrasion at pre- and/or post-sintered stage and hydrothermal aging on surface roughness, phase transformation, and flexural strength of multilayered monolithic zirconia. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2021;109:606-616.
19. Ramos-Tonello CM, Trevizo BF, Rodrigues RF, Magalhães APR, Furuse AY, Lisboa-Filho PN, et al. Pre-sintered Y-TZP sandblasting: Effect on surface roughness, phase transformation, and Y-TZP/veneer bond strength. *J Appl Oral Sci* 2017;25:666-73.
20. Moon JA, Kim SH, Lee JB, Ha SR, Choi YS. The effect of preparation order on the crystal structure of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal and the shear bond strength of dental resin cements. *Dent Mat* 2011;27:651-63.
21. Garari M, Gloria F, Napoli E, Pujia AM. Zirconia: cementation of prosthetic restorations. Literature review. *Oral Implantol* 2010;3:25-9.
22. de Araújo Neto VG, Soto-Montero J, de Castro EF, Feitosa VP, Rueggeberg FA, Giannini M. Effects of shades of a multilayered zirconia on light transmission, monomer conversion, and bond strength of resin cement. *J Esthet Restor Dent* 2021;1-11. doi: 10.1111/jerd.12821.
23. Al-Akhali M, Al-Dobaei E, Wille S, Mourshed B, Kern M, Influence of elapsed time between airborne-particle abrasion and bonding to zirconia bond strength. *Dent Mater J* 2021;37:516-22.
24. Bitencourt SB, Santos DM, Bastos-Bitencourt NA, Rangel EC, Cruz NC, Bonfante EA, De Souza GM, Pesqueira AA, Surface characterization of different surface treatments associations with plasma and bonding analysis of Y-TZP and the veneering ceramic. *Dent Mater J* 2021;37:1873-83.
25. Clark DR, Adar F. Measurement of the crystallographically transformed zone produced by fracture in ceramics containing tetragonal zirconia. *J Am Ceram Soc* 1982;65:284-88.

26. Wulfman C, Sadoun M, Lamy de la Chapelle M. Interest of raman spectroscopy for the study of dental material: The zirconia material example. *IRBM* 2010;31:257-62.
27. Pezzotti G, Porporati AA. Raman spectroscopic analysis of phase-transformation and stress patterns in zirconia hip joints. *J Biomed Opt* 2004;9:372-84.
28. Suya Prem Anand P, Arunachalam N, Vijayaraghavan L. Effect of grinding on subsurface modifications of pre-sintered zirconia under different cooling and lubrication conditions. *J Mech Behav Biomed Mater* 2018;86:122-30.
29. Fengqiu T, Xiaoxian H, Yufeng Z, Jingkun G. Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions. *Ceram Int* 2000;26:93-97.
30. Harris AF, Beevers A. The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion. *Int J Adhes Adhes* 1999;19:445-52.
31. Usumez A, Hamdemirci N, Koroglu BY, Simsek I, Parlar O, Sari T. Bond strength of resin cement to zirconia ceramic with different surface treatments. *Lasers Med Sci* 2013;28:259-66.
32. Kin SH, Park CJ, Cho LR, Huh YH. Evaluation of the ceramic liner bonding effect between zirconia and lithium disilicate. *J Prosthet Dent* 2018;120:282-89.
33. Yoon H-I, Yeo IS, Yi YJ, Kim SH, Lee JB, Han JS. Effect of surface treatment and liner material on the adhesion between veneering ceramic and zirconia. *J Mech Behav Biomed Mater* 2014;40:369-74.
34. Bitencourt SB, Dos Santos DM, da Silva EVF, Barão VAR, Rangel EC, da Cruz NC, de Souza GM, Goiato MC, Pesqueira AA. Characterisation of a new plasma-enhanced film to improve shear bond strength between zirconia and veneering ceramic. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2018;92:196-205.
35. Aboushelib MN, Ragab H, Arnaot M. Ultrastructural analysis and long-term evaluation of composite-zirconia bond strength. *J Adhes Dent* 2018;20:33-39.
36. Passos SP, Linke B, Major PW, Nychka JA. The effect of air-abrasion and heat treatment on the fracture behavior of Y-TZP. *Dent Mater* 2015;31:1011-21.
37. Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza ROA. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater* 2013;101:1387-92.
38. Serichetaphongse P, Chitsutheesiri S, Chengprapakorn W. Comparison of the shear bond strength of composite resins with zirconia and titanium using different resin cements. *J Prosthodont Res* 2022;66:109-16.

39. Negreiros WM, de Souza TFS, Noronha MDS, Lopes BB, Giannini M. Adhesion of resin cement to zircônia using argon plasma and primer. *Int J Prosthodont* 2021;34:796-800.
40. Manso AP, Carvalho RM. Dental cements for luting and bonding restorations: self-adhesive resin cements. *Dent Clin North Am* 2017;61:821-34.
41. Tholey MJ, Swain MV, Thiel N. SEM observations of porcelain Y-TZP. *Dent Mat* 2009;25:857-62.
42. Salazar Marocho SM, Studart AR, Bottino MA, Bona AD. Mechanical strength and subcritical crack growth under wet cyclic loading of glass-infiltrated dental ceramics. *Dent Mater* 2010;26:483-90.
43. Sato T, Shimada M. Transformation yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. *J Am Ceram Soc* 1985;68:356-59.
44. Chevallier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res* 2007;37:1-32.
45. Kurtulmus-Yilmaz S, Önöral Ö, Aktore H, Ozan O. Does the application of surface treatments in different sintering stages affect flexural strength and optical properties of zirconia? *J Esthet Restor Dent* 2020;32:81-90.
46. Okutan Y, Kandemir B, Gundogdu Y, Kilic HS, Yucel MT. Combined application of femtosecond laser and air-abrasion protocols to monolithic zirconia at different sintering stages: Effects on surface roughness and resin bond strength. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater* 2021;109:596-605.
47. Martins SB, Abi-Rached F de O, Adabo GL, Baldissara P, Fonseca RG. Influence of Particle and Air-Abrasion Moment on Y-TZP Surface Characterization and Bond Strength. *J Prosthodont* 2019;28:e271-78.

3 CONCLUSÃO

Com base nos resultados deste estudo, pode-se concluir que:

- 1 - O uso da pasta de ZrO_2 associada à abrasão por partículas de Al_2O_3 promoveu aumento nos valores de rugosidade e redução nos valores de ELS, além de alterações na topografia da superfície em relação ao grupo controle.
- 2 - O uso da pasta de ZrO_2 isoladamente ou associada à abrasão por partículas de Al_2O_3 promoveu aumento na RU_μC em relação ao grupo controle.
- 3 - Diferentes tratamentos de superfície com pasta de ZrO_2 na superfície da zircônia na fase pré-sinterizada não apresentaram alterações da fase tetragonal para monoclinica, exceto para o grupo submetido ao jateamento pós-sinterizado.

