

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA - MESTRADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DENTISTICA RESTAURADORA**

MAYRA ALEJANDRA NUÑEZ ALDAZ

**EFEITO DA PRESENÇA DO MDP NO SILANO E/OU ADESIVO UNIVERSAL EM
PROTOCOLOS DE CIMENTAÇÃO DE DIFERENTES CERAMICAS DE DISILICATO
DE LITIO**

PONTA GROSSA

2020

MAYRA ALEJANDRA NUÑEZ ALDAZ

**EFEITO DA PRESENÇA DO MDP NO SILANO E/OU ADESIVO UNIVERSAL EM
PROTOCOLOS DE CIMENTAÇÃO DE DIFERENTES CERAMICAS DE DISILICATO
DE LITIO**

Dissertação apresentada para a obtenção do título mestre em Odontologia pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, no Curso de Mestrado em Odontologia Área de Concentração: Dentística Restauradora.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Dourado Loguercio.

Co-orientador: Prof. Dr. Mario Felipe Gutiérrez Reyes.

PONTA GROSSA

2020

N972 Nuñez Aldaz, Mayra Alejandra
Efeito da presença do MDP no silano e/ou adesivo universal em protocolos de cimentação de diferentes cerâmicas de disilicato de lítio/ Mayra Alejandra Nuñez Aldaz. PontaGrossa, 2020.

46 f.

Dissertação (Mestrado Odontologia - Área de Concentração: Dentística Restauradora), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Dourado Loguercio.

Coorientador: Mario Felipe Gutiérrez Reyes.

1. Odontologia. 2. Microcisolhamento. 3. Silano. 4. Adesivo. 5. Cerâmica. I. Loguercio, Alessandro Dourado (orient.). II. Gutiérrez Reyes, Mario Felipe (coorient.). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Dentística Restauradora. III. T.

CDD: 617.6

ALEJANDRA NUÑEZ ALDAZ

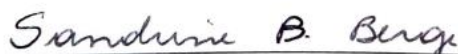
Efeito da presença do MDP no silano e/ou adesivo universal em protocolos de cimentação de diferentes cerâmicas de disilicato de lítio.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós graduação Stricto Sensu em Odontologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Odontologia, área de concentração em Dentística Restauradora, linha de pesquisa de Propriedades Físico Químicas e Biológicas dos Materiais.

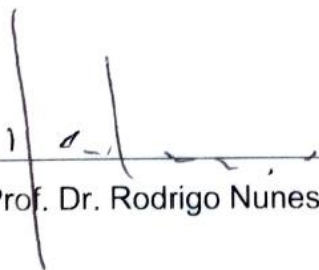
Ponta Grossa, 19 de fevereiro de 2020.



Prof. Dr. Alessandro Dourado Loguercio – UEPG



Profª. Drª. Sandrine Bittencourt Berger - UNOPAR



Prof. Dr. Rodrigo Nunes Rached - PUCPR

Aos meus pais, por serem minha inspiração, por ter acreditado nos meus sonhos, aos meus irmãos, pelo apoio durante o mestrado e as alegrias que eles trazem pra mim. A minha avó, ficaria orgulhosa de mim.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Agradeço primeiramente a Deus, e a Virgem, que guia meu caminho, com rotas até os lugares e com as pessoas certas.

A meu orientador, professor **Alessandro Dourado Loguercio**, por me ensinar uma forma diferente de fazer pesquisa, a importância do trabalho em equipe, obrigada pelo exemplo do trabalho duro, por sempre estar disposto, com paciência e dedicação em me orientar. Muito obrigada por me receber de tão longe e confiar, toda minha admiração e carinho.

A minha professora da graduação do Equador, a professora **Ana Armas**, por abrir tudo um mundo novo pra mim, por me ensina a ser constante e que nada é impossível.

Ao **Felipe Gutiérrez**, obrigada por transmitir seu conhecimento sem egoísmo, com você todos os dias, é uma lição aprendida, junto com **Luisa, Pailover, e Luján**, aprendi mais de vocês em uma conversa, do que em uma sala de aula. Obrigada por me ouvir, por chorar e rir comigo, por compartilhar seu tempo em cada coisa que faziam, pelas dicas e a sinceridade ao falar, obrigada pela inspiração, por sempre me motivar, pela paixão ao fazer as coisas, por horas no laboratório e especialmente nos fins de semana, vocês são minha família no Brasil.

Aos colegas de mestrado, Karine, Renata, Elisama, Lourdes, Carol, Diego, obrigada por facilitar o tempo na universidade, pelas risadas, pelas conversas, pelo estresse e a diversão nos vídeos.

As pessoas que estavam constantemente no laboratório, Adrielly, Veridiana, muito obrigada pelas dicas.

Aos professores: Prof. Alfonso Sanchez Ayala, Prof. João Carlos Gomez, Prof. Cesar Augusto Galvão Arrais, as professoras: Prof^a Vanessa Migliorini Urban, Prof^a Geovanna Mongruel Gomes, Prof^a Osnara Maria Mongruel Gomes muito obrigada pelos conhecimentos transmitidos nas aulas.

Ao pessoal da UEPG, Bianca, secretaria da pós graduação, muito obrigada por sempre estar à disposição a Professora Nara, pela ajuda durante o mestrado

Um abraço imenso para o casal mais bonito, Andrés e Fernanda, representa o melhor dos dois países que eu amo, muito obrigado por tudo.

DADOS CURRICULARES

ALEJANDRA NÚÑEZ

NASCIMENTO

06-06-1987

Tungurahua- Ambato- Equador

FILIAÇÃO

Luis Humberto Núñez Padilla

Otilia Galud Aldaz Núñez

2008-2014

Curso de Graduação em Odontologia, Universidad Central do Equador (UCE).

Quito- Equador

2018-2020

Curso de Pós-graduação em Odontologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), nível de Mestrado em Odontologia - Área de Concentração em Dentística Restauradora.

RESUMO

O objetivo deste estudo *in vitro* foi avaliar o efeito de um silano e de um adesivo contendo MDP, usados isoladamente ou em combinação, sobre materiais para restauração indireta na resistência de união ao microcissalhamento (RUM) em dois tempos, 24h de armazenamento em água e após envelhecimento térmico. Foram selecionadas um total de 54 blocos de quatro materiais CAD/CAM foram selecionados: 1) IPS e.max CAD (EMX), como cerâmica de disilicato de lítio; 2). VITA Suprinity (SUP), e 3). Celtra Duo (CEL), como cerâmicas de disilicato de lítio reforçadas com zircônia. Para cada material, 18 blocos foram utilizados e processados conforme recomendado pelo fabricante. A seguir foram divididos em 3 condições experimentais (n=6) de acordo com: a) silano com MDP (MNB; Monobond N; Ivoclar Vivadent); b). adesivo com MDP (TBU; Tetric N Bond Universal; Ivoclar Vivadent); e c). silano com MDP + adesivo com MDP em combinação (MNB/TBU). Matrizes transparentes em forma de cilindro foram preenchidas com cimento resinoso (Variolink N Esthetic; Ivoclar Vivadent) e fotopolimerizadas. Os espécimes foram armazenados em água (37°C/24h), e testados em máquina de ensaio universal (1,0 mm/min) em forma imediata e após 10.000 ciclos térmicos, os espécimes foram submetidos ao teste de microcissalhamento, numa velocidade de 1mm/min até a falha. As falhas foram observadas no microscópio óptico num aumento 100x e avaliadas em microscopia eletrônica de varredura (FEG) com uma magnificação de 150x. Adicionalmente as cerâmicas foram submetidas ao teste de espectrometria de energia dispersiva (EDS) para avaliar sua composição elementar, e no teste de interação química Raman. O teste estatístico Two Way ANOVA foi predefinido com uma significância de $\alpha=0,05$ e como resultado a aplicação apenas de um silano contendo MDP mostrou resultados estatisticamente mais altos em comparação ao grupo TBU e MNB/TBU ($p < 0.05$), tanto no tempo imediato como após termociclagem. A resistência de união sob os três tipos de cerâmicas foi afetada significativamente pelo sistema adesivo utilizado. Assim usando unicamente o silano é possível obter uma adesão durável para o disilicato de lítio.

Palavras chaves. Microcissalhamento, Silano, Adesivos, Cerâmicas.

ABSTRACT

The aim of this in vitro study was to evaluate the effect of a silane and an adhesive containing MDP, used alone or in combination, on indirect restorative materials on the microshear bond strength (μ SBS) at two times, 24 h of storage in water and after thermal aging. A total of 54 blocks of four CAD/CAM materials were selected: 1) IPS e.max CAD (EMX), as lithium disilicate ceramic; 2) VITA Suprinity (SUP), and 3) Celtra Duo (CEL), as zirconia-reinforced lithium disilicate ceramics. For each material, 18 blocks were used and processed as recommended by the manufacturer. Then they were divided into 3 experimental conditions (n=6) according to: a) silane with MDP (MNB; Monobond N; Ivoclar Vivadent); b) adhesive with MDP (TBU; Tetric N Bond Universal; Ivoclar Vivadent); and c) silane with MDP + adhesive with MDP in combination (MNB/TBU). Transparent cylinder-shaped matrices were filled with resin cement (Variolink N Esthetic; Ivoclar Vivadent) and light-cured. The specimens were stored in water (37°C/24h), and tested in a universal testing machine (1.0 mm/min) in immediate form and after 10,000 thermal cycles, the specimens were subjected to the microshear test at a speed of 1 mm/min until failure. The failures were observed in the optical microscope at 100x magnification and evaluated in scanning electron microscopy (FEG) at a magnification of 150x. Additionally the ceramics were subjected to energy dispersive spectrometry (EDS) testing to evaluate their elemental composition, and Raman chemical interaction testing. The Two Way ANOVA statistical test was preset with a significance of $\alpha= 0.05$ and as a result the application of only one silane containing MDP showed statistically higher results compared to the TBU and MNB/TBU group ($p < 0.05$), both in the immediate time and after thermocycling. The bond strength under all three types of ceramics was significantly affected by the adhesive system used. Thus using only silane it is possible to obtain durable adhesion for lithium disilicate.

Key words: Microshear, Silane, Adhesives, Ceramics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Classificação das cerâmicas.....	16
Figura 2 Delineamento Experimental dos grupos.....	23
Figura 3 Matrizes de PVC, blocos de cerâmica embutidos	24
Figura 4 Protocolo aplicado para o Disilicato de lítio.....	25
Figura 5 Imagens de FEG dos padrões de fratura de cada cerâmica	30
Figura 6 Espectro de soma de mapas dos componentes da cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônia (EMX).....	31
Figura 7 Espectro de soma de mapas dos componentes da cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônia. (CEL)	32
Figura 8 Espectro de soma de mapas dos componentes da cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônia (SUP).....	32
Figura 9 Raman do disilicato de lítio-EMX.	33
Figura 10 Raman do disilicato de lítio reforçado com zircônia CEL	33
Figura 11 Raman do disilicato de lítio reforçado com zircônia SUP	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Descrição dos materiais, fabricantes, composições e indicações das cerâmicas CAD- CAM.....	21
Tabela 2 Descrição dos materiais, fabricantes, composições e indicações dos materiais utilizados:	22
Tabela 3 Média e desvio padrão de resistência de união ao microcisalhamento (MPa) para cada condição experimental no tempo imediato e após termociclagem.	28
Tabela 4 Número de espécimes acordo com o Padrão de falha.....	29
Tabela 5 Porcentagem (%) elementar dos componentes das cerâmicas obtidas por Espectrometria de energia Dispersa (EDS).....	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μm	Micrômetro
10-MDP	10 metacriloxidecil dihidrogenio fosfato
Ba	Bário
Bis HEMA	Bisfenol hidroximetil metacrilato
BisGMA	Bisfenol glicidil metacrilato
CAD	Computer-aided design (desenho assistido por computador).
CAM	Computer-aided manufacturing (manufatura assistida por computador).
CEL	Celtra Duo
CZI	Ceramill ZI
EDS	Energia dispersiva de raio-x
EMX	IPS e.max CAD
K	Potássio
LED	Diodo emissor de luz
MNB	Monobond N; Ivoclar Vivadent
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
mm	Milímetro
Mpa	Mega Pascais
Mw/cm ²	Miliwatts por centímetro quadrado
Na	Sódio
Nm	Nanômetro
O	Oxigênio
PF	Padrão de fratura
PVC	Policloreto de Polivinila

