



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES PROTOCOLOS DE SILANIZAÇÃO
NA RESISTÊNCIA ADESIVA ENTRE CERÂMICA VÍTREA
REFORÇADA POR LEUCITE E RESINA COMPOSTA COMERCIAL**

Trabalho submetido por
Anastásia Pinto da Silveira Rita
para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

junho de 2019



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES PROTOCOLOS DE SILANIZAÇÃO
NA RESISTÊNCIA ADESIVA ENTRE CERÂMICA VÍTREA
REFORÇADA POR LEUCITE E RESINA COMPOSTA COMERCIAL**

Trabalho submetido por
Anastásia Pinto da Silveira Rita
para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

Trabalho orientado por
Prof. Doutor José João Mendes

e coorientado por
Mestre António Sales Delgado

junho de 2019

Agradecimentos

Ao Prof. Doutor José João Mendes, pela oportunidade de desenvolver este projeto, pela sua constante ajuda e disponibilidade.

Ao Mestre António Delgado, pela sua constante paciência e disponibilidade. Pela sua incansável procura de meios de nos elevar em todos os projetos.

Ao Dr. João Rua, pela sua disponibilidade, grande ajuda, e momentos de muita aprendizagem.

Ao Prof. Doutor Mário Polido, pela disponibilização do laboratório de biomateriais.

Ao Dr. João Rua, Mestre Paulo Monteiro e Prof. Doutor Mário Polido, pela disponibilização do material e equipamentos.

Ao Prof. Doutor Luís Proença, pela sua disponibilidade para a análise estatística.

À minha mãe, Svetlana, por seres o meu maior apoio na vida. Sem ti, nada disto teria sido possível. Foste, e continuas a ser o meu exemplo, ensinaste-me a ver o mundo e a procurar sempre mais.

À Ana, por seres a melhor amiga que alguém pode ter. Foste o meu rochedo nos momentos difíceis, e a minha companheira de sorrisos nos momentos felizes.

Resumo

Objetivos: Avaliar a resistência adesiva (μ TBS) da interface cerâmica-resina (cerâmica de vidro reforçada por leucite) em resposta a diferentes silanos e diferentes tempos de aplicação dos mesmos.

Materiais e Métodos: Três blocos de cerâmica vítrea reforçada por leucite (IPS Empress CAD LT BL4/C 14) foram divididos em duas partes iguais e distribuídos aleatoriamente, em seis grupos segundo o silano utilizado: BIS-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA); ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany); Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) e o tempo de aplicação do silano 60 ou 300 s. As amostras foram condicionadas (ácido hidrófluorídrico, limpeza, descontaminação, ácido ortofosfórico, banho de ultrassons). Foi efetuada a silanização, aquecimento, aplicado adesivo e foi efetuada a adesão de resina composta, e fotopolimerizada. As amostras foram seccionadas, armazenadas e testadas em tração (0,5 mm/min) até ocorrer fratura. Os dados foram analisados com recurso à utilização de uma ANOVA *two-way*, para um nível de significância de 5%.

Resultados: O silano, enquanto fator isolado, teve influência significativa na μ TBS ($p=0,001$; $\eta^2=0,160$), ao contrário do observado para o tempo de aplicação ($p=0,579$; $\eta^2=0,001$). A interação dos fatores revelou-se significativa ($p<0,001$; $\eta^2=0,092$). Para o tempo de aplicação de 60 s, não houve diferença estatisticamente significativa, entre os silanos. Para 300 s, os valores mais elevados de μ TBS foram obtidos para o Bis-Silane ($32,4 \pm 19,6$ MPa). Com o aumento do tempo de aplicação, os silanos apresentaram resultados diferentes: foi benéfico para o grupo Bis-Silane, mas não para o ESPE-Sil ($15,1 \pm 9,5$ MPa) ou Monobond-Plus ($17,2 \pm 5,8$ MPa).

Conclusão: O silano utilizado, como agente isolado, no protocolo adesivo de cerâmica reforçada por leucite influencia a resistência adesiva da interface cerâmica-resina resultante. Contudo, o tempo de aplicação, não mostrou ser significativo. A interação do silano com o tempo também teve influência significativa sobre os resultados de μ TBS.

Palavras-chave: cerâmica, leucite, silano, resistência adesiva

Abstract

Objective: To assess the bond strength (μ TBS) of the ceramic-resin adhesive interface (leucite reinforced glass ceramic) in response to different silanes and varying silane application times.