REFERÊNCIAS*

1. Abi-Rached FO, Martins SB, Almeida-Júnior AA, Adabo GL, Góes MS, Fonseca RG. Air abrasion before and/or after zirconia sintering: surface characterization, flexural strength, and resin cement bond strength. *Oper Dent* 2015;40:E66–75.
2. Al-Akhali M, Al-Dobaei E, Wille S, Mourshed B, Kern M, Influence of elapsed time between airborne-particle abrasion and bonding to zirconia bond strength. *Dent Mater J* 2021;37:516-522.
3. Akin H, Ozkurt Z, Kirmali O, Kazazoglu E, Ozdemir AK. Shear bond strength of resin cement to zirconia ceramic after aluminum oxide sandblasting and various laser treatments. *Photomed Laser Surg* 2011;29:797-802.
4. Akin H, Tugut F, Akin GE, Guney U, Mutaf B. Effect of Er:YAG laser application on the shear bond strength and microleakage between resin cements and Y-TZP ceramics. *Lasers Med Sci* 2012;27:333-338.
5. Alagiriswamy G, Krishnan CS, Ramakrishnan H, Jayakrishnakumar SK, Mahadevan V, Azhagarasan NS. Surface characteristics and bioactivity of zirconia (Y-TZP) with different surface treatments. *J Pharm Bioallied Sci* 2020;12(Suppl 1):S114-S123.
6. Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza ROA. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater* 2013;101:1387-1392.
7. Atsu SS, Kilicarslan MA, Kucukesmen HC, Aka PS. Effect of zirconium-oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin. *J Prosthet Dent* 2006;95:430-436.

* De acordo com as normas da UNICAMP/FOP, baseadas na padronização do International Committee of Medical Journal Editors - Vancouver Group. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o PubMed.

8. Aurélio IL, Marchionatti AME, Montagner AF, May LG, Soares FZM. Does air particle abrasion affect the flexural strength and phase transformation of Y-TZP? A systematic review and meta-analysis. *Dent Mater* 2016;32:827-845.
9. Ban S. Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations. *Jpn Dent Sci Rev* 2008;44:3-21.
10. Bitencourt SB, Santos DM, Bastos-Bitencourt NA, Rangel EC, Cruz NC, Bonfante EA, De Souza GM, Pesqueira AA, Surface characterization of different surface treatments associations with plasma and bonding analysis of Y-TZP and the veneering ceramic. *Dent Mater J* 2021;37:1873-1883.
11. Cattani Lorente M, Scherrer SS, Richard J, Demellayer R, Amezcua-Droz M, Wiskott HWA. Surface roughness and EDS characterization of a Y-TZP dental ceramic treated with the CoJet™ Sand. *Dent Mater* 2010;26:1035-1042.
12. Chevalier J, Deville S, Münch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials* 2004;25:5539-5545.
13. Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJP. The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic. *J Dent* 2006;34:195-206.
14. D'Amario M, Campidoglio M, Morresi AL, Luciani L, Marchetti E, Baldi M. Effect of thermocycling on the bond strength between dual-cured resin cements and zirconium-oxide ceramics. *J Oral Sci* 2010;52:425-430.
15. de Araújo Neto VG, Soto-Montero J, de Castro EF, Feitosa VP, Rueggeberg FA, Giannini M. Effects of shades of a multilayered zirconia on light transmission, monomer conversion, and bond strength of resin cement. *J Esthet Restor Dent* 2021;1-11.

16. Della Bona, A. Bonding to ceramics: scientific evidences for clinical dentistry. 1º ed. São Paulo: Artes Médicas, 2009.
17. Denry I, Kelly JR. 2008. State of the art of zirconia for dental applications. Dent Mater 2008;24:299-307.
18. Ebeid K, Wille S, Salah T, Wahsh M, Zohdy M, Kern M. Evaluation of surface treatments of monolithic zirconia in different sintering stages. J Prosthodont Res 2018;62:210-217.
19. Ersu B, Yuzugullu B, Ruya Yazici A, Canay S. Surface roughness and bond strengths of glass-infiltrated alumina-ceramics prepared using various surface treatments. J Dent 2009;37:848-856.
20. Fischer J, Grohmann P, Stawarczyk B. Effect of zirconia surface treatments on the shear strength of zirconia/veneering ceramic composites. Dent Mater J 2008;27:448-454.
21. Garari M, Gloria F, Napoli E, Pujia AM. Zirconia: cementation of prosthetic restorations. Literature review. Oral Implantol 2010;3:25-29.
22. Gautam C, Joyner J, Gautam A, Rao J, Vajtai R. Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications. Dalt Trans 2016;45:19194-19215.
23. Green DJ, Hannink RHJ, Swain MV. 1989. Transformation toughening of ceramics. Boca Raton (FL): CRC Press.
24. Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. J Amer Ceram Soc 2000;83:461-487.

25. Jo Y-B, Ahn J-J, Lee S-H, Park, T, Huh J-B. The Effect of ZrO₂ slurry application to the pre-sintered zirconia surface on bonding strength. *Korean Acad Oral Maxillofac Implantol* 2020;24:76-82.
26. Jun IK, Koh YH, Song JH, Lee SH, Kim HE. Improved compressive strength of reticulated porous zirconia using carbon coated polymeric sponge as novel template. *Mater Lett* 2006;60:2507-2510.
27. Kaizer MR, Gierthmuehlen PC, Santos MBF, Cava SS, Zhang Y. Speed sintering translucent zirconia for chairside one-visit dental restorations: optical, mechanical, and wear characteristics. *Ceram Int* 2017;43:10999-11005.
28. Kosmač T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater* 1999;15:426-433.
29. Kumbuloglu O, Lassila LVJ, User A, Vallittu PK. Bonding of resin composite luting cements to zirconium oxide by two air-particle abrasion methods. *Oper Dent* 2006;31:248-255.
30. Kurtulmus-Yilmaz S, Önöral Ö, Aktore H, Ozan O. Does the application of surface treatments in different sintering stages affect flexural strength and optical properties of zirconia? *J Esthet Restor Dent* 2020;32:81-90.
31. Martins SB, Abi-Rached F de O, Adabo GL, Baldissara P, Fonseca RG. Influence of particle and air-abrasion moment on Y-TZP surface characterization and bond strength. *J Prosthodont* 2019;28:e271-278.
32. McMillan, PW *Glass-ceramics* / PW McMillan. Academic Press London; Nova York 1979.
33. Menani LR, Farhat IAGKM, Tiossi 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;112:357-364.

34. Miyazaki T, Hotta Y, Kunii J, Kuriyama S, Tamaki Y. A review of dental CAD/CAM: Current status and future perspectives from 20 years of experience. *Dent Mater J* 2009;28:44-56.
35. Monaco C, Tucci A, Esposito L, Scotti R. Microstructural changes produced by abrading Y-TZP in presintered and sintered conditions. *J Dent* 2013;41:121-126.
36. Moon JE, Kim SH, Lee JB, Ha SR, Choi YS. The effect of preparation order on the crystal structure of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal and the shear bond strength of dental resin cements. *Dent Mater* 2011;27:651-663.
37. Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, Oka M, Yoshihara K, Minagi S, et al. Ultrasonic cleaning of silica-coated zirconia influences bond strength between zirconia and resin luting material. *Dent Mater J* 2008;27:842-848.
38. Okutan Y, Kandemir B, Gundogdu Y, Kilic HS, Yucel MT. Combined application of femtosecond laser and air-abrasion protocols to monolithic zirconia at different sintering stages: Effects on surface roughness and resin bond strength. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater* 2021;109:596-605.
39. Özcan M, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater* 2003;19:725-731.
40. Özcan M, Melo RM, Souza ROA, Machado JPB, Felipe Valandro L, Bottino MA. Effect of air-particle abrasion protocols on the biaxial flexural strength, surface characteristics and phase transformation of zirconia after cyclic loading. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2013;20:19–28.
41. Paranhos M, Burnett L, Magne P. Effect of Nd:YAG and CO₂ laser treatment on the resin bond to zirconia ceramic. *Quint Int* 2011;42:79-89.
42. Passos SP, Linke B, Major PW, Nychka JA. The effect of air-abrasion and heat treatment on the fracture behavior of Y-TZP. *Dent Mater* 2015;31:1011-1021.