RU	Resistência de união
SUP	VITA Suprinity
Si	Sílica
TBU	Tetric N Bond Universal; Ivoclar Vivadent
TEGDMA	Trietileno glicil dimetacrilato
TEGMA	Trietileno glicil metacrilato
UDMA	Uretano dimetacrilato
VLN	Cimento dual Variolink N, Ivoclar Vivadent
Y	Ítrio
Y ₂ O ₃	Óxido de ítrio
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de Zinco
Zr	Zircônia
ZrO ₂	Óxido de zircônia

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
3	PROPOSIÇÕES	20
3.1	Objetivo Geral	20
3.2	Objetivos Específicos	20
4	MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1	Materiais utilizados	21
4.2	Delineamento Experimental	23
4.3	Preparo das amostras	24
4.4	Avaliação qualitativa do padrão de fratura e quantificação de componentes nas amostras	26
4.5	Envelhecimento por termociclagem	26
4.6	Interação química do monômero com as cerâmicas CAD/CAM	27
4.7	Análise estatística	27
5	RESULTADOS	28
5.1	Microcisalhamento	28
5.2	Padrão de falha	29
5.3	Espectrometria de energia Dispersa (EDS)	30
5.4	Espectroscopia de micro-RAMAN	32
6	DISCUSSÃO	35
7	CONCLUSÃO	39
	REFERENCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as cerâmicas tornaram-se os materiais mais utilizados para realizar restaurações indiretas sobre dentes severamente destruídos devido a fraturas, pigmentações ou para corrigir a estética perdida, tanto de dentes anteriores com os posteriores. (Guess et al. ¹ 2014; Guess et al. ² 2011; Üstün et al. ³ 2018) adicionado a isto, com a tecnologia dos sistemas CAD-CAM (Computer Aided Manufacturing), os tratamentos são cada vez melhores e menos invasivos, restabelecendo a função, forma e estética dos dentes afetados. (Guess et al. ² 2011).

As cerâmicas mais comumente utilizadas na odontologia se classificam em 3 grupos principais: cerâmica de matriz de vidro, policristalinas e as cerâmica de matriz de resina (Gracis et al. ⁴ 2015).

As cerâmicas possuem propriedades químicas, mecânicas, físicas e térmicas que as distinguem dos outros materiais e entre eles (Gomes et al. ⁵ 2015; Kelly e Benetti ⁶ 2011). As propriedades estéticas e as expectativas dos pacientes junto com as dos clínicos deram um passo para identificar as cerâmicas como materiais restauradores alternativos, além do uso de resinas ou ionômeros de vidro (Üstün et al. ³ 2018; Anusavice Kenneth ⁷ 2013), mas conseguir uma adesão adequada ainda é um desafio (Siqueira et al. ⁸ 2016). Há estudos publicados com o objetivo de modificar a química superficial das cerâmicas e melhorar sua capacidade de união (Guess et al. ² 2011; Ramos et al. ⁹ ; Filho et al. ¹⁰ 2004; Özcan e Vallittu ¹¹ 2003). (Sakaguchi et al. ¹² 2012).

Muitos protocolos de união mecânica e química têm sido recomendados para melhorar a adesão das restaurações cerâmicas a longo prazo (Ayad et al. ¹³ 2008; Erdemir et al. ¹⁴ 2014; Neis et al. ¹⁵ 2015; Awada e Nathanson ¹⁶ 2015). O sucesso das restaurações cerâmicas indiretas na odontologia restauradora depende substancialmente da obtenção de uma adesão adequada aos substratos (estrutura dentaria remanescente e materiais restauradores), deve haver retenção micromecânica e ligação química (Sciasci et al. ¹⁷ 2015; Tian et al. ¹⁸ 2014; Blatz et al. ¹⁹ 2003; He e Swain ²⁰ 2011; Kern ²¹ 2015). Dessa forma, um protocolo ideal do tratamento de superfície para materiais CAD/CAM que possa melhorar a adesão tem importância clínica para alcançar o sucesso a longo prazo das restaurações (Siqueira et al. ⁸ 2016).

Um dos materiais utilizados para melhorar a adesão são os monômeros funcionais, e um deles é o 10-MPD, (di-hidrogênio 10-metacrilóiloxidecilo fosfato) que são adicionados à composição da solução de silano e adesivo para aumentar o potencial de interação química. Essas soluções de silano contendo MDP podem ser usadas como primers de zircônia e disilicato de lítio. O monômero funcional ácido 10-MDP é atualmente considerado como padrão ouro em termos de ligação química e longevidade clínica, pela estrutura química da cadeia de carbono longa e hidrofóbica. Essa simplificação torna o procedimento de adesão e cimentação clínica mais amigável do que ter que aplicar uma solução de silano e um adesivo separadamente (Cardenas et al. ²² 2017; Peumans et al. ²³ 2016).

Embora os adesivos universais tenham a vantagem de uso conveniente, esse material não garante o sucesso clínico a longo prazo da cimentação adesiva para restaurações, (Yao et al. ²⁴ 2018) fabricantes de adesivos universais afirmam que adicionar o pré-tratamento com silano é desnecessário porque o agente de acoplamento de silano é incorporado em seus produtos (Lise et al. ²⁵ 2015).

Os protocolos de adesão das restaurações indiretas CAD/CAM são realizados por meio de um agente de união, sendo os mais comuns, os silanos. A função do silano é melhorar a resistência de união entre os cimentos resinosos e as cerâmicas. O silano constitui redes poliméricas entre partículas de sílica na superfície dos grupos cerâmicos e o metacrilato do cimento adesivo resinoso (Özcan e Vallittu ¹¹ 2003; Yenisey et al. ²⁶ 2016), melhorando a adesão bifuncional e criando uma interação química entre a sílica na fase vítrea da cerâmica e do grupo metacrilato da resina através de ligações de siloxano (Sciasci et al. ¹⁷ 2015).

Sabendo disso, investigamos o efeito do silano com MDP, adesivo com MDP e do silano com adesivo contendo MDP, na resistência de união ao microcislamento sobre materiais de restauração indireta tipo CAD/CAM, no tempo imediato e após envelhecimento térmico.

As hipóteses nulas testadas foram: (1) que os diferentes protocolos de adesão não apresentam diferenças na resistência de união ao microcislamento para todas as cerâmicas; (2) o envelhecimento térmico não influenciaria na resistência de união ao microcislamento.

2 REVISÃO DE LITERATURA

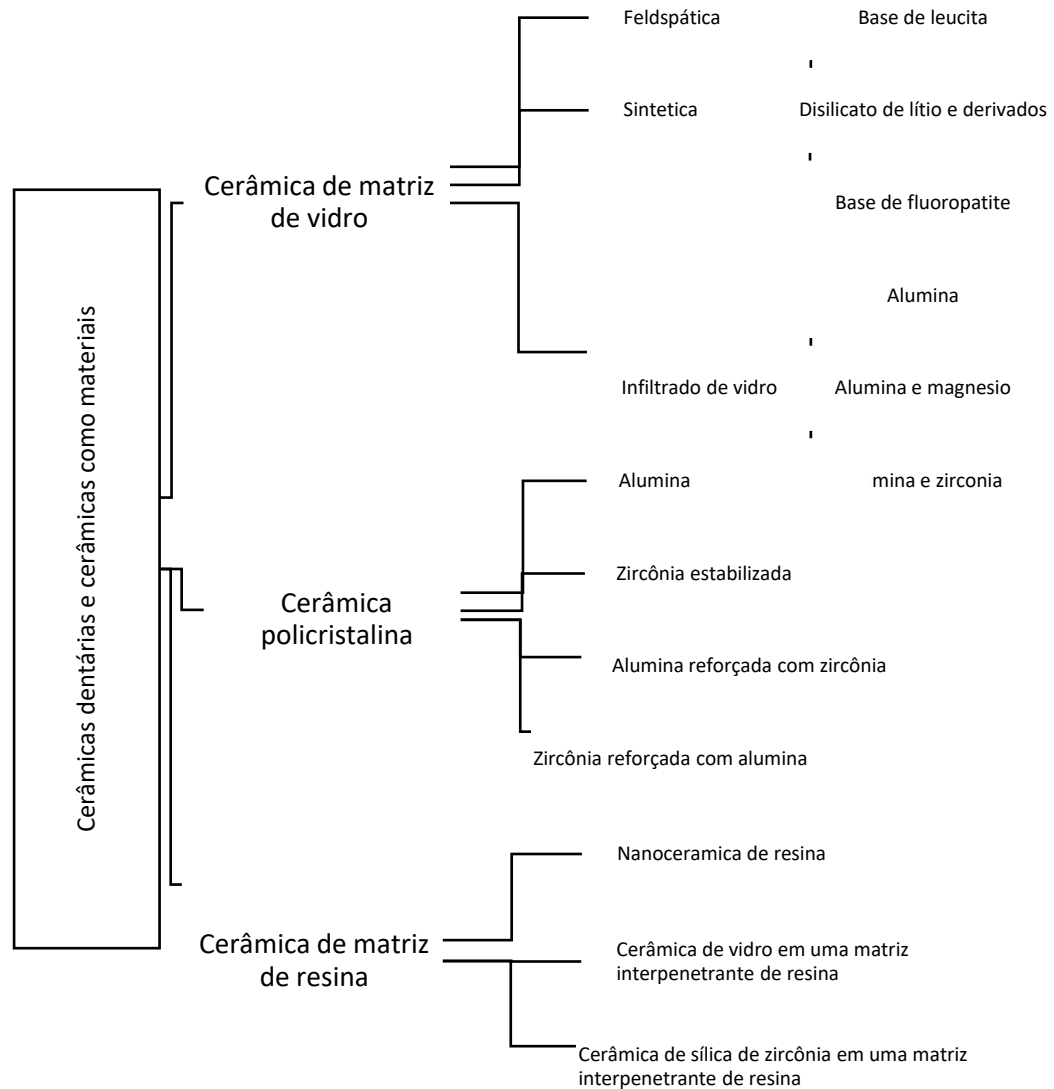
O termo cerâmica refere-se a qualquer produto confeccionado com material inorgânico e não metálico, geralmente preparado pela queima em alta temperatura para alcançar propriedades desejáveis (Sakaguchi et al. ¹² 2012). As cerâmicas odontológicas são estruturas não metálicas inorgânicas e contêm, principalmente, compostos de oxigênio com um ou mais elementos metálicos ou não metálicos (alumínio, cálcio, lítio, magnésio, fósforo, potássio, silício, sódio, titânio, e zircônia). Muitas cerâmicas odontológicas contêm uma fase vítrea baseada na estrutura de sílica. Esta é caracterizada por um tetraedro de Si-O no qual um cátion de Si^{4+} é posicionado ao centro com ânions de O^- em cada uma das quatro extremidades. A estrutura resultante não é compactada, e possui características tanto covalentes quanto iônicas, os tetraedros de SiO_4 são unidos por meio do compartilhamento de suas extremidades (Anusavice Kenneth ⁷ 2013).

As aplicações gerais das cerâmicas em próteses odontológicas estão constantemente em expansão com a introdução de novos materiais e técnicas. Nos sistemas totalmente cerâmicos, suas indicações incluem inlays, onlays, facetas, próteses parciais fixas, bráquetes ortodônticos cerâmicos, conectores de implantes odontológicos e dentes cerâmicos para próteses (Sakaguchi et al. ¹² 2012).