Materials and Methods: Three leucite-reinforced glass ceramic blocks (IPS Empress CAD LT BL4/C 14) were divided into two equal parts, and distributed randomly, into 3 groups according to the silane used: BIS-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA); ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany); Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) and surface conditioning time: 60 or 300 s. The samples were prepared (hydrofluoric acid, cleaned, decontaminated, orthophosphoric acid, ultrasonic bath). They were silanized, heated and resin composite was bonded and light cured. The samples were sectioned, stored and tested in tension (0.5 mm/min) until they fractured. The results were analyzed using a two-way ANOVA test at a significance level of 5%.

Results: The type of silane, as an isolated factor, had an influence on the μ TBS ($p=0.001$; $\eta^2=0.16$), contrary to time ($p=0.579$; $\eta^2=0.001$). The interaction of time-silane was significant ($p<0.001$; $\eta^2=0.092$). For the application time of 60 s, there was no statistically significant difference, between silanes. For the 300 s, Bis-Silane had the best μ TBS results (32.4 ± 19.6 MPa). With the increase of application time, silanes presented different results: it was beneficial for Bis-Silane, but not for ESPE-Sil (15.1 ± 9.5 MPa) or Monobond-Plus (17.2 ± 5.8 MPa).

Conclusion: The silane used, as an isolated factor, in the bonding protocol to leucite reinforced ceramics, has an influence on the μ TBS of the resulting ceramic-resin interface. However, the application time was not significant. The interaction silane-time had a significant influence on the μ TBS results.

Keywords: ceramic, leucite, silane, bond strength

Índice Geral

| | |
|--|-----------|
| Índice de Figuras | 7 |
| Índice de Gráficos..... | 11 |
| I. Introdução | 15 |
| 1. Adesão..... | 15 |
| 1.1. Sistemas adesivos..... | 15 |
| 1.2. 10-Metacrilóiloxidecil Dihidrogenofosfato (10-MDP)..... | 18 |
| 1.3. Silanos | 20 |
| 2. Restaurações Indiretas..... | 23 |
| 2.1. Prevalência das Restaurações indiretas | 24 |
| 2.2. Sistemas CAD/CAM..... | 24 |
| 3. Cerâmicas..... | 25 |
| 3.1. Cerâmicas Ácido-resistentes / Ácido-sensíveis..... | 27 |
| 3.2. Cerâmica Reforçada por Leucite..... | 27 |
| 4. Protocolo Adesivo..... | 28 |
| 4.1. Tratamento de Superfície em Cerâmica | 28 |
| 4.2. Estudos incidindo sobre o protocolo adesivo | 30 |
| 5. Testes Laboratoriais..... | 31 |
| 5.1. Resistência adesiva à microtração..... | 31 |
| II. Objetivos do Estudo | 33 |
| III. Hipóteses de Estudo..... | 35 |
| IV. Materiais e Métodos | 37 |
| 1. Preparação das Amostras..... | 37 |
| 2. Teste de Microtração..... | 45 |
| 3. Análise Fratógráfrica..... | 45 |
| 4. Análise Estatística..... | 46 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| V. | Resultados | 47 |
| 1. | Análise da Resistência Adesiva (μ TBS)..... | 47 |
| 2. | Análise Fratógráfic..... | 50 |
| VI. | Discussão | 53 |
| VII. | Conclusão | 61 |
| | Relevância Clínica | 61 |
| | Perspetivas Futuras..... | 62 |
| VIII. | Bibliografia | 63 |