43. Pezzotti G, Porporati AA. Raman spectroscopic analysis of phase-transformation and stress patterns in zirconia hip joints. *J Biomed Opt* 2004;9:372-384.
44. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999;20:1-25.
45. Pieger S, Salman A, Bidra AS. Clinical outcomes of lithium disilicate single crowns and partial fixed dental prostheses: a systematic review. *J Prosthet Dent* 2014;12:22-30.
46. Raigrodski AJ. Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: A review of the literature. *J Prosthet Dent* 2004;92:557-562.
47. Ramos-Tonello CM, Trevizo BF, Rodrigues RF, Magalhães APR, Furuse AY, Lisboa-Filho PN, et al. Pre-sintered Y-TZP sandblasting: Effect on surface roughness, phase transformation, and Y-TZP/veneer bond strength. *J Appl Oral Sci* 2017;25:666-673.
48. Saade J, Skienhe H, Ounsi H, Matinlinna JP, Salameh Z. Effect of different combinations of surface treatment on adhesion of resin composite to zirconia. *Clin Cosmet Investig Dent* 2019;11:119-129.
49. Smielak B, Klimek L. Effect of hydrofluoric acid concentration and etching duration on select surface roughness parameters for zirconia. *J Prosthet Dent* 2015;113:596-602.
50. Souza ROA, Valandro LF, Melo RM, Machado JPB, Bottino MA, Özcan M. Air-particle abrasion on zirconia ceramic using different protocols: Effects on biaxial flexural strength after cyclic loading, phase transformation and surface topography. *J Mech Behav Biomed Mater* 2013;26:155-163.
51. Tabatabaian F. Color aspect of monolithic zirconia restorations: A review of the literature. *Prosthodont* 2019;28:276-287.

52. Tsukakoshi M, Shinya A, Gomi H, Lassila LVJ, Vallittu PK, Shinya A. Effects of dental adhesive cement and surface treatment on bond strength and leakage of zirconium oxide ceramics. *Dent Mater J* 2008;27:159-171.
53. Tzanakakis EGC, Tzoutzas IG, Koidis PT. Is there a potential for durable adhesion to zirconia restorations? A systematic review. *J Prosthet Dent* 2016;115:9-19.
54. Ural Ç, Kalyoncuoğlu E, Balkaya V. The effect of different power outputs of carbon dioxide laser on bonding between zirconia ceramic surface and resin cement. *Acta Odontol Scand* 2012;70:541-546.
55. Usumez A, Hamdemirci N, Koroglu BY, Simsek I, Parlar O, Sari T. Bond strength of resin cement to zirconia ceramic with different surface treatments. *Lasers Med Sci* 2013;28:259-266.
56. Volpato CAM, Garbelotto LGD, Fredel MC, et al. Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical and optical considerations", In: Edited by Prof. Sikalidis C, *Advances in ceramics - Electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment*, Publisher InTech, 2011.
57. Xible AA, De Jesus Tavares RR, De Araujo CDRP, Bonachela WC. Effect of silica coating and silanization on flexural and composite-resin bond strengths of zirconia posts: An in vitro study. *J Prosthet Dent* 2006;95:224-229.
58. Wang RR, Lu CL, Wang G, Zhang DS. Influence of cyclic loading on the fracture toughness and load bearing capacities of all-ceramic crowns. *Int J Oral Sci* 2014;6:99-104.
59. Yilmaz AD, Okutan Y. Effect of air-abrasion at pre- and/or post-sintered stage and hydrothermal aging on surface roughness, phase transformation, and flexural strength of multilayered monolithic zirconia. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater* 2021;109:606-616.

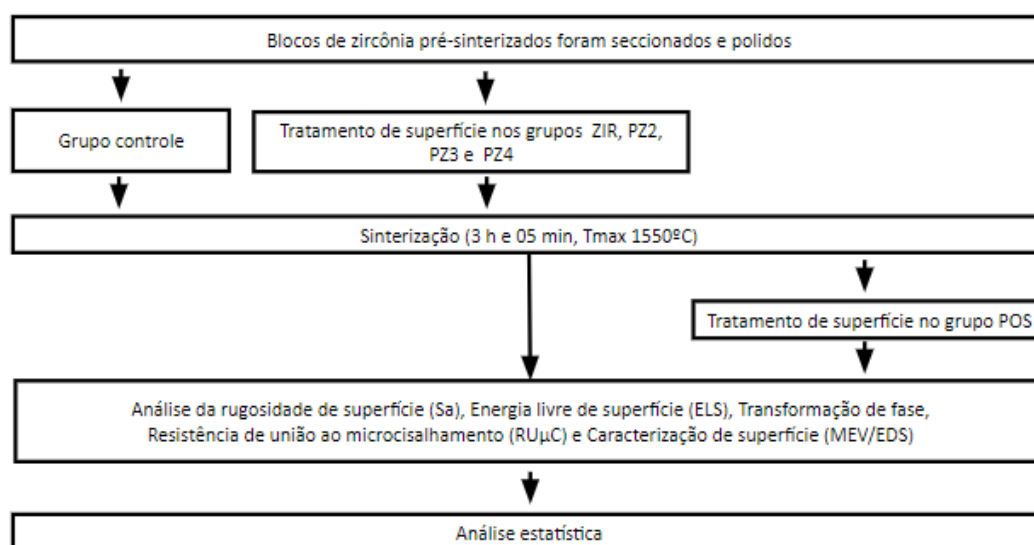
60. Zarone F, Russo S, Sorrentino R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: Clinical and experimental considerations. *Dent Mater* 2011;27:83-96.
61. Zens MA, Icochea AL, Costa BC, Lisboa-Filho PN, Bastos NA, Francisconi PAS, et al. A new approach for Y-TZP surface treatment: Evaluations of roughness and bond strength to resin cement. *J Appl Oral Sci* 2019;27:1-8.
62. Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater* 2014;30:1195-1203.
63. Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater* 2004;71:381-386.
64. Zhang Y, Lawn BR, Malament KA, Van Thompson P, Rekow ED. Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. *Int J Prosthodont* 2006;19:442-448.
65. Zhang Y, Lawn BR. Novel Zirconia Materials in Dentistry. *J Dent Res* 2018;97:140-147.

APÊNDICE 1

METODOLOGIA

O fluxograma do desenho do estudo está apresentado na Figura 1.