As cerâmicas são materiais dentários utilizados desde 1940, (Anusavice Kenneth ⁷ 2013) e estas tem evoluído e, com o passar do tempo, melhoraram suas características e propriedades, e devido a isso, a classificação mudou também. As cerâmicas odontológicas podem ter várias classificações, de acordo com suas indicações, métodos de fabricação ou fase cristalina (Sakaguchi et al. ¹² 2012). No entanto, mencionaremos a classificação desenvolvida por Gracis em 2015, onde as cerâmicas se classificam em 3 grupos principais: 1. Cerâmicas de matriz de vidro, são cerâmicas inorgânicas não metálicas, materiais que contêm uma fase de vidro (feldespática, cerâmica sintética e infusões de cerâmicas de vidro). 2. Cerâmicas policristalinas, são inorgânicas não metálicas, materiais cerâmicos que não contêm uma fase de vidro (alumina, zircônia estabilizada, zircônia reforçado com alumina e alumina reforçado com zircônia). 3. Cerâmicas de matriz de resina, são cerâmicas com matrizes poliméricas contendo refratários predominantemente inorgânicos compostos que podem incluir porcelanas, vidros, cerâmicas e vitro cerâmicas. Este último grupo é dividido de acordo com a composição em 3 sub-grupos 1.

Nanocerâmicas de resina 2. Vitrocerâmica em matriz de resina interpenetrante 3. Cerâmica de Zircônia-sílica numa matriz de resina interpenetrante (Gracis et al. 4 2015; Ruse e Sadoun ²⁷ 2014; Yoshihara et al. ²⁸ 2016).

Figura 1 Classificação das cerâmicas.



Fonte Gracis et al., 2015

Neste estudo vamos falar das 4 cerâmicas que foram utilizadas. O disilicato de lítio, cerâmica de matriz de vidro. - (IPS e.Max CAD, Disilicato de lítio. EMX). É a segunda geração das cerâmicas prensadas, contendo disilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) como a principal fase cristalina. Elas são prensadas em temperaturas entre 890°C e 920°C. A microestrutura final consiste de aproximadamente 65% em volume de

cristais prismáticos de disilicato de lítio interligados (5,2 µm em comprimento, 0,8 µm de diâmetro). dispersos em uma matriz vítrea (Sakaguchi et al. ¹² 2012). Apresenta boas propriedades mecânicas como resistência à flexão de 300-530 MPa, (Sakaguchi et al. ¹² 2012) e sua dureza à fratura entre 2,8 a 3,5 MPa, tem uma translucidez muito atraente e é mais adequado do que restaurações à base de zircônia em áreas estéticas. O disilicato de lítio tem excelente aparência natural, translucidez e alta resistência mecânica (Fabbri et al. ²⁹ 2014; Zarone et al. ³⁰ 2016; Quinn et al. ³¹ 2003; Chen et al. ³² 2014).

Pela aparência que tem esta cerâmica permite restaurações altamente estéticas e resistente e impede o desgaste excessivo da dentição oposta devido ao seu módulo de dureza semelhante ao esmalte (Peumans et al. ²³ 2016). Esta cerâmica é utilizada para fabricar restaurações dentárias simples, coroas, pontes de três unidades até o segundo pré-molar como um pilar distal, inlays, onlays, laminados, e restaurações de implantes (Hallmann Lubica ³³ 2018).

A adesão de resina a cerâmicas de matriz de vidro é obtida condicionando a superfície com ácido fluorídrico 4,5% por 20 segundos para dissolver parcialmente a fase de vidro e criar porosidades para retenção micromecânica, (Tian et al. ¹⁸ 2014; Prochnow et al. ³⁴ 2017). As vitro cerâmicas de disilicato de lítio são ácido sensíveis, isto gera, alterações topográficas que são promovidas pela remoção da matriz cristalina quando a superfície da cerâmica é condicionada com ácido fluorídrico (Lise et al. ²⁵ 2015; Prochnow et al. ³⁴ 2017). O protocolo de adesão tradicional para cerâmicas vítreas também precisa um agente de acoplamento de silano para fornecer ligação química, seguido do cimento resinoso (Filho et al. ¹⁰ 2004; Tian et al. ¹⁸ 2014; Fabbri et al. ²⁹ 2014).

As cerâmica de CAD-CAM do tipo de disilicato de lítio reforçada com zircônia, (McLaren e Figueira ³⁵ 2015) apresentam as propriedades mecânicas da zircônia e as propriedades óticas das cerâmicas vítreas(Kanat et al. ³⁶ 2014; Sato et al. ³⁷ 2016; Elsaka e Elnaghy ³⁸ 2016).

Foi introduzido no mercado a VITA Suprinity, (Vita-zahnfabrik, SUP). Que é uma cerâmica de disilicato de lítio reforçado com zircônia com uma estrutura homogênea especialmente granulada para a fabricação de coroas na área anterior e posterior, supra-contrução em implantes, venner, inlays e onlays. A VITA Suprinity possui suas propriedades estéticas e físicas finais com a finalização da cristalização

em um forno de porcelana. (Al-Thagafi et al. 39 2016). Outra cerâmica de disilicato de lítio reforçado com zircônia é a Celtra Duo, (Dentsply Sirona, CEL) que é uma cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônio e tem as mesmas indicações que a VITA Suprinity.

Monômeros funcionais, como o 10-MDP, são adicionados à composição da solução de silano para aumentar o potencial de interação química. Portanto, essas soluções de silano contendo MDP podem ser usadas como *primers* de zircônia e disilicato de lítio. Essa simplificação torna o procedimento de cimentação clínica mais amigável do que ter que aplicar uma solução de silano e um adesivo separadamente (Cardenas et al. 22 2017).

A justificativa para o uso de um primer de 10-MDP na superfície das cerâmicas é criar uma superfície “reativa”, favorecendo a ligação das funcionalidades dos fosfato de 10-MDP com óxido das cerâmicas. (Peumans et al. 23 2016). Isso provavelmente devido à formação de sais de fosfatos na superfície da zircônia. No entanto, a interação de MDP com outros monômeros no *primer*, adesivo ou cimento pode comprometer a sua eficácia na ligação no grupo hidroxila da zircônia (Lopes et al. 40 2016; Stefani et al. 41 2016).

A adesão dos materiais CAD-CAM se realiza dependendo do material com um agente de ligação, e adesivos. Os adesivos universais podem ser utilizados em vários substratos, incluindo compósitos, cerâmicas, zircônia, e ligas metálicas sem a necessidade de *primers* adicionais (Bömicke et al. 42 2016).

A qualidade da interface adesiva também pode depender de uma interação química entre materiais restauradores e cimentos resinosos, que pode ser melhorado pela aplicação de um sistema de agentes com monômeros funcionais específicos (de Souza et al. 43 2014). A maioria dos adesivos universais contém monômeros, como o MDP, que melhora a ligação química a diferentes substratos (Cardenas et al. 44 2016; Muñoz et al. 45 2015; Tian et al. 46 2014). Os adesivos universais utilizados, que contém monômeros, como o di-hidrogênio 10-metacrilóiloxidecilo fosfato (MDP), são indicados para a adesão de restaurações de zircônia (Lopes et al. 40 2016; Ahn et al. 47 2015). Esses adesivos podem estabelecer uma ligação química com a superfície das cerâmicas, promovendo uma maior e mais durável resistência de união (Blatz et al. 48 2007; Karimipour-Saryazdi et al. 49 2014; P. Baldissara 50 2013). O êxito

encontrado na clínica, na adesão das cerâmicas é atribuído a presença de MDP, a molécula que da adesão na superfície das cerâmicas (Kern ²¹ 2015).

Alguns cimentos ácido-base e cimentos resinosos autoadesivos aderem aos tecidos dentais por quelação, envolvendo íons metálicos e grupos carboxílicos ou fosfatos. Cimentos resinosos requerem o uso de sistemas adesivos para estabelecer uma adesão forte à dentina. Os cimentos resinosos são compósitos de baixa viscosidade com distribuição de carga e conteúdo de iniciadores ajustados para permitir uma fina espessura de película e tempos de trabalho e presa adequados.

Esses cimentos são indicados para *inlays*, pinos pré-fabricados e aparelhos ortodônticos, são utilizados para cimentação de cerâmicas de baixa resistência e de compósitos processados em laboratório, usados também com restaurações fundidas, especialmente em casos em que é necessária retenção extra. Podem ser utilizados cimentos de auto-ativados, foto-ativados, ou de presa dupla (Sakaguchi et al. ¹² 2012). Sendo que, os cimentos resinosos de dupla polimerização ainda são considerados o “padrão ouro” para cimentação adesiva como resultado de sua maior adesão, conforme vários estudos (Tian et al. ¹⁸ 2014; Fabbri et al. ²⁹ 2014).

Quatro fatores foram identificados para influenciar principalmente a fratura resistência das restaurações de cerâmica: o desenho da restauração, preparação dos dentes, cimentação e espessura do material (Zimmermann et al. ⁵¹ 2017). Devido aos avanços dos promotores de adesão, atualmente, as restaurações indiretas constituem parte integrante da Odontologia minimamente invasiva. A esse respeito, não só a resistência de união da restauração, mas também a aderência dos cimentos tanto para os tecidos dentários como para os materiais restauradores é de importância para o sucesso clínico no longo prazo (Ozcan e Bernasconi ⁵² 2015).

3 PROPOSIÇÕES

3.1 Objetivo Geral

Avaliar as propriedades adesivas de um silano com MDP e um adesivo universal com MDP usados isoladamente ou em associação, sobre materiais de restauração indireta tipo CAD/CAM em diferentes tempos.

3.2 Objetivos Específicos

- 1) Avaliar o efeito do silano, do adesivo e do silano junto com o adesivo, contendo MDP na resistência de união ao microcissalhamento sobre materiais de restauração indireta tipo CAD/CAM (cerâmica de disilicato de lítio; cerâmicas de disilicato de lítio reforçada com zircônia, no tempo imediato e após envelhecimento térmico.
- 2) Avaliar o efeito do silano, do adesivo e do silano junto com o adesivo, contendo MDP no padrão de falha de materiais utilizados para restaurações indireta tipo CAD/CAM (cerâmica de disilicato de lítio; cerâmicas de disilicato de lítio reforçada com zircônia, no tempo imediato e após envelhecimento térmico.
- 3) Avaliar qualitativamente no MEV e análises EDS (Espectrometria de energia dispersiva) para determinar a distribuição elementar das diferentes cerâmicas.
- 4) Avaliar a potencial ligação química da aplicação do silano, do adesivo e do silano junto com o adesivo, contendo MDP sobre a superfície de diferentes materiais de restauração indireta tipo CAD/CAM (cerâmica de disilicato de lítio; cerâmicas de disilicato de lítio reforçada com zircônia).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

Três cerâmicas tipo CAD/CAM foram selecionadas; 1). IPS e.max Cad (EMX), como cerâmica de disilicato de lítio, 2). VITA Suprinity (SUP). e, 3). Celtra Duo (CEL), como cerâmicas de disilicato de lítio reforçadas com zircônia.

Um total de 54 blocos CAD/CAM, 18 por cada material foram utilizados no presente estudo. Por cada material, os blocos (12 x 12 x 6 mm³) foram cortados em 4 seções retangulares (6 x 6 x 6 mm³), utilizando um disco de diamante a baixa velocidade (Isomet, Buehler, LakeBluff IL, EUA) sob resfriamento com água. Após limpeza ultrassônica com água destilada por 15 minutos, e processados conforme recomendado pelo fabricante. A composição, modo de aplicação e utilização dos materiais testados estão dispostos no quadro 1 e 2.