Índice de Figuras

- Figura 1** – Esquema da formação de sais de MDP-Ca e formação das nano-camadas. Uma nano-camada mede aproximadamente 3.5 nm.....19
- Figura 2**- Estrutura química do monômero 10-MDP com a sua cadeia espaçadora.....19
- Figura 3** – Interação do silano com a superfície preparada de cerâmica (ligações Si-O-Si na superfície da restauração; grupos metacrilato reagem com monômero de resina composta ao quebrar ligações covalentes).....21
- Figura 4** – Reação de hidrolisação do silano (HX-álcool).....22
- Figura 5** – Endocrown (VITA-PM9) de cerâmica vítrea reforçada por leucite no seu molde..28
- Figura 6** – A- Blocos de cerâmica vítrea reforçada por leucite IPS Empress CAD LT BL4/C 14 (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein); B e C- Micrótomos de tecidos duros Accutom-50 (Struers A/S, Ballerup, Denmark); D - Bloco de cerâmica vítrea reforçada por leucite IPS Empress CAD LT BL4/C 14 (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) dividido em duas partes iguais (12 mm x 14 mm x 9 mm).....37
- Figura 7** – A - Silano não hidrolisado aplicado no G1, Bis-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA); B - Silano pré-hidrolisado aplicado no G2, ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany); C - Silano pré-hidrolisado aplicado no G3, Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein).....39
- Figura 8** – A - Ácido Hidrofluorídrico Porcelain Etchant (9.5% HF) Buffered Hydrofluoric Acid Gel (Bisco, Schaumburg, IL, USA); B - Pó neutralizador de ácido Neutralizing powder (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein); C - Ácido ortofosfórico Scotchbond™ Universal Etchant (3M ESPE AG, Seefeld, Germany).....42
- Figura 9** – A - Máquina de ultrassons (Codyson, China); B - Molde de silicone de adição para o protocolo adesivo; C - Adesivo Optibond FL (Kerr, CA, USA).....42
- Figura 10** – A - Resina composta Enamel Plus HRi (Micerium S.p.A.,Avegno, Ge, Italy), nas cores UD0.5, UD4 e UD5, UD6; B - Condensação da resina composta com o auxílio de um molde efetuado com silicone de adição de consistência *putty*; C - Adesão do bloco de cerâmica aos incrementos fotopolimerizados de resina composta; D - Fotopolimerizador Elipar™ DeepCure-S com radiômetro (3M ESPE AG, Seefeld, Germany).....43

Figura 11 – A - Corte em palitos da amostra no micrótomo de tecidos duros Accutom-50 (Struers A/S, Ballerup, Denmark); B e C - Microspécimens armazenados em água desionizada (esquerda) e estufa (Mettler, Schwabach) (direita).....44

Figura 12- Termocicladora (Julabo FT 200, JULABO GmbH, Seelbach, Germany).....44

Figura 13- Microspécimen fixo ao *jig* de aço inoxidável de *Geraldeli* com cola de cianoacrilato na máquina de testes universal (Shimadzu Autograph AG-IS, Tokyo, Japan).....45

Figura 14- Tipo de fraturas. 1-Adesiva, 2-Coesiva na cerâmica, 3-Coesiva na resina composta, 4- Fratura mista.....46

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Composição, lote e validade dos materiais utilizados..... | 40 |
| Tabela 2 - Instruções dos fabricantes da utilização dos agentes de silanização..... | 41 |
| Tabela 3 - Valores das médias das resistências adesivas e desvios-padrão, em MPa, de cada grupo experimental, intervalos de confiança a 95% e número amostral. Diferentes letras (a, b, c) identificam médias significativamente diferentes (Teste Tukey, $p<0,05$)..... | 49 |

Índice de Gráficos

| | |
|---|----|
| Gráfico 1 - Valores das médias das resistências adesivas e desvios-padrão, em MPa, de cada grupo experimental..... | 50 |
| Gráfico 2 - Gráfico com a distribuição do tipo de falhas nos grupos de aplicação do agente de silanização Bis-Silane..... | 52 |
| Gráfico 3 - Gráfico com a distribuição do tipo de falhas nos grupos de aplicação do agente de silanização ESPE-Sil..... | 53 |
| Gráfico 4 - Gráfico com a distribuição do tipo de falhas nos grupos de aplicação do agente de silanização Monobond-Plus..... | 53 |

Lista de Abreviaturas

10-MDP – 10-Metacrilóiloxidecil dihidrogenofosfato.

CAD/CAM – Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing.

μTBS – Resistência adesiva à microtração

HF – ácido hidrófluorídrico

MPa - Megapascal

I. Introdução

1. Adesão

Adesão pode ser definida como a junção de duas superfícies independentes, ou materiais, entre quais o contacto é mantido sem forças externas. Podemos então dizer que é a medida de atração entre dois materiais (Hilton, Ferracane & Broome, 2013).

Em Medicina Dentária, na realização de restaurações diretas e indiretas, é indispensável uma abordagem adesiva. Para este efeito, existem no mercado diferentes sistemas adesivos, utilizados para aderir os diferentes materiais restauradores à superfície dentária. Estes, na sua forma clássica, geralmente têm três principais componentes: ácido, *primer* e *bond* (Hilton et al., 2013). Estes três componentes são usados em sistemas adesivos desenhados para adesão à estrutura dentária.