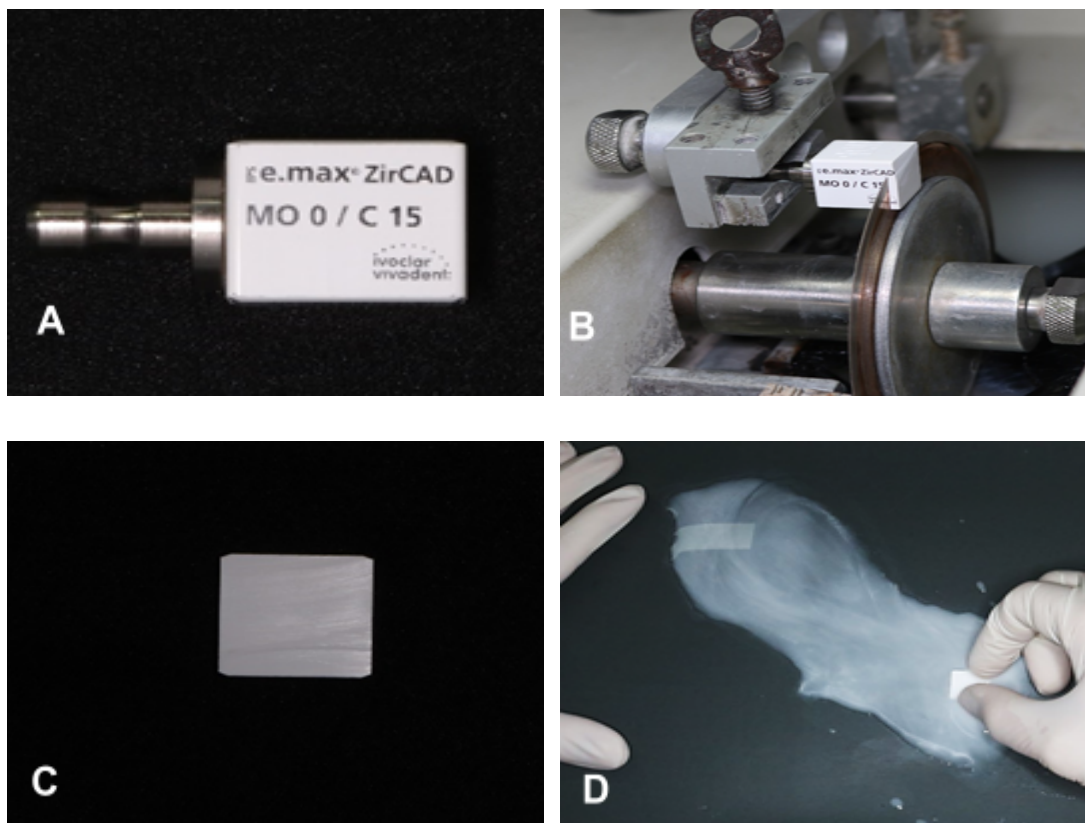
Figura 1 – Fluxograma do estudo.



Preparo das amostras

Blocos de zircônia pré-sinterizados (IPS e.max ZirCAD, Ivoclar, Schaan, Liechtenstein, cor MO) medindo 14,4 mm x 15,6 mm de largura x 18,5 mm de comprimento (Figura 2A) foram cortados transversalmente, utilizando disco diamantado dupla face (Exttec, Enfield, CT, EUA) acoplado à cortadeira (Isomet 4000, Buehler, Lake Bluff, IL, EUA), com velocidade de 200 rpm sob refrigeração (Figura 2B), para obter amostras medindo 14,4 mm x 15,6 mm x 2mm de espessura (Figura 2C).

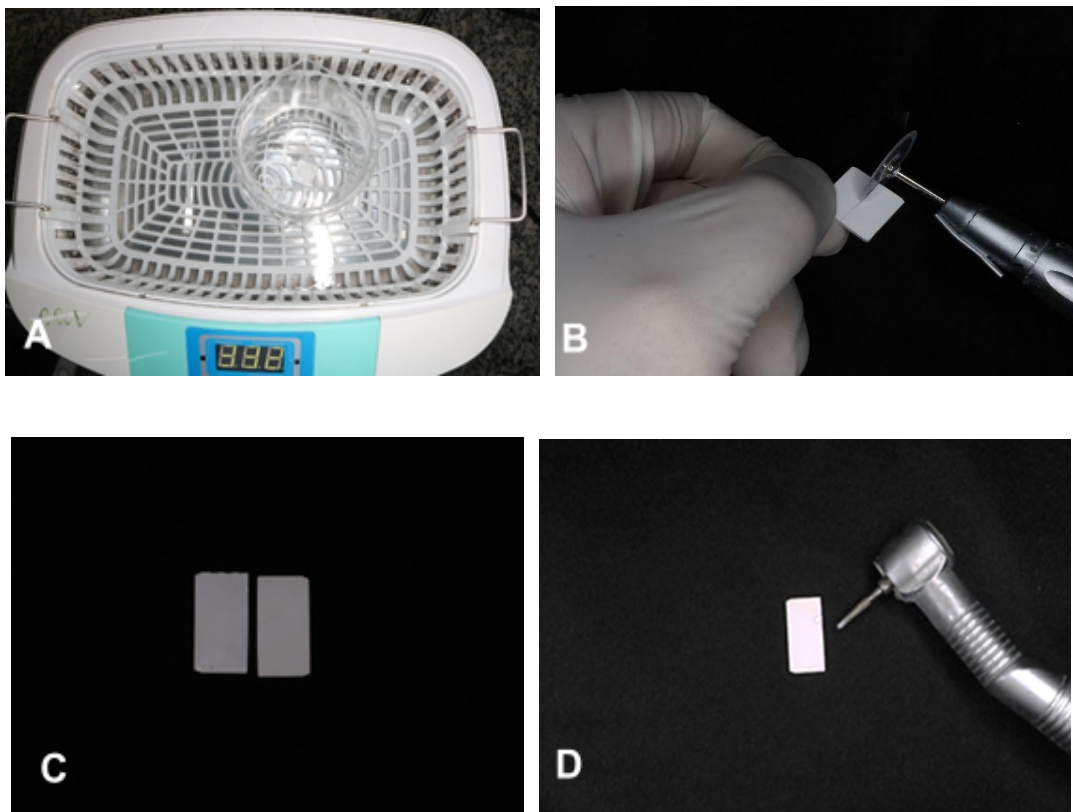
Figura 2 – A: Bloco cerâmico de zircônia IPS e.max ZirCAD. B: Seccionamento do bloco na cortadeira Isomet. C: Amostras de zircônia. D: Acabamento e polimento com lixas de carbeto de silício.



As amostras cerâmicas foram submetidas ao acabamento e polimento com lixas de carbeto de silício com granulações de 400-, 600- e 1200- (Norton SA, São Paulo, SP, Brasil) numa politriz automática (APL4; Arotec, Cotia, SP, Brazil) para obter superfície plana e polida (Figura 2D). Após cada lixa, as amostras foram imersas em água destilada e limpas em ultrassom (MaxiClean 750; Unique, Indaiatuba, SP, Brasil) por 360 segundos para remoção dos detritos e secas com jatos de ar (Figura 3A). Em seguida, um disco diamantado dupla face KG 7020 (KG Sorensen Ind. Com. Ltda, Barueri, SP, Brasil) foi inserido na peça reta do micromotor (Kavo Brasil S/a Indústria Comércio, Joinville, SC, Brasil) para realizar um corte no centro das amostras cerâmicas (Figura 3B) e obter amostras com (14,4 mm x 7,8 mm x 2 mm de espessura). Um total de 144 amostras foram obtidas (Figura 3C). Uma ponta diamantada cilíndrica de topo arredondado KG 2135 (KG Sorensen Ind.

Com. Ltda, Barueri, SP, Brasil) foi inserida ao micromotor de alta rotação (Kavo Brasil S/a Ind. Com. Joinville, SC, Brasil) para demarcar o lado oposto a face tratada da superfície cerâmica (Figura 3D).

Figura 3 - A: Amostras imersas em água destilada e limpas em ultrassom. B: Seccionamento da cerâmica com disco diamantado (KG Sorensen). C: Obtenção de 168 amostras com (14,4 mm x 7,8 mm x 2 mm de espessura). D: Demarcação do lado oposto a face a ser tratada da superfície cerâmica com ponta diamantada cilíndrica de topo arredondado (KG Sorensen).