Tabela 1 Descrição dos materiais, fabricantes, composições e indicações das cerâmicas CAD- CAM

Marca comercial (Grupo experimental).	Composição	Indicação
<p>IPS e.max Cad (EMX).</p> <p>Ivoclar Vivadent, Schann, Liechtenstein</p>	<p>Cerâmica de Disilicato de lítio, SiO₂, Li₂O, K₂O, P₂O₅, ZrO₂, ZnO, outros óxidos, óxidos corantes</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ácido fluorídrico 5% durante 20s. 2. Lavado com água por 30s. 3. Secado com ar isento de óleo durante 30s. 4. Limpo ultrassonicamente com água destilada por 180s. 5. Solução de Silano: Monobond N (Ivoclar Vivadent). 60s. 6. Adesivo por 20s, e fotopolimerizar

<p>VITA Suprinity (SUP).</p> <p>VITA Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany</p>	<p>Cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônia, dióxido de zircônio 8-12%, -dióxido de silício 56-64%, óxido de lítio 15-21%, vários > 10%</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aplique na face interna da restauração um gel de ácido fluorídrico a 5% por 20 segundos (VITA CERAMICS ETCH). 2. Lavar abundantemente a restauração com água corrente 3. Secar 4. Solução de Silano: Monobond N (Ivoclar Vivadent). 60 s. 5. Adesivo por 20s, e foto polimerizar.
<p>Celtra Duo (CEL).</p> <p>(Dentsply Sirona, Alemanha).</p>	<p>Cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônia, contém SiO₂; P₂O₅; Al₂O₃; Li₂O; K₂O; ZrO₂; CeO₂; Na₂O; Tb₄O₇; V₂O₅; Pr₆O₁₁; Cr; Cu; Fe; Mg; Mn; Si; Zn; Ti; Zr e Al.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Colocar ácido fluorídrico a 5% mantendo-o em contato por 30 segundos. 2. Lavar abundantemente com água corrente. 3. Secar. 4. Aplicar o Silano: Monobond N (Ivoclar Vivadent). 60 s. 5. Adesivo por 20s, e foto polimerizar.

Tabela 2 Descrição dos materiais, fabricantes, composições e indicações dos materiais utilizados:

Marca comercial (Grupo experimentais).	Composição
Silano com MDP Monobond N [MNB]; Ivoclar Vivadent	Solução alcoólica de metacrilato de silano, etanol, 10 MDP e metacrilato de sulfeto.

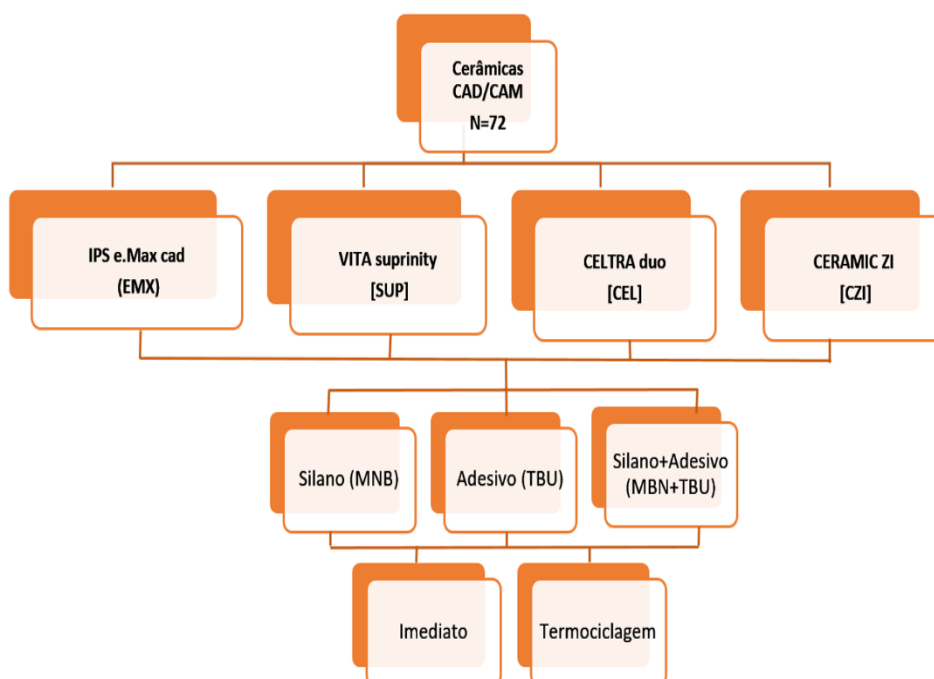
Adesivo Tetric N Bond Universal [TBU]; Ivoclar Vivadent	Adesivo que contém metacrilatos, etanol, água, dióxido de silício- altamente disperso,
Cimento dual Variolink N [VLN] Ivoclar Vivadent	A matriz de monômero do Variolink N é composta de BisGMA, dimetacrilato de uretano e dimetacrilato de trietilenoglicol. Os materiais de carga inorgânicos são constituídos por vidro de bário, trifluoreto de itérbio, vidro de fluorsilicato de bário, alumínio e óxidos mistos esferoidais. Componentes adicionais são iniciadores, estabilizadores e pigmentos.
Ácido Fluorídrico 5% (Vita ceramics etch).	1 ml de ácido VITA CERAMICS ETCH contém 0,047 gramas de ácido fluorídrico.
Ácido Fluorídrico 5% (Condac FGM).	Ácido Fluorídrico a 4, 5 %.

Fonte: Autor

4.2 Delineamento Experimental

Para cada material indireto, os espécimes (n=18) foram aleatoriamente distribuídos (<http://www.sealedenvelope.com>) em 6 grupos de acordo com as variáveis independentes indicadas na Figura 2.

Figura 2 Delineamento Experimental dos grupos



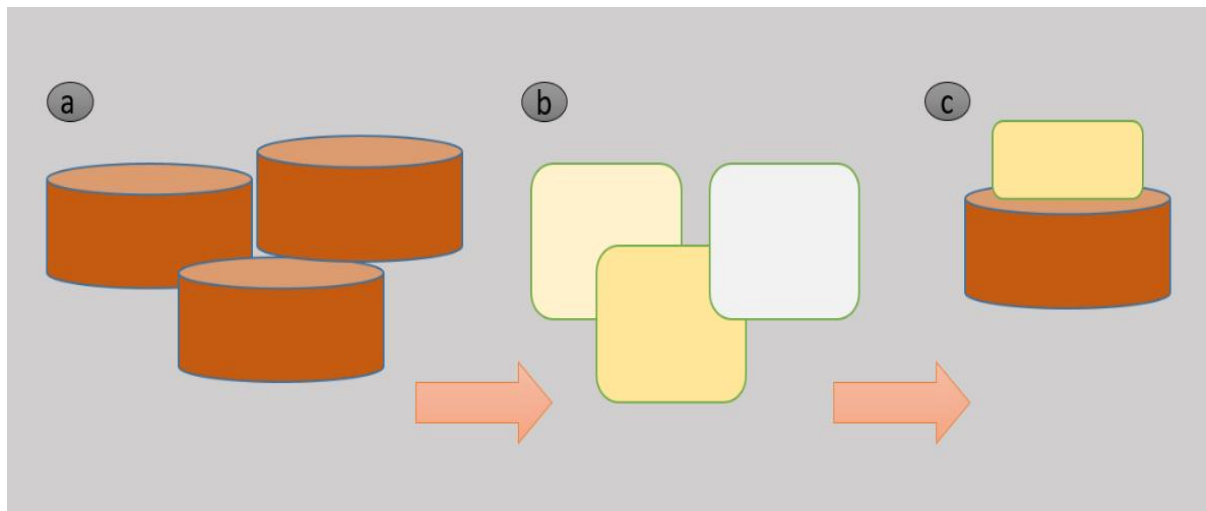
[MNB], 2. Adesivo [TBU], 3. Silano [MNB] + adesivo [TBU].

Fonte: O autor

4.3 Preparo das amostras

Todas as amostras das cerâmicas foram montadas, individualmente em um anel de PVC e preenchido com resina acrílica (AutoClear, DentBras, Pirassununga, São Paulo, Brasil) exibindo a superfície da amostra com uma altura de 3mm no topo do cilindro. As amostras foram limpas ultrassonicamente em água destilada por 180s, lavadas com etanol a 96% e secas com ar isento de óleo.

Figura 3 Matrizes de PVC, blocos de cerâmica embutidos



a). Matrizes de PVC. b). Blocos de cerâmicas. c). Blocos de cerâmicas embutidos.

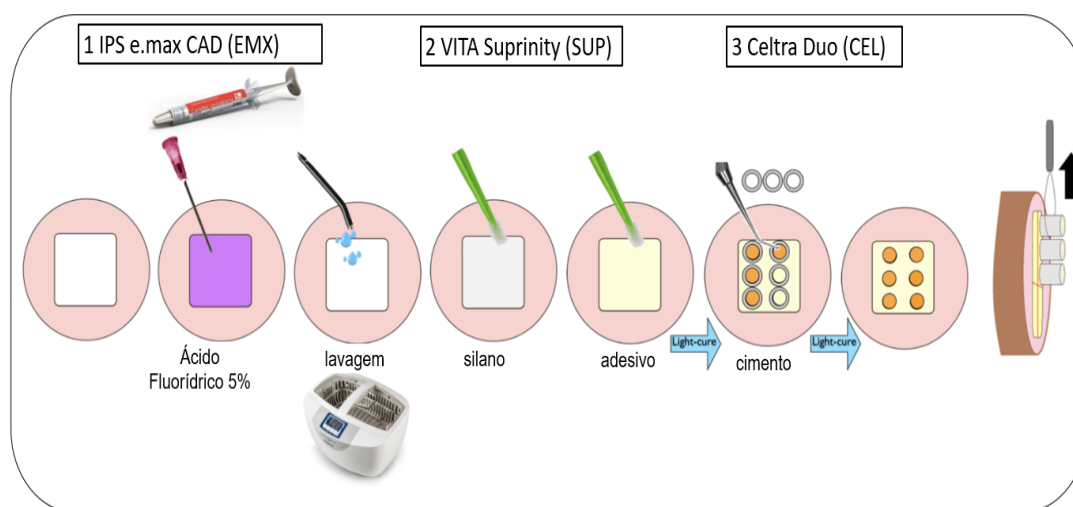
Fonte: O Autor

Nas cerâmicas o ácido foi aplicado por 20 segundo, seguido de lavagem. O silano MNB e o adesivos TBU foram aplicados de acordo com as instruções do respectivo fabricante, e um único operador realizou todos os procedimentos de adesão.

Posteriormente, oito tubos Tygon Medical Tubing Transparents (Tygon Medical Tubing Formulation 56-HL, Saint Gobain Performance Plastics, Akron OH, EUA), com diâmetro interno de 0,8 mm e altura de 0,5 mm foram posicionados sobre a superfície da cerâmica em cada espécime.

O cimento resinoso Variolink N (VLN) foi cuidadosamente aplicado dentro de cada tubo, e uma tira de matriz de Mylar foi colocada sobre o tubo Tygon e pressionado suavemente no lugar. O cimento resinoso foi fotopolimerizado por 20s usando uma unidade de fotopolimerização LED de 1000mW/cm² (VALO Ultradent Inc., South Jordan, USA).

Figura 4 Protocolo aplicado para o Disilicato de lítio.



Fonte: O Autor

Estes procedimentos foram realizados sob lupas de aumento (Muñoz et al. ⁵³). Após o armazenamento dos espécimes das cerâmicas em água destilada por 24 horas a 37°C, os tubos de Tygon foi cuidadosamente removido com uma lâmina para expor os cilindros de cimento. Cada espécime foi examinado sob um estereomicroscópio com aumento de 10x. Os espécimes foram testados imediatamente e após 10.000 ciclos térmicos em água destilada entre banhos de água mantendo a 5 ° e 55 ° C, com um tempo de permanência de 1 minuto por ciclo. (Inokoshi et al. ⁵⁴ 2013).

Os espécimes foram unidos a um dispositivo de teste de microcisalhamento (Odeme Biotecnologia, Joaçaba, SC, Brasil), e testados em uma máquina universal de ensaios (Kratos IKCL 3-USB, Kratos Equipamentos Industrias Ltda., Cotia, São Paulo, Brasil). Cada espécime foi posicionado na máquina de teste universal e um fino fio ortodôntico (0,2 mm de diâmetro) foi enrolado em torno da base de cada cilindro. A configuração foi mantida alinhada (interface cimento–cerâmica, fio e centro da célula

de carga) para garantir a orientação correta das forças de cisalhamento (Shimada et al. ⁵⁵ 2002), numa velocidade de 1mm/min até a falha. O μ SBS (MPa) foi calculado dividindo a carga na falha pela área da superfície (mm^2). Após o teste, as falhas dos espécimes foram classificadas.