O objetivo de uma cimentação adesiva é a obtenção de um contacto íntimo entre o substrato e o material restaurador (Perdigão, 2007).

1.1. Sistemas adesivos

Podemos classificar os sistemas adesivos quanto à sua geração, desde os primeiros que apenas preparavam o esmalte, até aos *self-etch* e universais. Ou, alternativamente, podemos classificá-los segundo o seu mecanismo adesivo (Migliau, 2017).

Buonocore (1955) deu início à adesão micromecânica por ter investigado a desmineralização do esmalte com ácido ortofosfórico. Este mecanismo adesivo é eficaz no esmalte, mas os sistemas adesivos de primeiras gerações, por serem hidrófobos não penetravam na dentina. Chegou-se então à necessidade de remoção ou ultrapassagem da *smear layer* (camada de detritos formada pela preparação clínica da superfície com as brocas) (Alex, 2015; Migliau, 2017).

Para que ocorra a adesão ao esmalte e dentina, o ácido penetra em ambos, interferindo com a *smear layer*. No esmalte, a desmineralização do ácido ortofosfórico dissolve a hidroxiapatite à superfície e torna a superfície rugosa, garantindo um mecanismo de adesão micromecânica eficaz. O esmalte é composto quase singularmente por 96% de conteúdo mineral, inorgânico, (hidroxiapatite) e 4% de material orgânico (Malmberg, Norén & Bernin,

2019). Já na dentina, o ácido ortofosfórico retira a *smear layer* e desmineraliza a dentina, aumentando a sua permeabilidade. A dentina é composta por 45% hidroxiapatite e 33% matéria orgânica (colagénio), sendo o restante água, portanto é um substrato mais desafiante que o esmalte, pelo seu conteúdo hidrofílico (Montoya, Arango-Santander, Peláez-Vargas, Arola & Ossa, 2015).

Os monómeros resinosos conseguem infiltrar-se nas fibras de colagénio, e aquando da sua polimerização *in situ*, formam a camada híbrida (Nakabayashi, Kojima, & Masuhara, 1982; Koibuchi, Yasuda, & Nakabayashi, 2001). A camada híbrida referida anteriormente resulta, portanto, da união do agente adesivo com a dentina, sendo uma mistura de ambos, tridimensional, que providencia um elo contínuo entre o substrato e o material (Hilton et al., 2013). Após a desmineralização da dentina, a estrutura das fibrilhas de colagénio é exposta, permitindo a penetração dos monómeros adesivos (união micromecânica).

O *primer*, detentor de moléculas hidrofílicas e hidrofóbicas, é uma mistura de monómeros num solvente. Este consegue infiltrar no substrato rico em água, permitindo a difusão dos monómeros, aumentando a energia de superfície. Os monómeros hidrofílicos referidos melhoram a molhabilidade do substrato, melhorando a relação do *primer* com a resina. A região hidrofóbica tem a função de copolimerizar com resinas que têm um grupo metacrilato. Uma das regiões interage com a superfície dentária e a outra com o substrato (Hilton et al., 2013; Migliau, 2017).

Com o desenvolvimento dos mecanismos adesivos, foi possível compreender o mecanismo de monómeros funcionais presentes nos sistemas adesivos. Como por exemplo, o metacrilóxi-*etil fenil ácido fosfórico* (Fenil-P), o primeiro a surgir, que estabelece ligação molecular com o substrato dentinário. Estes são capazes de adesão micromecânica à superfície. Os monómeros, pelo mecanismo adesivo, irão fazer também a adesão química (Nakabayashi, Kojima & Masuhara, 1982).

1.1.1. Etch-and-rinse

A estratégia adesiva *etch-and-rinse*, sendo a mais antiga, é constituída por um procedimento de dois passos ou três. Foi introduzido por Fusayama (1992), tendo por base a desmineralização do esmalte e dentina simultaneamente. Este é caracterizado por ter as

seguintes etapas: (1) aplicação de ácido e posterior lavagem, (2) aplicação de *primer* e (3) aplicação de *bond*. Com três passos, todos estes se encontram separados, mas com dois passos, o *primer* é ácido. Desta forma, é dissolvida a *smear layer* e *smear plugs* pelo ácido (criados pelo sistema mecânico), e o ácido será sempre retirado pela água (Fusayama, 1992; Migliau, 2017).