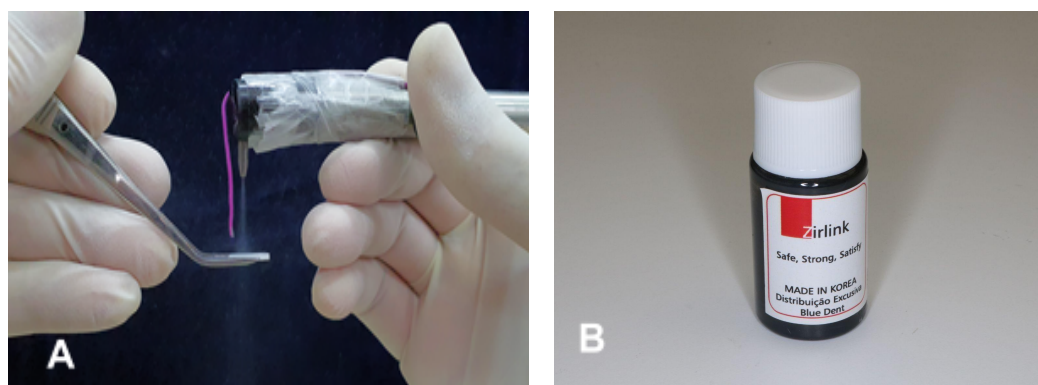


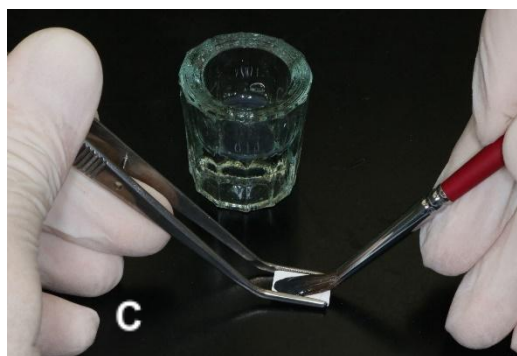
Tratamentos de superfície

As amostras foram separadas aleatoriamente em 6 grupos (n=24), de acordo com o tratamento de superfície proposto para cada grupo (Quadro 1). Grupo controle, as superfícies das amostras não receberam nenhum tratamento de superfície. Já para o grupo (POS), as superfícies das amostras foram submetidas ao

jateamento com partículas de Al_2O_3 com 50 μm (Cobra, Renfert GmbH, Hilzingen, Germany), com pressão de 3 barr por 15 s utilizando o microjato (BIO-ART, São Carlos, São Paulo, Brasil – Figura 4A), somente após a sinterização da zircônia. A ponta do microjato foi posicionada perpendicularmente à superfície da amostra, a uma distância de 10 mm da superfície da amostra (com auxílio de uma cânula fixada paralela à saída do jato e sem contato direto com a superfície da amostra), por 15 s (Figura 4A). Uma pinça clínica 317 (Golgran, São Caetano do Sul, SP, Brasil) foi utilizada para manter uma posição fixa pelo operador. Após jateadas, as amostras foram limpas em banho ultrassônico com água destilada (MaxiClean 750; Unique, Indaiatuba, SP, Brasil), por 360 s, para remoção dos detritos da superfície cerâmica. No grupo ZIR, a pasta de dióxido de zircônia com nanopartículas de carbono (Zirlink, Shin Dental Products Co., Ltd, Seoul, South Korea - Figura 4B) foi aplicada com auxílio de um pincel sobre à superfície cerâmica (Figura 4 C) sem jateamento, previamente à etapa da sinterização (Figura 4C). As amostras dos grupos PZ2, PZ3 e PZ4 receberam uma camada da pasta (Zirlink, Shin Dental Products) após o jateamento com partículas de Al_2O_3 com 50 μm (Cobra, Renfert GmbH) com pressões de 2, 3 e 4 bar por 15 s no estágio da pré-sinterização.

Figura 4 - A: Jateamento da superfície cerâmica com partículas de Al_2O_3 com 50 μm com microjato (BIO-ART). B: Pasta de dióxido de zircônia com nanopartículas de carbono (Zirlink, Shin Dental Products). C: Pasta aplicada sobre à superfície cerâmica com pincel antes da sinterização.





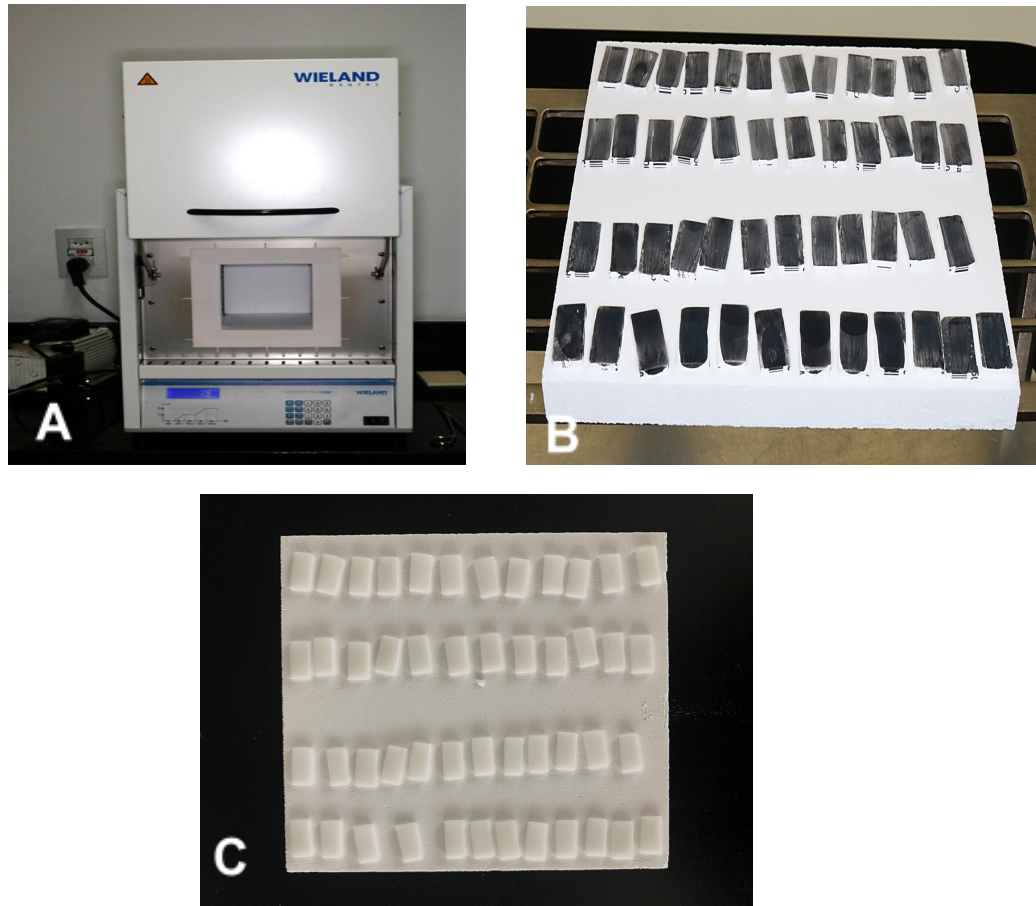
Quadro 1 - Tratamentos de superfície propostos para cada grupo.