4.4 Avaliação qualitativa do padrão de fratura e quantificação de componentes nas amostras

Para avaliar o padrão de falha da adesão entre cerâmicas que já foram testadas foram examinadas primeiro no estereomicroscópio com aumento de 10x, e após disso foram levadas para o CLABMU algumas superfícies das cerâmicas foram examinadas com um microscópio Mira 3- TESCAN ORSAY HOLDING, Warrendale, PA, EUA para determinar o modo de falha que foi classificado em três tipos: A, fratura adesiva entre cerâmica e cimento sem sinais de cimento residual na superfície das cerâmicas; C, falha coesiva do cimento com área total apresentando restos de cimento; M, fratura mista com áreas representando descolagem do adesivo e algum cimento residual indicando falha coesiva parcial.(De-Paula et al. ⁵⁶ 2017).

Algumas amostras selecionadas de cada grupo foram observadas no Microscópio TESCAN, equipado com espectroscópio de energia, sob 20,0kV de voltagem e 150x de magnificação. As avaliações na Espectrometria de energia dispersiva (EDS) quantificaram os níveis dos componentes das cerâmicas.

4.5 Envelhecimento por termociclagem

Após os teste imediatos, as cerâmicas foram preparadas com os mesmos parâmetros iniciais, mas estas amostras foram colocadas na máquina de termociclagem (Termocicladora OMC300- Odeme Dental Research, Luzerna, SC, Brasil), para ser submetidas a 10.000 ciclos de termociclagem, alternando a temperatura de 5 e 55°C, com um tempo de permanência de 1 minuto por ciclo e tempo de transferência de 2 s entre elas (Inokoshi et al. ⁵⁴ 2013). Após o tempo dos ciclos, as amostras foram testadas no microcisalhamento na máquina de ensaios

universal (Kratos, Cotia, São Paulo, Brasil), as amostras foram levadas para análises de microscopia de varredura e espectrometria de energia dispersa (EDS).

4.6 Interação química do monômero com as cerâmicas CAD/CAM

Dois exemplares das cerâmicas CAD/CAM foram analisados para cada grupo de tratamento experimental. Um espectrômetro micro-Raman (Horiba Scientific, Tokyo, Nagoya, Japão) foi primeiro calibrado para zero e depois para valores de coeficiente usando uma amostra de silício. As amostras foram analisadas usando os seguintes parâmetros Raman: laser HeNe de 20 mW com comprimento de onda de 632,8 nm, resolução espacial de $\approx 3 \mu\text{m}$, resolução espectral $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$, tempo de acumulação de 30 s, com 3 co-adições, e ampliação de x20 (Olympus UK, Londres, UK) para um diâmetro de feixe de $1 \mu\text{m}$ na faixa de 0 a 2000 cm^{-1} . Primeiro, foram tomados espectros do adesivo TBU não fotopolimerizado, do silano MNB e das superfícies das cerâmicas separadamente. Em seguida, cada tratamento foi aplicado de acordo com as instruções do respectivo fabricante (Quadro 2). Os espécimes foram posteriormente lavados durante 1 min, em água destilada (30 s) e etanol absoluto (30 s), conforme descrito por Yoshihara (Yoshihara et al. ⁶³ 2011), para remover os componentes que permaneceram na superfície da zircônia sem interação química com o substrato. Os espectros foram obtidos em triplicata e a comparação foi feita por subtração de espectros, sendo assim, analisados qualitativamente.

4.7 Análise estatística

Antes de submeter os dados para análise usando o teste two way ANOVA, o teste de Kolmogorov-Smirnov foi realizado para avaliar se os dados seguem uma distribuição normal, seguido do teste de Barlett para avaliação da igualdade de variância (Montgomery ⁵⁷ 2005). Como a suposição normalidade e igualdade foram confirmadas, os dados do resistência de união foram analisados usando análise de variância de dois fatores (estratégia vs. tempo). O teste post-hoc Tukey foi utilizado e a significância estatística foi determinada para $\alpha = 0,05$. Vale mencionar que, os valores de resistência de união finais dos espécimes foram obtidos através da média dos valores individuais obtidos em cada tubo de PVC.

5 RESULTADOS

5.1 Microcislhamento

Para e.max CAD, a aplicação de MBN resulto em μ SBS estatisticamente mais elevado no tempo imediato e após termociclagem quando comparado com os de TBU e MBN+ TBU. A aplicação de TBU mostrou o μ SBS médio mais baixo no tempo imediato.

Para VITA Suprinity não houve diferença entre as três aplicações, no tempo imediato, contudo a aplicação de MBN resulta em μ SBS estatisticamente mais elevado após termociclagem, foram comparados com a aplicação no tempo imediato, e comparados com TBU e MBN+ TBU após termociclagem. A aplicação de MBN+TBU mostrou o μ SBS médio mais baixo após a termociclagem.

Quando as aplicações foram avaliadas na cerâmica CELTRA, a aplicação de MBN resulto em μ SBS estatisticamente mais elevado no tempo imediato e após termociclagem quando comparado com as de TBU e MBN+ TBU. A aplicação de TBU e MBN+TBU mostrou no μ SBS os valores mais baixos no tempo imediato. (Tabela 1; $p > 0,05$).

Tabela 3 Média e desvio padrão de resistência de união ao microcislhamento (MPa) para cada condição experimental no tempo imediato e após termociclagem.

	e.max CAD		VITA Suprinity		Celtra Duo	
	TI	ET	TI	ET	TI	ET
Silane MDP	32,4± 3,1 A	29,0 ± 4,5 A	29,3± 4,7 ab	30,5± 5,6 a	33,7±3,0 ^A	29,3± 3,1 ^{AB}
Adhesive MDP	16,3±1,4 C	18,7± 1,1B C	25,1±2,5 ab	20,3± 2,5 ab	16,1±2,0 ^C	21,3± 3,6 ^{BC}
Silane MDP+ Adhesive MDP	26,2 ±2,7 AB	20,3 ± 3,1 BC	23,2± 4,3 ab	18,5 ± 2,9 b	17,4± 1,8 ^C	20,5 ± 4.9 ^{BC}

As comparações são válidas apenas dentro da cerâmica. As médias identificadas com a mesma letra maiúscula ou minúscula, com letras subscritas ou não subscritas são estatisticamente semelhantes. (Teste de Tukey, $p \geq 0,05$).

5.2 Padrão de falha

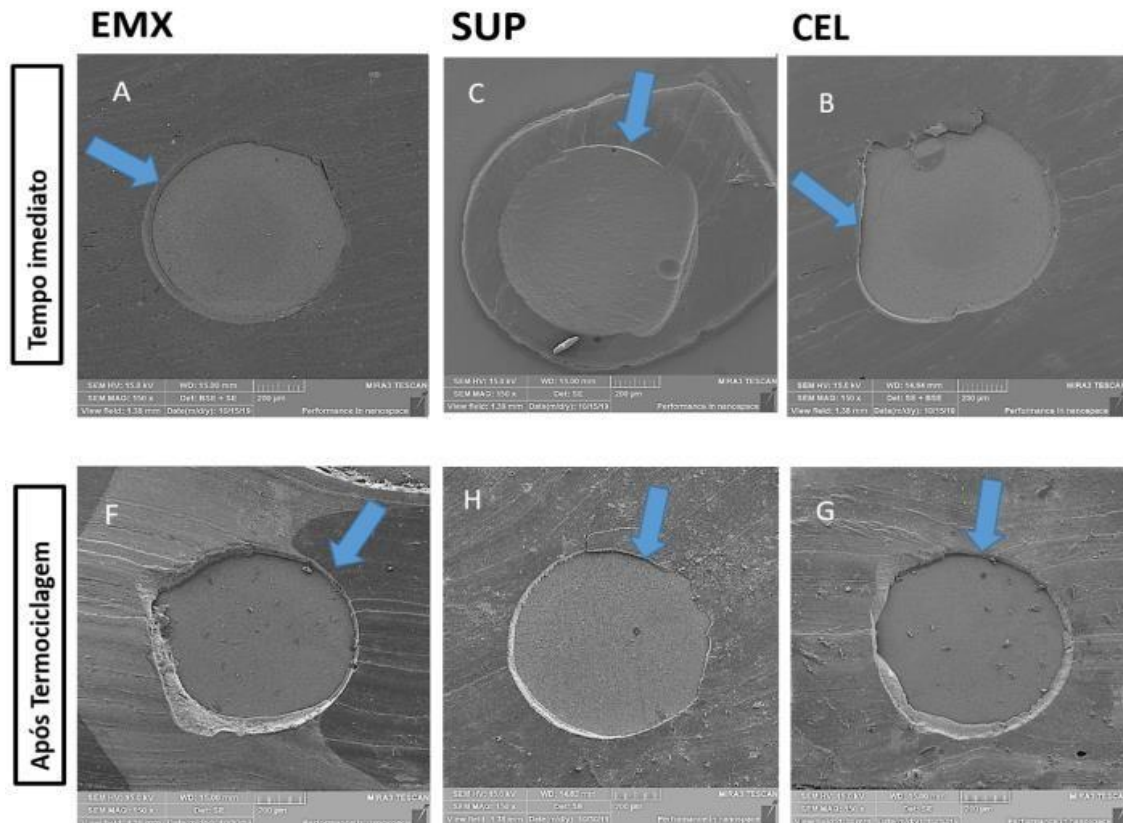
Tanto no tempo imediato quanto após termociclagem os padrões de falha foram predominantemente adesivos/mistas para as cerâmicas utilizadas. A Figura 5 mostra os padrões de fratura avaliados através de microscopia eletrônica de varredura de baixo vácuo (FEG-SEM). Tanto no tempo imediato, quanto após termociclagem e independente do tratamento de superfície, observamos um predomínio de falhas adesivas em todas as cerâmicas. Na tabela 2, apresenta as porcentagens dos padrões de fratura encontrados para o cimento resinoso. Houve um predomínio de falhas adesivas e mistas, algumas coesivas em cerâmica, porém nenhuma coesiva em cimento resinoso.

Tabela 4 Número de espécimes acordo com o Padrão de falha

Imediato (IM)									
*Sistema Adesivo	Cerâmica de disilicato de lítio IPS e.max			Cerâmicas de disilicato de lítio reforçada com zircônia VITA Suprinity			Cerâmicas de disilicato de lítio reforçada com zircônia Celtra Duo		
	A/M	CR	CC	A/M	CR	CC	A/M	CR	CC
Silano (MBN)	30 (100)	0 (0)	0 (0)	29 (97)	0 (0)	1 (3)	27 (90)	0 (0)	3 (10)
Adesivo (TBU)	30 (100)	0 (0)	0 (0)	28 (93)	0 (0)	2 (7)	30 (100)	0 (0)	0 (0)
Silano (MBN) + Adesivo (TBU)	28 (93)	0 (0)	2 (7)	26 (87)	0 (0)	4 (13)	28 (93)	0 (0)	2 (7)
Após Termociclagem (TC)									
Silano (MBN)	30 (100)	0 (0)	0 (0)	30 (100)	0 (0)	0 (0)	30 (100)	0 (0)	0 (0)
Adesivo (TBU)	30 (100)	0 (0)	0 (0)	30 (100)	0 (0)	0 (0)	30 (100)	0 (0)	0 (0)
Silano (MBN) + Adesivo (TBU)	30 (100)	0 (0)	0 (0)	30 (100)	0 (0)	0 (0)	30 (100)	0 (0)	0 (0)

(*) A/M adesiva/mista; CR Coesiva de cimento resinoso; CC Coesiva de Cerâmica.