Os *etch-and-rinse*, apesar de interagirem com a dentina, fazem-no de uma forma pouco eficaz, pois o ácido acaba por desmineralizar em demasia a dentina. Tal acontecimento leva à sobreexposição do conteúdo orgânico da dentina, dificultando a adesão, uma vez que esta camada é hidrofílica e sensível. O inorgânico é também removido na sua maior parte, enfraquecendo a capacidade de criação de uma camada híbrida. É importante reiterar que este continua a ser o principal e indispensável mecanismo de adesão à dentina (Boullaguet et al., 2001; Susin, Vasconcellos, Saad, & Oliveira Junior, 2007).

Apesar das suas falhas, os sistemas *etch-and-rinse* de três passos continuam a ser o *gold standard* no que toca a valores de resistência adesiva (Peumans et al., 2012; Migliau, 2017).

1.1.2. Self-etch

O sistema *self-etch*, por sua vez, pode ser de uma ou duas etapas. Ambos são caracterizados por um *primer* ácido. Em casos de uma etapa, o *primer* ácido está incorporado num só frasco, junto com o *bond*, e em nenhum dos casos é retirada a *smear layer* (Burke, 2004). Esta é incorporada na interface adesiva.

A verdadeira vantagem dos sistemas *self-etch* é a simplicidade da técnica, a comparar com os *etch-and-rinse*, e o controlo da sensibilidade à humidade. Todos estes fatores reduzem o tempo útil de trabalho (Migliau, 2017).

1.1.3. Universais/Multimodo

Os sistemas adesivos universais ou multi-modo, o grupo mais recente dos sistemas adesivos, podem ser utilizados em diversas estratégias adesivas. Estas englobam: *self-etch* ou *etch-and-rinse*, ou *self-etch* na dentina e *etch-and-rinse* no esmalte (*selective enamel etching*)

(Nagarkar, Theis-Mahon, & Perdigão, 2019). Os fabricantes reivindicam que estes têm capacidade de aderir a outros materiais tais como o metal ou a cerâmica, e por isto, são apelidados de universais. Tal deve-se a certos compostos na sua composição como monómeros funcionais e/ou um agente de silanização (Alex, 2015).

Estes sistemas adesivos aplicam a opção mais simples de cada estratégia adesiva. Eles utilizam o sistema *self-etch* de um passo, e *etch-and-rinse* de dois passos, em apenas uma embalagem (Migliau, 2017).

1.2. 10-Metacrilóiloxidecil Dihidrogenofosfato (10-MDP)

É importante sublinhar que a infiltração e polimerização da resina na rede de colagénio, é o mecanismo estabelecido na literatura como meio primário de adesão à dentina. No entanto, surgiu a possibilidade de adesão química à hidroxiapatite por monómeros como o 10-metacrilóiloxidecil dihidrogenofosfato (10-MDP) (Zhou et al., 2018).

O 10-MDP foi um monómero funcional desenvolvido pela Kuraray na procura de uma ligação química estável à hidroxiapatite (Van Landuyt et al., 2007). A molécula de 10-MDP é um monómero funcional de éster de fosfato. Os ésteres de fosfato são a base dos adesivos universais que lhes confere as suas tão desejadas características, que devido ao seu grupo funcional de fosfato, têm uma natureza acídica (Fukeyawa et al., 2006). Por isto, conseguem formar sais de cálcio não-solúveis em água e parcialmente solúveis em ácidos. Este monómero é capaz de desmineralizar a superfície dentária exatamente pela sua natureza acídica (Wang et al., 2017).

O 10-MDP anfipático tem uma extremidade hidrófoba onde se encontra o grupo de metacrilato, capaz de copolimerizar com outros metacrilatos presentes em resinas compostas ou cimentos restauradores. E um grupo fosfato hidrofílico que é o que lhe confere a capacidade de se ligar quimicamente aos substratos dentários mineralizados e aos óxidos metálicos, através de uma ligação iónica ao Ca^{2+} (Figura 1) (Chen & Suh, 2012).

O facto de um adesivo possuir características anfipáticas é relevante para o conceito de longevidade, pois a absorção de água, que o 10-MDP não favorece, e consequente hidrólise das ligações na interface adesiva é uma das principais causas de degradação na interface. O facto

de ter uma longa cadeia espaçadora de 10 carbonos torna-o hidroliticamente estável (Figura 2) (Feitosa et al., 2014).