Grupos	Tratamentos de superfície	Parâmetros utilizados	
		Pressão (bar)	Tempo de Jateamento (s)
Controle	Apenas Sinterização, sem tratamento de superfície.	-	-
POS	Jateamento de partículas de Al_2O_3 com 50 μm pós sinterização.	3	15
ZIR	Aplicação da pasta de ZrO_2 com nano partículas de carbono (Zirlink, Shin Dental Products).	-	-
PZ2	Jateamento com partículas de Al_2O_3 associado à aplicação da pasta de ZrO_2 com nano partículas de carbono (Zirlink, Shin Dental Products) na superfície da zircônia na fase pré sinterizada.	2	15
PZ3	Jateamento de partículas de Al_2O_3 associado à aplicação da pasta de ZrO_2 com nano partículas de carbono (Zirlink, Shin Dental Products) na superfície da zircônia na fase pré sinterizada.	3	15
PZ4	Jateamento de partículas de Al_2O_3 associado à aplicação da pasta de ZrO_2 com nano partículas de carbono (Zirlink, Shin Dental Products) na superfície da zircônia na fase pré sinterizada.	4	15

Sinterização

Todas as amostras cerâmicas foram sinterizadas em forno Zenotec Fire Cube (Wieland Dental + Technik GmbH & Co. KG, Pforzheim, Alemanha) (Figura 5A), utilizando ciclo de 3 horas e 5 minutos (atingindo 1.500°C nos primeiros 60 minutos; mantendo a temperatura em 1550°C por 30 minutos; e resfriado durante 95 minutos) de acordo com as recomendações do fabricante para a cerâmica IPS e.max Zircad (Ivoclar Vivadent). Amostras de zircônia pré-sinterizada após receber a aplicação de Zirlink (Figura 5B), amostras que receberam aplicação do Zirlink (ZIR) ou aplicação do Zilink após jateamento (PZ2, PZ3 e PZ4) após passarem pelo processo de sinterização (Figura 5C).

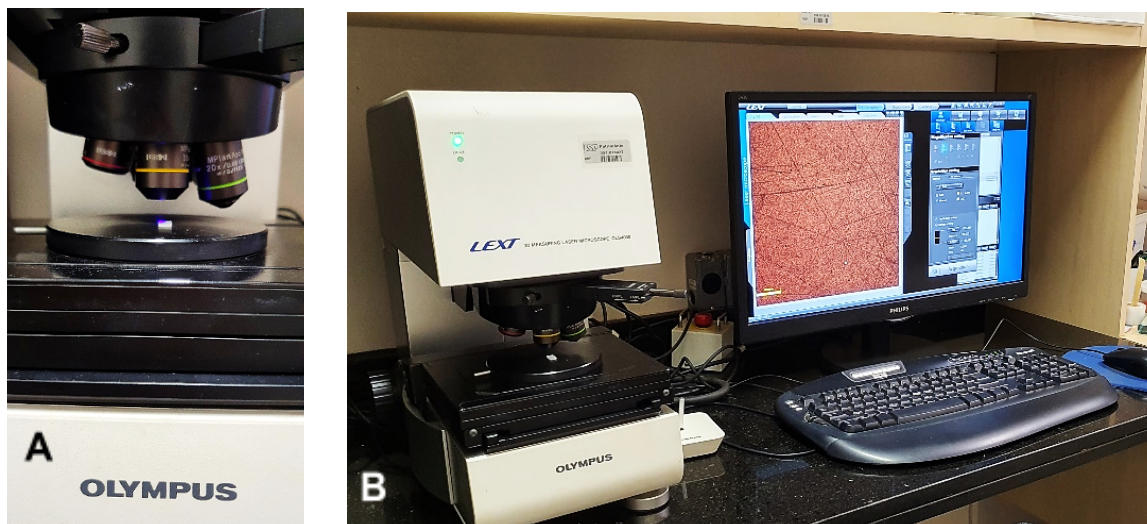
Figura 5 – A: Amostras sinterizadas no forno Zenotec Fire Cube. B: Amostra de zircônia pré-sinterizada após receber a aplicação de Zirlink (Shin Dental Products). C: Amostras que receberam aplicação do Zirlink após passarem pelo processo de sinterização.



Rugosidade de Superfície

O microscópio confocal a laser (LEXT OLS4000®, Olympus, Tóquio, Japão – Figura 6A) juntamente com o *software* OLS4000 (Olympus, Tóquio, Japão – Figura 6B) foi utilizado para analisar a rugosidade da superfície das amostras de zircônia e para a confecção de imagens topográficas em 3D. A rugosidade da superfície das amostras ($n = 10$) foi analisada em μm , com área de aproximadamente $0,5 \text{ mm}^2$. Três medidas foram realizadas em diferentes regiões na mesma amostra, considerando a média como o valor da rugosidade de superfície da amostra. O parâmetro S_a descreve o desvio aritmético da altura de um plano médio tridimensional, e corresponde ao parâmetro bidimensional R_a , o qual mede a rugosidade da superfície detectando o pico máximo.

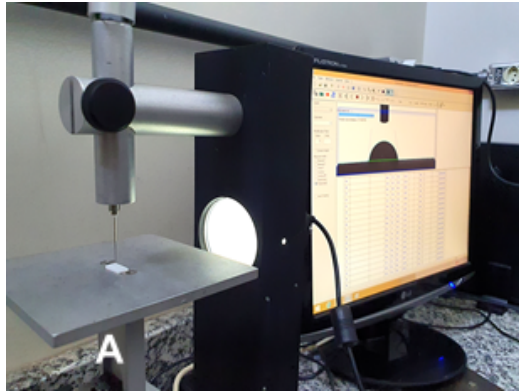
Figura 6 – A: Microscópio confocal a laser (LEX T OLS4000®, Olympus, Tóquio, Japão). B: Software OLS4000 (Olympus, Tóquio, Japão).



Energia Livre de Superfície (ELS)

A ELS foi medida usando dois líquidos com tensões superficiais diferentes: uma gota de 2 μL de água deionizada ou diiodometano foi gotejada sobre a superfície da zircônia e os respectivos ângulos de contato foram medidos com um programa de software (GBX Digidrop, Bourg de Péage, França), 30 s após a queda ter entrado em contato com a superfície. O método OWRK (Owen, Wendt, Rabel e Kaelble) foi utilizado para obter a energia dispersiva e polar da zircônia. A soma da energia dispersiva e polar representa a ELS da amostra de zircônia (Al-Akhali et al., 2021; Bitencourt et al., 2021).

Figura 7 – Goniômetro (Drop shape analyzer DSA25E) usado para análise do ângulo de contato. B: Amostra de zircônia durante a medida do ângulo de contato.



Análise da transformação de fases (Espectroscopia Raman)

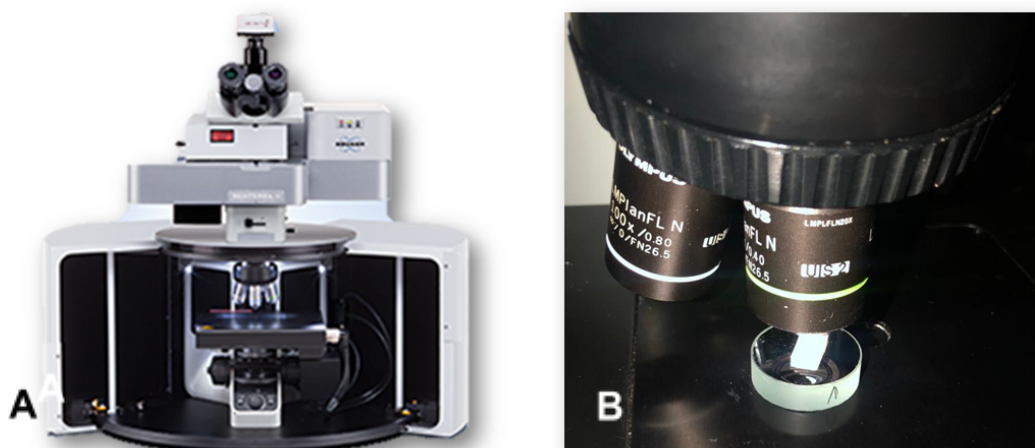
Os espectros Raman para análise da transformação de fase (n=10) da zircônia foram obtidos usando o espectrômetro confocal Raman (SENTERRA, Bruker Optik GmbH, Germany- Figura 8A). As medidas foram realizadas em 3 pontos distintos, como comprimento de onda de 532 nm e potência nominal de 20 mW na amostra por uma lente objetiva com aumento de 100x (Figura 8B). A abertura confocal selecionada foi de 50µm. Cada espectro obtido é resultado da média de 8 medições sucessivas com 60 s de tempo de integração e resolução espectral de 3-5 cm⁻¹. Os espectros foram corrigidos por linha de base e normalizados usando o *software* OPUS (7.2 Bruker Optik GmbH, Ettlingen, BW, DEU).