Figura 5 Imagens de FEG dos padrões de fratura de cada cerâmica



Imagens de FEG-SEM de exemplo dos padrões de fratura de cada cerâmica: EMX- disilicato de lítio, CEL- Celtra Duo, SUP- Vita Suprinity e CZI- Ceramill ZI, nos tempos imediato e após termociclagem. Nas figuras A, B, C, F, G, e H, as flechas indicam o padrão de fratura adesiva encontrado nas cerâmicas, que foi a mais prevalente. Na figura D, pode-se observar um indício de falha mista, já que apenas parte o cimento ficou aderido a peça cerâmica. Já na Figura I, pode ser observado uma falha coesiva de cimento.

5.3 Espectrometria de energia Dispersa (EDS)

As cerâmicas foram submetidas ao teste de Espectrometria de energia dispersa e os resultados são apresentados na Tabela 3. Pode ser observado que a quantidade de silício nas cerâmicas de disilicato de lítio ou disilicato de lítio reforçado com zircônia é maior. (Tabela 3).

As Figuras 6 a 8 apresentam uma visão mais detalhada da composição de cada cerâmica. Para a EMX, disilicato de lítio na composição elementar da cerâmica há 36,47% de Silício (SiO_2), e os outros elementos como o potássio (K_2O), magnésio (MgO), alumina (Al_2O_3), fósforo (P_2O_5) e outros óxidos representam o 8% da composição (Figura 6). Para a CEL, cerâmica de disilicato de lítio reforçada com

zircônio, o silício (SiO_2) tem 30,66%, em quanto o Al, Zr, K, Ce, Tb, juntos têm 8,2% e o Zircônio está numa quantidade de 8,51% (Figura 7). Para a SUP, cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônia, o silício (SiO_2) tem 31,9%, em quanto o Al, Zr, K, Ce, Tb, juntos têm 8,39% e o Zircônio está numa quantidade de 8,36% (Figura 8).

Tabela 5 Porcentagem (%) elemental dos componentes das cerâmicas obtidas por Espectrometria de energia Dispersa (EDS).

<i>Elementos</i>	<i>EMX</i>	<i>CEL</i>	<i>SUP</i>
O	55,02	52,37	51,34
Al	1,05	1,18	1,14
Si	36,47	30,66	31,91
Zr	2,75	8,51	8,36
K	3,84	1,79	1,67
Y	-	-	-
P	-	2,8	2,58
Ce	-	1,38	1,62
Tb	-	1,05	1,38
Zn	1,05	-	-

Zn, Na, Mn, Fe, Cu, Mg, Pr, Ti, V, Cr, teve valores menores que 0.

Figura 6 Espectro de soma de mapas dos componentes da cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônia (EMX)

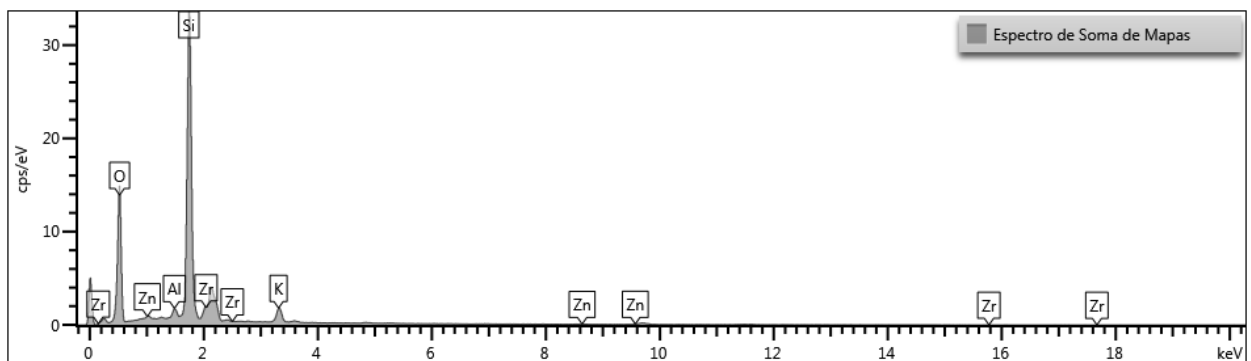


Figura 7 Espectro de soma de mapas dos componentes da cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônia. (CEL)

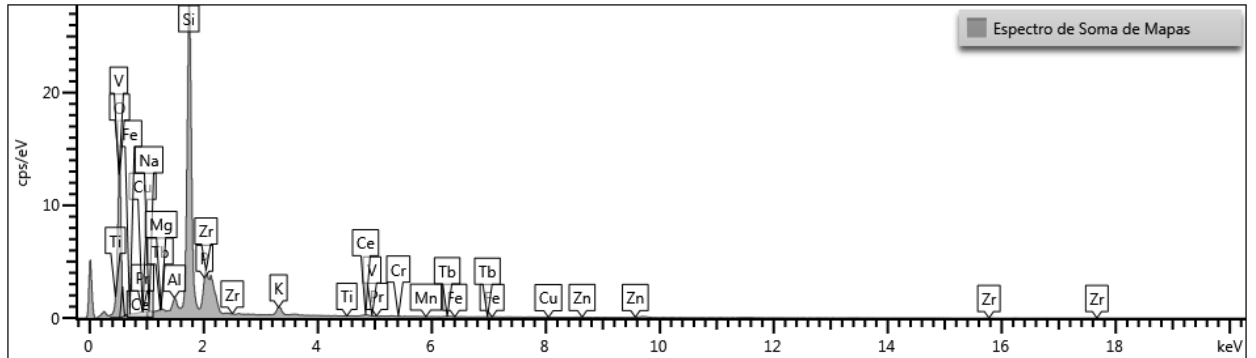
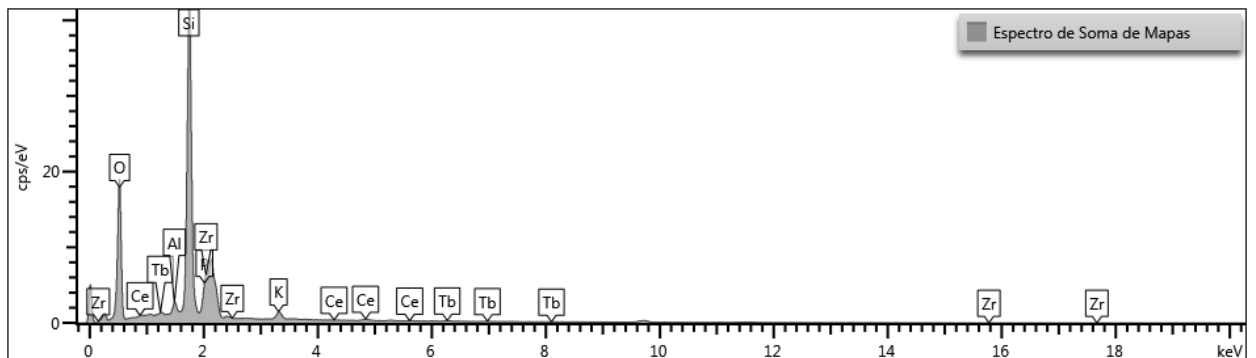


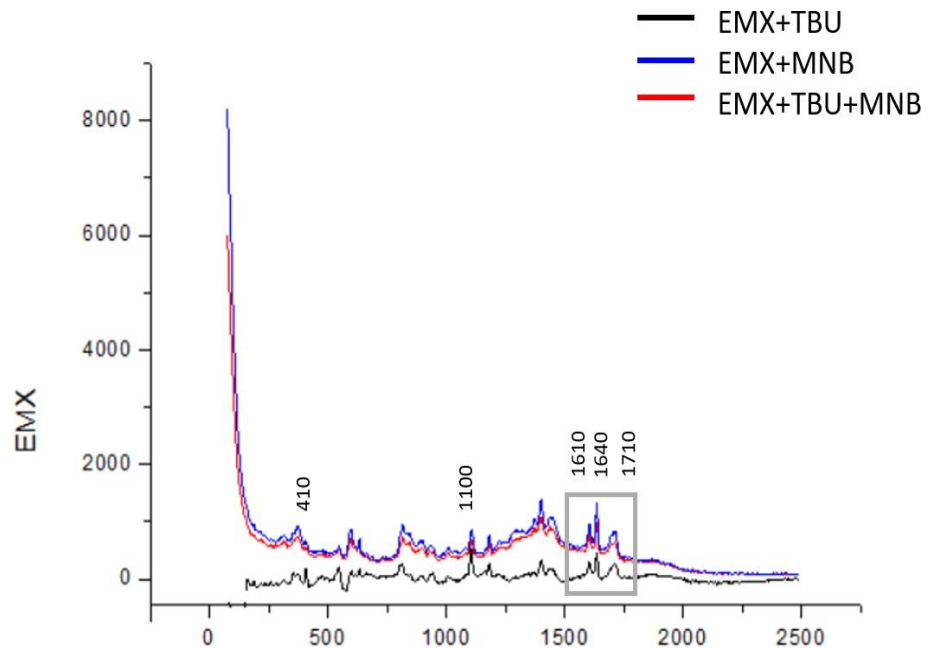
Figura 8 Espectro de soma de mapas dos componentes da cerâmica de disilicato de lítio reforçada com zircônia (SUP).



5.4 Espectroscopia de micro-RAMAN

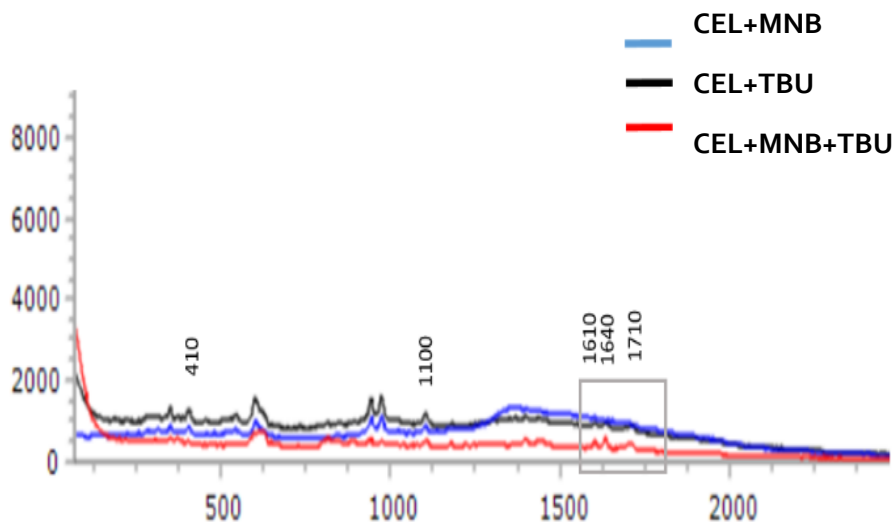
A interação química observada na análise da espectroscopia de Raman está demonstrada nas figuras 11 a 14. Os picos de Si-O-Si e Si-O podem ser observados na região 410 (Figura 9) e 1100 cm^{-1} (Figuras 11-13). Já os picos relativos a zircônia, praticamente não foram observados nas cerâmicas CEL e SUP (Figuras 10 e 11). Já a presença de MDP no adesivo e no silano, caracteriza-se pela observação dos picos 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} (C=C) e 1710 cm^{-1} (C=O). (Figuras 9 a 11).

Figura 9 Raman do disilicato de lítio-EMX.