O 10-MDP na sua forma não dissolvida, tem uma estrutura molecular demasiado agregada, e não é capaz de estabelecer uma boa molhabilidade. A sua dissolução, com álcool ou acetona, permite a sua dispersão na superfície. A concentração ótima do 10-MDP, na solução, para a sua boa interação com a hidroxiapatite, é de 5-10% (Chen et al., 2017).

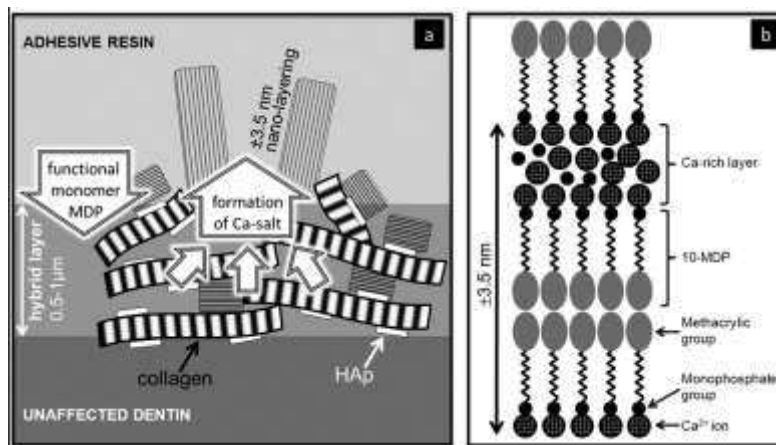


Figura 1 – Esquema da formação de sais de MDP-Ca e formação das nano-camadas. Uma nano-camada mede aproximadamente 3.5nm (Yoshida et al., 2012).

A adesão química do 10-MDP é feita, como descrito anteriormente, através da formação de ligações iónicas entre o ácido fosfórico do 10-MDP e o cálcio da hidroxiapatite dentária, formando os sais de MDP- Ca^{2+} . Tais sais são bastante estáveis e podem organizar-se em nano-camadas, dependendo do sistema adesivo e concentração do monómero. O 10-MDP tem a capacidade de formar sais cálcio-monómero mais estáveis do que os seus monómeros funcionais concorrentes. A interface adesiva criada é mais resistente à biodegradação, com este monómero, explicando o facto de um sistema adesivo incluir ser uma característica desejável. Nomeadamente a sua incorporação em silanos. O 10-MDP começou a ser incorporado em *primers*, como forma de melhorar a resistência adesiva (Yoshida et al., 2012; Yoshihara et al., 2015).

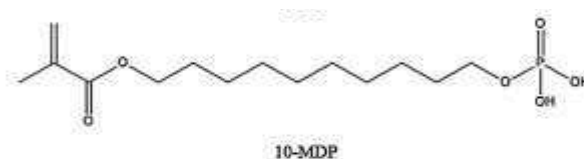


Figura 2 - Estrutura química do monômero 10-MDP com a sua cadeia espaçadora (Feitosa et al., 2014).

O monômero combina uma boa estabilidade na dentina e esmalte com uma muito pequena micro e nanoinfiltração. Dependendo da estabilidade da ligação formada, os monômeros funcionais que interagem quimicamente com a hidroxiapatite em vez de a descalcificarem, promovem a durabilidade adesiva ao esmalte/dentina (Feitosa et al., 2014; Wang et al., 2017).

1.3. Silanos

Os silanos (ou *primers* cerâmicos) são uma classe de moléculas orgânicas, que contêm um ou mais átomos de sílica. Estas moléculas são comumente utilizadas em adesão em Medicina Dentária. Podem ser divididas em dois grupos: organofuncionais e não-funcionais (Alex, 2014).

Os silanos funcionais têm grupos reativos funcionais diferentes, capazes de reagir e interligar com variados materiais orgânicos e inorgânicos (esmalte, resina composta, cerâmica). Portanto atuam como promotores de adesão em materiais dissimilares, como é o caso da resina composta e da cerâmica (Matinlinna, Lassila, Özcan, Yli-Urpo, Vallittu, 2004).