Os espectros Raman obtidos permitem uma análise quantitativa da fase tetragonal e monoclinica da amostra. O cálculo da porcentagem de volume da fase monoclinica (V_m) foi feito usando a equação proposta por Clarke e Adar (1982):

$$V_m = \frac{I_m^{178} + I_m^{189}}{0.97(I_t^{146} + I_t^{260}) + I_m^{178} + I_m^{189}} \quad (1)$$

Onde, I_m e I_t representam a intensidade das fases monoclinica e tetragonal, respectivamente, e o número sobrescrito refere-se ao número de onda do pico. A taxa da intensidade do picos dessas fases foram determinadas quantitativamente por meio do cálculo de área integral associado às bandas.

Figura 8 – A: Espectrômetro Raman confocal (SENTERRA, Bruker). B: Amostras de zircônia durante a leitura dos espectros.



Resistência de união ao microcislamento ($RU_{\mu}C$)

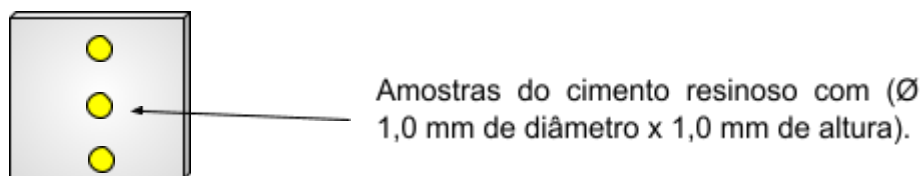
Uma camada de primer (Clearfil Ceramic Primer Plus, Kuraray Noritake Dental Inc. Tóquio, Japão) foi aplicada na superfície cerâmica com auxílio do *microbrush*, de acordo com as instruções do fabricante do cimento resinoso Panavia V5 (Kuraray Noritake Dental Inc., Tóquio, Japão, cor A2). Uma fina camada de Tooth Primer (Kuraray Noritake Dental Inc. Tokyo, Japão) foi aplicada antes da aplicação do cimento resinoso para melhorar obter efeito acelerador da reação química de polimerização (de Araújo Neto et al., 2021).

Moldes de elastômeros (Express XT, 3M ESPE, St. Paul, MN, USA), com 1 mm de espessura contendo três orifícios cilíndricos (1mm de diâmetro) foram confeccionados e colocados sobre a superfície cerâmica, delimitando a área de união. O cimento resinoso Panavia V5 (Kuraray Noritake) foi manipulado de acordo com as recomendações do fabricante e inseridos nos três orifícios. Uma tira de poliéster e uma lâmina de vidro foram colocadas sobre o molde de elastômero preenchido, seguido de carga estática de 50 g por 20 segundos. A lâmina de vidro e o peso foram removidos e o cilindro de cimento resinoso foi exposto diretamente por 20 segundos usando o polywave LED (Bluephase G2, Ivoclar Vivadent, Schaan,

Liechtenstein) com intensidade de luz de 1.000 mW/cm^2 medida usando um radiômetro (Modelo 100, Demetron Research Corporation, Danbury, CT). O molde de elastômero foi cuidadosamente

O molde de elastômero foi cuidadosamente seccionado com uma lâmina de bisturi nº 11 (Surgical Blades, WR Swann, South Yorkshire, Sheffield, Reino Unido) para expor os cilindros de cimento resinoso (Figura 9). A qualidade do cilindro foi verificada com microscopia óptica (Olympus Corp, Tóquio, Japão) com aumento de 40x e as amostras com falhas, irregularidades ou defeitos na união foram descartados e substituídos. Após, as amostras de zircônia com os cilindros de cimento resinoso foram armazenadas em água deionizada a 37°C por 24 h em estufa (Fanen, São Paulo, SP, Brasil). Três cilindros de cimento resinoso foram confeccionados sobre a superfície de cada amostra cerâmica, totalizando 30 cilindros por cada grupo.

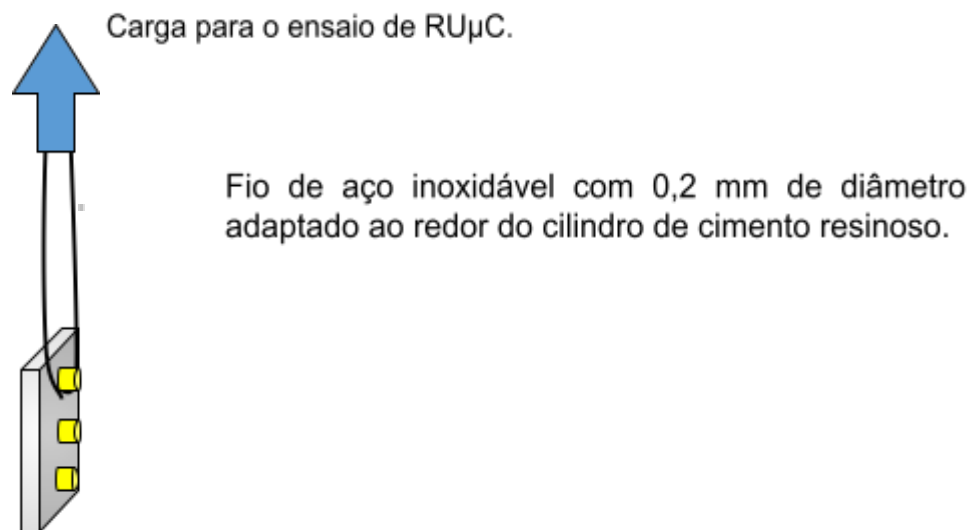
Figura 9 – Posicionamento dos cilindros de cimento resinoso na amostra de cerâmica (escala 3x1).



O ensaio de RU μ C foi realizado na máquina de ensaio universal (model 4411; Instron, Canton, MA, USA). As amostras de zircônia com os cilindros de cimento resinoso foram fixadas num dispositivo com adesivo de cianoacrilato (Super Bonder Power Flex, Loctite, São Paulo, Brasil) e adaptado na máquina de ensaio, permitindo que os cilindros de cimento resinoso ficassem perpendicular à força aplicada. Um fio de aço inoxidável com 0,2 mm de diâmetro foi adaptado ao redor do cilindro de cimento resinoso mantendo-se na interface cerâmica-cimento resinoso e submetido ao ensaio de RU μ C a velocidade de 1 mm/min, até ocorrer a falha (Figura 10). O diâmetro de cada cilindro de cimento resinoso foi medido com paquímetro digital (Mitutoyo Corp., Kawasaki, Japan) para calcular a área de união de cada cilindro de cimento resinoso. O valor de RU μ C (MPa) de cada amostra foi calculado dividindo a

carga de fratura (N) pela área da amostra. A unidade experimental foram as amostras cerâmicas com três cilindros cada, sendo que cada grupo contém dez amostras, gerando aproximadamente trinta cilindros. O valor médio dos três cilindros na mesma amostra foi considerado o valor médio de uma amostra. A média dos valores de RU μ C em cada grupo foi obtida a partir de dez amostras. Nenhuma falha pré-teste foi observada.