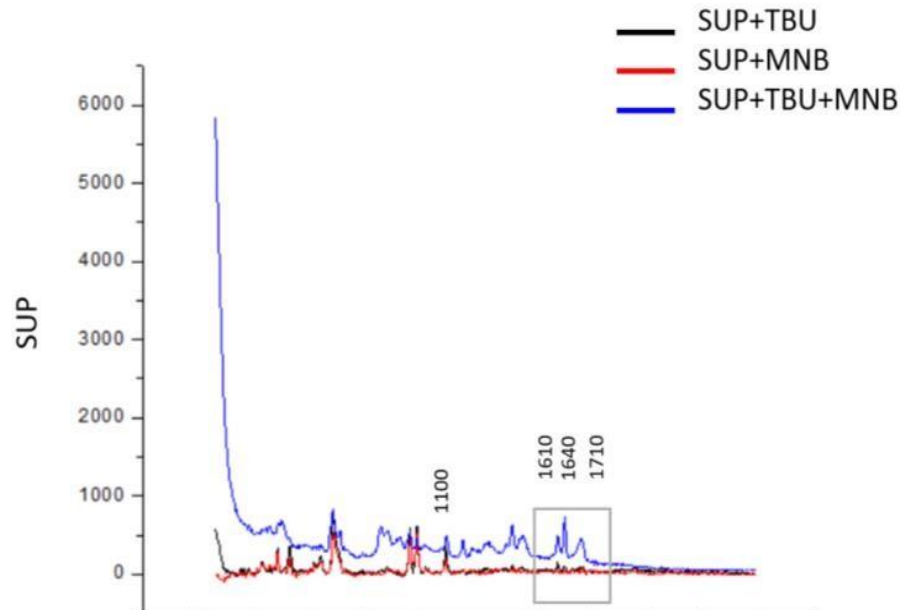
Espectros da superfície da EMX tratados de acordo com os diferentes grupos experimentais. Identificamos os picos do disilicato de lítio, (410 e 1100 cm^{-1}). E do MDP questão presentes no adesivo e no silano. Na cerâmica EMX, os picos foram muito semelhantes, independentemente se o adesivo e/ou silano foram aplicados separados ou juntos (1610 , 1640 , 1710 cm^{-1}).

Figura 10 Raman do disilicato de lítio reforçado com zircônia CEL



Tratados de acordo com os diferentes grupos experimentais. Os picos 1610 , 1640 , 1710 estão presentes nos grupos do adesivo e do adesivo com o silano.

Figura 11 Raman do disilicato de lítio reforçado com zircônia SUP



Espectros da superfície da SUP tratados de acordo com os diferentes grupos experimentais. Observe que, os picos são maiores quando o adesivo e o silano são aplicados juntos. Este mesmo pico pode ser identificado também com o adesivo.

6 DISCUSSÃO

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a resistência de união ao microcissalhamento de três cerâmicas, com composições diferentes e submetidos à diferentes protocolos adesivos. Os protocolos utilizados foram colocar silano com MDP, adesivo com MDP e silano junto com o adesivo, com um cimento resinoso de fotopolimerização.

Em relação as cerâmicas, a influência do MDP no silano puderam ser observadas após termociclagem, em que para todas as cerâmicas demonstraram maiores resultados quando utilizado o silano isoladamente. Assim a hipóteses nula de que os diferentes protocolos de adesão não apresentam diferenças na resistência de união ao microcissalhamento para todas as cerâmicas; deve ser rejeitada, pois houve diferenças entre os protocolos em cada cerâmica CAD/CAM. A segunda hipótese nula de que o envelhecimento térmico não influenciaria na resistência de união ao microcissalhamento foi aceita, pois manteve os mesmos resultados do que no tempo imediatos, com maiores resultados utilizando só o silano com MDP.

O 10-MDP incorporado nos primers de cerâmicas ou nos cimentos auto-adesivos, melhoram a capacidade de adesão das cerâmicas, proporcionando longevidade clínica, (Peumans et al. 58 2015), em especial quando um silano que contém MDP seja aplicado.

O monômero 10-MDP melhora a adesão criando uma superfície "reativa", favorecendo a ligação do grupamento fosfato do 10-MDP com os óxidos de zircônia, quando testada sobre esta cerâmica. (Xie et al. 59 2015). O tratamento de superfície das cerâmicas e a formação de uma união confiável com o cimento resinoso é de extrema importância para garantir o sucesso clínico (Karimipour-Saryazdi et al. 49 2014). Ao alterar a superfície da cerâmica, seja por condicionamento ácido no caso das cerâmicas vítreas, essa mudança resultará em melhor molhabilidade do substrato, e conseqüente potencial adesivo (Lise et al. 25 2015).

No estudo de Elsayed (Elsayed et al. 60 2017), a resistência de união ao disilicato de lítio foi estatisticamente afetada pelo protocolo adesivo utilizado, sendo que, o silano utilizado isoladamente promoveu uma união estável e durável. Já o uso de sistemas universais contendo silano na sua composição não mostrou bons

resultados. Por outro lado, neste mesmo estudo de Elsayed (Elsayed et al. 60 2017), os autores demonstraram que o efeito da termociclagem na superfície cerâmica depende muito do tipo do adesivo utilizado e da quantidade de ciclos a que foi submetido, sendo que, após termociclagem os valores de resistência diminuíram significativamente. Entretanto, isto não aconteceu neste estudo. Possivelmente, a diferença entre o número de ciclos entre os dois estudos pode ter influenciado nos resultados.

Em relação as cerâmicas de disilicato de lítio, de acordo com Siqueira (Siqueira et al. 8 2016) a presença do MDP dentro dos adesivos universais não tem significativa influência nos valores de resistência de união, porém os resultados podem variar de acordo com o tipo de cerâmicas utilizado. Neste estudo foram testadas a cerâmica Feldespática, a cerâmica Leucita, Disilicato de lítio e a Zircônia.

A inclusão de monômeros funcionais ácidos, com o MDP, na composição da maioria dos adesivos universais, lhes confere versatilidade para aderir a substratos odontológicos de diferentes características, incluindo as cerâmicas, sem necessidade de aplicar primers adicionais (Bömicke et al. 42 2016). Apesar disso, este estudo mostrou que a presença do MDP no adesivo universal TBU teve influência significativa nos valores de resistência de união, comparado com o uso de silano com MDP, facilitando assim um protocolo mais simples e eficaz. É possível que a presença do silano seja suficiente para promover a união na superfície das cerâmicas CAD/CAM, resultando valores de resistência de união semelhantes para todas as amostras dos grupos experimentais.

O potencial de ligação química do MDP a cerâmicas foi estudado por vários autores (De-Paula et al. 56 2017; May et al. 61 2010; Gutiérrez Reyes et al. 62 2020), sendo que, neste estudo um método de avaliação muito semelhante de avaliação dos espectros de Micro-Raman entre MDP e as cerâmicas. Os picos 1636 cm^{-1} e 1803 cm^{-1} referem-se ao Zr-O de Y-TZP. Já os picos a 1630 cm^{-1} e 1710 cm^{-1} de C=C e C=As vibrações de 10-MDP, respectivamente. O que coincide com os resultados no presente estudo, quando foi colocado o adesivo e o silano junto com o adesivo. Infelizmente estes dois grupos mostraram resultados inferiores quando comparados com o silano foi aplicado isoladamente.

A adesão do monômero funcional 10-MDP no disilicato de lítio foi relatado por Siqueira, (Siqueira et al. 63 2019) e mostram os picos a 1630 cm^{-1} no espectro Raman, que é relativo a C=C e 1710 cm^{-1} , e também a C=O também pode sugerir a adesão do MDP à superfície disilicato de lítio como estas vibrações, além da molécula de silano. Neste estudo, o uso da espectroscopia Raman permitiu observar as vibrações do grupo fosfato, que são interpretados como prova do potencial de ligação do MDP à superfície do disilicato de lítio. Este mesmo pico foi observado nas amostras EMX, SUP e CEL, tanto com os protocolos de adesivo, e silano junto com adesivo. Infelizmente, quando foi colocado apenas o silano, os resultados da caracterização química foram inconsistentes.

Nos estudos de resistência da união, as restaurações são submetidas a diferentes condições de envelhecimento para ser testadas no longo prazo. Enquanto o armazenamento de água simula o envelhecimento devido à captação de água e degradação hidrolítica, a termociclagem representa o envelhecimento hidrotérmico in vitro (Ozcan e Bernasconi 52 2015). Mudanças de temperatura e a concomitante contração e expansão que ocorrem dentro do espécime ou na interface como resultado da termociclagem, deverá levar ao enfraquecimento da adesão aos diferentes materiais (Ozcan e Bernasconi 52 2015). Isto pode estar associado ao pequeno tamanho molecular e alta concentração molar da água, o que permite penetrar nos espaços de tamanho nanométrico entre cadeias de polímeros ou se agrupar em torno de grupos funcionais capazes de se ligar ao hidrogênio (Attia e Kern 64 2011). No entanto, neste estudo, a condição de termociclagem não afetou, uma vez que os valores que eram elevados no tempo imediato, foram elevados também após a termociclagem.

Quanto à análise do Padrão de fratura, para as três cerâmicas, a maioria dos espécimes apresentou falhas adesivas, e poucas mistas, Nos testes de EDS, todas as cerâmicas confirmaram os dados que são publicados por cada fabricante, sendo que a cerâmica EMX, apresentam óxidos de silício, assim como as cerâmicas SUP e CEL, que são reforçadas com oxido de zircônio apresenta em sua composição maioritariamente óxidos de zircônia e uma parte de ítria.

Uma das limitações deste estudo é que a superfície adesiva que utilizamos in vitro é diferente em tamanho, em comparação com o que ocorre clinicamente com as restaurações indiretas. Além disso no presente estudo, foi utilizado 10,000 ciclos de

termociclagem, que equivalem a 1 ano aproximadamente de fadiga térmica em boca (Gale e Darvell 65 1999). Mesmo que o armazenamento de água a longo prazo e a fadiga térmica são condições desafiantes para testar a união entre diferentes substratos (Gale e Darvell 65 1999) a esperança é que as restaurações dentárias indiretas durem muito mais do que um ano, e por estas razões estudos laboratoriais com ciclos de termociclagem mais longos são necessários para confirmar os resultados deste estudo.

7 CONCLUSÃO

Dentro das limitações desse estudo e com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- 1). A aplicação de silano com MDP, ao invés de um adesivo com MDP ou da associação de um silano com adesivo, ambos com MDP, é suficiente para garantir melhores resultados de adesão imediata e após o envelhecimento.
- 2). O padrão de falha foi predominantemente adesivo para todas as cerâmicas, independente da sua composição.
- 3). Foram observados indícios de ligação química entre o MDP (presente no silano e adesivo utilizado). Entretanto as ligações foram mais presentes quando o adesivo sozinho foi aplicado ou quando associados o adesivo ao silano.

REFERENCIAS

1. Guess PC, Selz CF, Voulgarakis A, Stampf S, Stappert CF. Prospective clinical study of press-ceramic overlap and full veneer restorations: 7-year results. *The International journal of prosthodontics*. 2014; Jul-Aug;27(4):355-8.
2. Guess PC, Schultheis S, Bonfante EA, Coelho PG, Ferencz JL, Silva NR. All-ceramic systems: laboratory and clinical performance. *Dental clinics of North America*. 2011; Apr;55(2):333-52, ix.
3. Üstün Ö, Büyükhatipoğlu IK, Seçilmiş A. Shear Bond Strength of Repair Systems to New CAD/CAM Restorative Materials. *Journal of Prosthodontics*. 2018;27(8):748-54.
4. Gracis S, Thompson VP, Ferencz JL, Silva NR, Bonfante EA. A new classification system for all-ceramic and ceramic-like restorative materials. *The International journal of prosthodontics*. 2015; May-Jun;28(3):227-35.
5. Gomes AL, Ramos JC, Santos-del Riego S, Montero J, Albaladejo A. Thermocycling effect on microshear bond strength to zirconia ceramic using Er: YAG and tribochemical silica coating as surface conditioning. *Lasers in medical science*. 2015;30(2):787-95.
6. Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Australian dental journal*. 2011; Jun;56 Suppl 1:84-96.
7. Anusavice Kenneth SC, Rawls H. Ralph Phillips` *Science of Dental Materials* 2013.
8. Siqueira F, Cardenas AM, Gutierrez MF, Malaquias P, Hass V, Reis A, et al. Laboratory Performance of Universal Adhesive Systems for Luting CAD/CAM Restorative Materials. *The journal of adhesive dentistry*. 2016;18(4):331-40.
9. Ramos NC, Kaizer MR, Campos TMB, Kim J, Zhang Y, Melo RM. Silica-Based Infiltrations for Enhanced Zirconia-Resin Interface Toughness. *Journal of Dental Research*. 0(0):0022034518819477.
10. Filho AM, Vieira LC, Araujo E, Monteiro Junior S. Effect of different ceramic surface treatments on resin microtensile bond strength. *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists*. 2004; Mar;13(1):28-35.