A molhabilidade de um material é determinada pelo ângulo de contacto que uma gota estabelece com a sua superfície. Quanto menor o ângulo, melhor a molhabilidade. Esta mede, por exemplo, o espalhamento de um líquido sobre uma superfície. Este conceito é importante para um silano, pois este tem como um dos objetivos, aumentar a molhabilidade do material (Hilton et al., 2013).

Entre as suas características, estes aumentam a molhabilidade, pela sua baixa viscosidade, permitindo que a resina adira de forma micromecânica à cerâmica, e também química. A ligação química é possível através de uma reação de condensação entre os grupos silanol (Si-OH) do silano hidrolisado e a sílica da superfície cerâmica, formando ligações siloxano (Si-O-Si), sendo a água o subproduto da reação (Sattabanasuk, Charnchairek, Punsukumtana, 2017). A reação de condensação consiste na formação de ligações através de pontes de hidrogénio, libertando água como subproduto. Esta condensação, neste caso vertical,

dá-se também entre os oligómeros de silano e o substrato. Estes oligómeros são oriundos da condensação das moléculas de silanol (da passagem do grupo éster do silano a silanol). Os grupos funcionais da resina composta interagem com os grupos organofuncionais do silano. Aquando a polimerização da resina composta, os radicais livres gerados reagem com as duplas ligações de carbono do grupo organofuncional e dos monómeros de resina. Desta forma, são geradas novas moléculas, de ligações simples entre Carbonos (Figura 3) (Matinlinna, Lassila, Özcan, Yli-Urpo, Vallittu, 2004; Matinlinna et al., 2017).

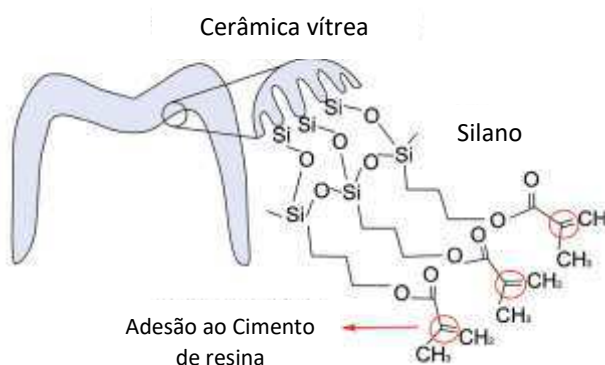


Figura 3 – Interação do silano com a superfície preparada de cerâmica (ligações Si-O-Si na superfície da restauração; grupos metacrilato reagem com monómero de resina composta ao quebrar ligações covalentes) (adaptado de Benetti, Papia & Matinlinna, 2019).

Os grupos funcionais hidrolisáveis reagem com os grupos hidroxilo de substratos inorgânicos. Os silanos não-funcionais contêm apenas grupos funcionais reativos alcóxi (-OR), que, após hidrolisados aos grupos silano, reagem com grupos hidroxilo superficiais de substratos inorgânicos (Zakir et al., 2016).

Contudo, antes de ser utilizado como agente de ligação, o silano tem de ser hidrolisado/ativado (Figura 4), sendo para isto usualmente utilizado ácido acético. Daqui surgem os sistemas de um ou dois frascos. O ácido acético atua ao reagir com os três grupos metoxilo (-OCH₃), que se encontram no fim da molécula de silano. Idealmente, todos os três grupos irão converter-se para grupos hidroxilo, mas na realidade apenas um ou dois reagem, resultando em hidrólise incompleta e num silano menos eficaz na adesão. Os grupos hidrolisáveis, na preparação da superfície, reagem com a água presente, e formam silanol e álcool. (Alex, 2014; Osterholts & Pohl, 1992).

O objetivo da hidrolisação do silano é, como supramencionado, a criação de grupos hidroxilo terminais em cada molécula de silano, que estarão presentes na superfície da cerâmica, por oxidação do SiO₂. Os grupos hidroxilo opostos interagem entre si por ligações de hidrogénio, e depois por uma reação de polimerização por condensação, e assim são formadas ligações covalentes entre a cerâmica e o silano (Lee, Chae, Kim & Kwon, 2015).

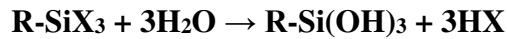


Figura 4 – Reação de hidrolisação do silano (HX-álcool) (Lee, Chae, Kim & Kwon, 2015).