Figura 10 – Ensaio de RU μ C realizado na Instron (escala 3x1).

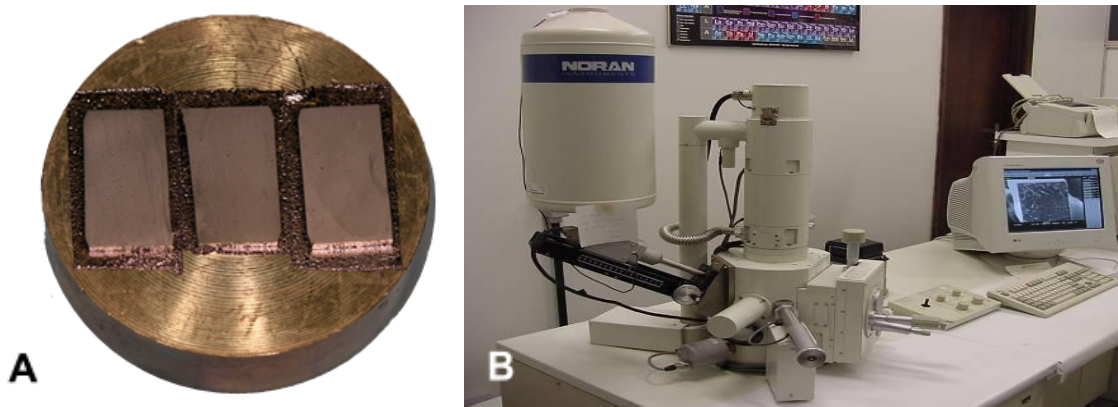


As amostras fraturadas foram analisadas em Microscópio Óptico (EMZ-5 + MA502 series; Meiji Techno America, San Jose, USA) com aumento de 35x, e os modos de falhas foram classificadas como a seguir: 1) adesiva na interface cimento resinoso/cerâmica; 2) coesiva na cerâmica; 3); coesiva no cimento resinoso; e, 4) mista, envolvendo cerâmica e cimento resinoso.

Caracterização da superfície (MEV/ EDS)

Para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), uma amostra de cada grupo ($n=1$) foi montada em *stubs* de alumínio e coberta com ouro (SCD 050; Balzers, Schaan, Liechtenstein – Figura 11A) por 120 s a 40 mA. Para análise do espectro de dispersão de energia (EDS), outra amostras de cada grupo ($n=1$) foi coberta com carbono (Desk II com Carbon Accessory - Denton Vacuum, Moorestown, NJ, EUA). As leituras foram realizadas com um detector EDS (Vantage, Noran Instruments, Middleton, EUA) equipado diretamente em um MEV (JSM 5600 LV; JEOL Tokyo, Japão – Figura 11B) com aumentos de 1.000 x e 2.000x, e operado a 15 kV pelo mesmo operador.

Figura 11 - A: Amostras cobertas com ouro para análise no MEV. B: Microscópio Eletrônico de Varredura JSM 5600 LV.



Análise estatística

Os dados de (rugosidade, ELS e $RU\mu C$) foram testados quanto à normalidade (Shapiro-Wilk) e homocedasticidade (Levene) antes de serem analisados com ANOVA um fator e teste post-hoc de Tukey ($\alpha = 0,05$). As imagens de superfície foram avaliadas por meio de análise descritiva. As análises estatísticas foram realizadas usando o software de análise de dados SigmaPlot 12.0 (Systat Software, CA, EUA).

ANEXO 1 - VERIFICAÇÃO DE ORIGINALIDADE E PREVENÇÃO DE PLÁGIO

Resistência da união e caracterização da superfície da zircônia pré-sinterizada após diferentes tratamentos usando pasta de ZrO₂

RELATÓRIO DE ORIGINALIDADE			
18%	12%	15%	5%
ÍNDICE DE SEMELHANÇA	FONTES DA INTERNET	PUBLICAÇÕES	DOCUMENTOS DOS ALUNOS
FONTES PRIMÁRIAS			
1	repositorio.unicamp.br Fonte da Internet		4%
2	Submitted to Universidade Estadual de Campinas Documento do Aluno		3%
3	Yong-Bum Jo, Jong-Ju Ahn, So-Hyoun Lee, Taeseok Park,, Jung-Bo Huh. "The Effect of ZrO ₂ Slurry Application to the Pre-sintered Zirconia Surface on Bonding Strength", The Korean Academy of Oral and Maxillofacial Implantology, 2020 Publicação		2%
4	Majed Al-Akhali, Eglal Al-Dobaei, Sebastian Wille, Bilal Mourshed, Matthias Kern. "Influence of elapsed time between airborne-particle abrasion and bonding to zirconia bond strength", Dental Materials, 2021 Publicação		2%

5	Vitaliano Gomes Araújo Neto, Jorge Soto - Montero, Eduardo Fernandes Castro, Victor Pinheiro Feitosa et al. "Effects of shades of a multilayered zirconia on light transmission, monomer conversion, and bond strength of resin cement", Journal of Esthetic and Restorative Dentistry, 2021 Publicação	1 %
6	www.tandfonline.com Fonte da Internet	1 %
7	meridian.allenpress.com Fonte da Internet	1 %
8	worldwidescience.org Fonte da Internet	1 %
9	Carla Müller Ramos-Tonello, Bruno Freitas Trevizo, Raphaela Farias Rodrigues, Ana Paula Rodrigues Magalhães et al. "Pre-sintered Y- TZP sandblasting: effect on surface roughness, phase transformation, and Y- TZP/veneer bond strength", Journal of Applied Oral Science, 2017 Publicação	1 %
10	Beata Smielak, Leszek Klimek. "Effect of hydrofluoric acid concentration and etching duration on select surface roughness parameters for zirconia", The Journal of Prosthetic Dentistry, 2015	1 %

Publicação

11	Submitted to Mansoura University Documento do Aluno	1 %
12	repositorio.unitau.br Fonte da Internet	1 %
13	Hellen Ker Bretas WERNER, Guilherme Senna Figueiredo AZEVEDO, Larissa Costa de Souza LIMA, Carlos Henrique Mancía MARTINEZ et al. "Avaliação da resistência de união de uma cerâmica de óxido de zircônia submetida a tratamentos de superfície por abrasão", Revista de Odontologia da UNESP, 2019 Publicação	1 %
14	Iana L. Aurélio, Ana Maria E. Marchionatti, Anelise F. Montagner, Liliana G. May, Fabio Z.M. Soares. "Does air particle abrasion affect the flexural strength and phase transformation of Y-TZP? A systematic review and meta-analysis", Dental Materials, 2016 Publicação	1 %

ANEXO 2 – Submissão aos periódicos

Submission Confirmation

 Print

Thank you for your submission

Submitted to

Brazilian Dental Journal

Manuscript ID

BDJ-2022-5050

Title

Bond strength and surface characterization of pre-sintered zirconia after treatments using ZrO₂ slurry.

Authors

Beserra Neto , Evaldo

Tsuzuki, Fernanda

Correr, Américo

Costa, Ana

Correr-Sobrinho, Lourenço

Date Submitted

17-May-2022