- 11.Özcan M, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dental Materials*. 2003;19(8):725-31.
- 12.Sakaguchi RL, Powers JM, Braga RR, Denry IL, Ferracane JL, Khajotia SS, et al. *Craig materiais dentários restauradores*. 2012.
- 13.Ayad MF, Fahmy NZ, Rosenstiel SF. Effect of surface treatment on roughness and bond strength of a heat-pressed ceramic. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2008; Feb;99(2):123-30.
- 14.Erdemir U, Sancakli HS, Sancakli E, Eren MM, Ozel S, Yucel T, et al. Shear bond strength of a new self-adhering flowable composite resin for lithium disilicate-reinforced CAD/CAM ceramic material. *The journal of advanced prosthodontics*. 2014; Dec;6(6):434-43.
- 15.Neis CA, Albuquerque NL, Albuquerque Ide S, Gomes EA, Souza-Filho CB, Feitosa VP, et al. Surface treatments for repair of feldspathic, leucite - and lithium disilicate-reinforced glass ceramics using composite resin. *Brazilian dental journal*. 2015; Mar-Apr;26(2):152-5.
- 16.Awada A, Nathanson D. Mechanical properties of resin-ceramic CAD/CAM restorative materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2015; Oct;114(4):587-93.
- 17.Sciasci P, Abi-Rached FO, Adabo GL, Baldissara P, Fonseca RG. Effect of surface treatments on the shear bond strength of luting cements to Y-TZP ceramic. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2015;113(3):212-9.
- 18.Tian T, Tsoi JK, Matinlinna JP, Burrow MF. Aspects of bonding between resin luting cements and glass ceramic materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2014; Jul;30(7):e147-62.
- 19.Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2003; Mar;89(3):268-74.
- 20.He LH, Swain M. A novel polymer infiltrated ceramic dental material. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2011; Jun;27(6):527-34.

- 21.Kern M. Bonding to oxide ceramics-laboratory testing versus clinical outcome. *Dental materials* : official publication of the Academy of Dental Materials. 2015; Jan;31(1):8-14.
- 22.Cardenas AM, Siqueira F, Hass V, Malaquias P, Gutierrez MF, Reis A, et al. Effect of MDP-containing Silane and Adhesive Used Alone or in Combination on the Long-term Bond Strength and Chemical Interaction with Lithium Disilicate Ceramics. *The journal of adhesive dentistry*. 2017;19(3):203-12.
- 23.Peumans M, Valjakova EB, De Munck J, Mishevskaja CB, Van Meerbeek B. Bonding Effectiveness of Luting Composites to Different CAD/CAM Materials. *The journal of adhesive dentistry*. 2016;18(4):289-302.
- 24.Yao C, Yang H, Yu J, Zhang L, Zhu Y, Huang C. High Bond Durability of Universal Adhesives on Glass Ceramics Facilitated by Silane Pretreatment. *Operative dentistry*. 2018; Mar 23.
- 25.Lise DP, Perdigao J, Van Ende A, Zidan O, Lopes GC. Microshear Bond Strength of Resin Cements to Lithium Disilicate Substrates as a Function of Surface Preparation. *Operative dentistry*. 2015; Sep-Oct;40(5):524-32.
- 26.Yenisey M, Dede DÖ, Rona N. Effect of surface treatments on the bond strength between resin cement and differently sintered zirconium-oxide ceramics. *Journal of prosthodontic research*. 2016;60(1):36-46.
- 27.Ruse N, Sadoun M. Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications. *Journal of dental research*. 2014;93(12):1232-4.
- 28.Yoshihara K, Nagaoka N, Sonoda A, Maruo Y, Makita Y, Okihara T, et al. Effectiveness and stability of silane coupling agent incorporated in 'universal' adhesives. *Dental Materials*. 2016;32(10):1218-25.
- 29.Fabrizi G, Sorrentino R, Brennan M, Cerutti A. A novel approach to implant screw-retained restorations: adhesive combination between zirconia frameworks and monolithic lithium disilicate. *Int J Esthet Dent*. 2014;9(4):490-505.

- 30.Zarone F, Ferrari M, Mangano FG, Leone R, Sorrentino R. "Digitally Oriented Materials": Focus on Lithium Disilicate Ceramics. *International journal of dentistry*. 2016;2016.
- 31.Quinn J, Sundar V, Lloyd IK. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. *Dental Materials*. 2003;19(7):603-11.
- 32.Chen C, Trindade FZ, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. The fracture resistance of a CAD/CAM Resin Nano Ceramic (RNC) and a CAD ceramic at different thicknesses. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2014; Sep;30(9):954-62.
- 33.Hallmann Lubica PU, Matthias Kern. Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2018;82:355-70.
- 34.Prochnow C, Venturini AB, Grasel R, Bottino MC, Valandro LF. Effect of etching with distinct hydrofluoric acid concentrations on the flexural strength of a lithium disilicate-based glass ceramic. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2017;105(4):885-91.
- 35.McLaren EA, Figueira J. Updating classifications of ceramic dental materials: a guide to material selection. *COMPENDIUM*. 2015;36(6).
- 36.Kanat B, Çömlekoğlu EM, Dündar-Çömlekoğlu M, Hakan Sen B, Özcan M, Ali Güngör M. Effect of various veneering techniques on mechanical strength of computer-controlled zirconia framework designs. *Journal of Prosthodontics*. 2014;23(6):445-55.
- 37.Sato TP, Anami L, Melo R, Valandro L, Bottino M. Effects of surface treatments on the bond strength between resin cement and a new zirconia-reinforced lithium silicate ceramic. *Operative dentistry*. 2016;41(3):284-92.
- 38.Elsaka SE, Elnaghy AM. Mechanical properties of zirconia reinforced lithium silicate glass-ceramic. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2016; Jul;32(7):908-14.

39. Al-Thagafi R, Al-Zordk W, Saker S. Influence of Surface Conditioning Protocols on Reparability of CAD/CAM Zirconia-reinforced Lithium Silicate Ceramic. *The journal of adhesive dentistry*. 2016;18(2):135-41.
40. Lopes GC, Spohr AM, De Souza GM. Different Strategies to Bond Bis-GMA-based Resin Cement to Zirconia. *J Adhes Dent*. 2016.
41. Stefani A, Brito Jr RB, Kina S, Andrade OS, Ambrosano GMB, Carvalho AA, et al. Bond strength of resin cements to zirconia ceramic using adhesive primers. *Journal of Prosthodontics*. 2016;25(5):380-5.
42. Bömicke W, Schürz A, Krisam J, Rammelsberg P, Rues S. Durability of Resin-Zirconia Bonds Produced Using Methods Available in Dental Practice. *Journal of Adhesive Dentistry*. 2016;18(1).
43. de Souza G, Hennig D, Aggarwal A, Tam LE. The use of MDP-based materials for bonding to zirconia. *J Prosthet Dent*. 2014; Oct;112(4):895-902.
44. Cardenas A, Siqueira F, Rocha J, Szesz A, Anwar M, El-Askary F, et al. Influence of conditioning time of universal adhesives on adhesive properties and enamel-etching pattern. *Operative dentistry*. 2016;41(5):481-90.
45. Muñoz M, Luque-Martinez I, Malaquias P, Hass V, Reis A, Campanha N, et al. In vitro longevity of bonding properties of universal adhesives to dentin. *Operative Dentistry*. 2015;40(3):282-92.
46. Tian T, Tsoi JK-H, Matinlinna JP, Burrow MF. Aspects of bonding between resin luting cements and glass ceramic materials. *Dental Materials*. 2014; 2014/07/01;30(7):e147-e62.
47. Ahn J-S, Yi Y-A, Lee Y, Seo D-G. Shear bond strength of MDP-containing self-adhesive resin cement and Y-TZP ceramics: Effect of phosphate monomer-containing primers. *BioMed research international*. 2015;2015.
48. Blatz MB, Chiche G, Holst S, Sadan A. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. *Quintessence international (Berlin, Germany : 1985)*. 2007; Oct;38(9):745-53.

49. Karimipour-Saryazdi M, Sadid-Zadeh R, Givan D, Burgess JO, Ramp LC, Liu P-R. Influence of surface treatment of yttrium-stabilized tetragonal zirconium oxides and cement type on crown retention after artificial aging. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2014;111(5):395-403.
50. P. Baldissara MQ, C. Monaco, R. Scotti, R.G. Fonseca. Efficacy of surface treatments on the bond strength of resin cements to two brands of zirconia ceramic. *The journal of adhesive dentistry*. 2013;15:259-67.
51. Zimmermann M, Egli G, Zaruba M, Mehl A. Influence of material thickness on fractural strength of CAD/CAM fabricated ceramic crowns. *Dental materials journal*. 2017:2016-296.
52. Ozcan M, Bernasconi M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *The journal of adhesive dentistry*. 2015; Feb;17(1):7-26.
53. Muñoz MA, Baggio R, Emilio Mendes YB, Gomes GM, Luque-Martinez I, Loguercio AD, et al.
54. Inokoshi M, Kameyama A, De Munck J, Minakuchi S, Van Meerbeek B. Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia. *Journal of dentistry*. 2013; Feb;41(2):170-9.
55. Shimada Y, Yamaguchi S, Tagami J. Micro-shear bond strength of dual-cured resin cement to glass ceramics. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2002; Jul;18(5):380-8.
56. De-Paula DM, Loguercio AD, Reis A, Frota NM, Melo R, Yoshihara K, et al. Micro-Raman Vibrational Identification of 10-MDP Bond to Zirconia and Shear Bond Strength Analysis. *Biomed Res Int*. 2017;2017:8756396.
57. Montgomery DC. *Design and analysis of experiments 6A ed.* ed: WILEY: 2005.
58. Peumans M, De Munck J, Van Landuyt K, Van Meerbeek B. Thirteen-year randomized controlled clinical trial of a two-step self-etch adhesive in non-carious

cervical lesions. *Dental materials* : official publication of the Academy of Dental Materials. 2015; Mar;31(3):308-14.

59.Xie H, Tay FR, Zhang F, Lu Y, Shen S, Chen C. Coupling of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate to tetragonal zirconia: Effect of pH reaction conditions on coordinate bonding. *Dental materials* : official publication of the Academy of Dental Materials. 2015;31(10):e218-e25.

60.Elsayed A, Younes F, Lehmann F, Kern M. Tensile Bond Strength of So-called Universal Primers and Universal Multimode Adhesives to Zirconia and Lithium Disilicate Ceramics. *The journal of adhesive dentistry*. 2017;19(3):221-8.

61.May LG, Passos SP, Capelli DB, Ozcan M, Bottino MA, Valandro LF. Effect of silica coating combined to a MDP-based primer on the resin bond to Y-TZP ceramic. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2010;95(1):69-74.

62.Gutiérrez Reyes M, Perdigão J, Malaquias P, Millán Cardenas A, Figuerêdo de Siqueira F, Hass V, et al. Effect of Methacryloyloxydecyl Dihydrogen Phosphate–Containing Silane and Adhesive Used Alone or in Combination on the Bond Strength and Chemical Interaction With Zirconia Ceramics Under Thermal Aging. *Operative dentistry*. 2020; 02/01.

63.Siqueira FSF, Campos VS, Wendlinger M, Muso RAC, Gomes JC, Reis A, et al. Effect of Self-Etching Primer Associated to Hydrofluoric acid or Silane on Bonding to Lithium Disilicate. *Brazilian dental journal*. 2019; Mar-Apr;30(2):171-8.

64.Attia A, Kern M. Long-term resin bonding to zirconia ceramic with a new universal primer. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2011;106(5):319-27.

65.Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of Dentistry*. 1999; 1999/02/01;27(2):89-99.