Remetendo para os sistemas não-hidrolisados, os sistemas de frasco único são pré-hidrolisados com 1 a 5% de silano em soluções de água/etanol, com ácido acético a 4-5 de pH. Após hidrolisação, as moléculas de silano, com tendência para reagirem entre si, formam oligómeros de elevado peso molecular, ao longo do tempo, que servem como lubrificantes. A formação de oligómeros influencia negativamente a resistência adesiva da interface resultante, sendo por isso clinicamente relevante o controlo da hidrolisação. Uma das desvantagens dos sistemas de um só frasco é a seu curto tempo de vida, devendo ser substituídos após um ano (Carvalho, Cotes, Kimpara & Leite, 2015; Alex, 2014; Matinlinna, Lung & Tsoi, 2017).

Os sistemas de dois frascos contêm num deles o silano não hidrolisado/etanol e noutro ácido acético/água. Ao contrário do anterior, estes não são misturados pelo fabricante, de forma a hidrolisar o silano previamente à sua aplicação, pelo clínico aquando da restauração. Desta forma o produto tem maior longevidade (Rosatto, Roscoe, Novais, Menezes, Soares, 2014).

O silano mais utilizado em Medicina Dentária é o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (3-MPS), que é uma molécula bifuncional. O lado esquerdo da molécula é um grupo metacrilato capaz de co-polimerizar com outros grupos metacrilatos presentes em materiais resinosos. O lado direito, após hidrólise, tem o potencial para formar ligações químicas com, por exemplo, a superfície da cerâmica. O silano é um agente que promove a molhabilidade e a formação de ligações químicas covalentes das interfaces envolvidas (Alex, 2014).

O uso de silano em Medicina Dentária abrange a adesão/cimentação de restaurações em cerâmica, restaurações em metal bem como reparação de cerâmicas e resina composta. Esta

molécula é também incorporada em adesivos contemporâneos, de forma a melhorar a adesão a substratos dissimilares (Matinlinna, Lung & Tsoi, 2017).

2. Restaurações Indiretas

Restaurações indiretas podem ser definidas como todos os procedimentos restauradores realizados em laboratório, ou segundo a técnica CAD/CAM (fabrico remoto e digital de restaurações indiretas - *Computer Aided Design (CAD)* e *Computer Aided Manufacturing (CAM)*). As restaurações indiretas adesivas são a forma mais conservadora das indiretas, e implicam um menor desgaste dentário. A peça fabricada para a restauração indireta é fabricada para ter a maior adaptação possível à estrutura remanescente, e a sua cimentação adesiva e adaptação são mais favoráveis (Belli, Geinzer, Muschweck, Petschelt & Lohbauer, 2014; Takaba, Tanaka, Ishiura, & Baba, 2016).

As restaurações indiretas vêm a substituir as convencionais diretas muito extensas. Estas restaurações têm uma adaptação melhor ao substrato dentário. Isto acontece uma vez que o seu polimento é externo e a adesão destas restaurações à estrutura dentária permite um contacto íntimo, selando a interface e evitando problemas como fendas marginais resultantes da contração de polimerização (Dejak & Młotkowski, 2015). O acabamento também é superior sendo por isso menos suscetíveis à acumulação de placa bacteriana. Permite uma maior longevidade da restauração e não apresentam o problema da contração de polimerização, notório das restaurações diretas em resina composta. Os materiais destas restaurações, especialmente as cerâmicas, permitem também uma maior estabilidade de cor, e o risco de sensibilidade pós-operatória é menor (Noda et al., 2017).

Do ponto de vista estético, estas são mais favoráveis, e do ponto de vista mecânico, a literatura reporta que estas permitem uma melhor e mais uniforme distribuição das forças (Van Meerbeek, Perdigão, Lambrechts & Vanherle, 1998).

O sucesso clínico dos procedimentos restauradores a longo prazo é o objetivo que pretendemos atingir. Com a melhor adaptação marginal e longevidade das restaurações indiretas, o problema da microinfiltração e suas consequências são melhorados (Noda et al., 2017).

Entre os materiais para a execução destas restaurações, dependendo do preparo cavitário e extensão da restauração, temos *onlays*, *overlays* e *inlays* cerâmicas, metálicas e resina. Segundo Magne (2006), foi considerado ainda que as propriedades da resina composta mimetizam a dentina (por absorver forças compressivas), e da cerâmica assemelham-se às do esmalte (friável) (Vrochari et al., 2015). Idealizando por isso o biomimetismo destes tecidos perdidos.

2.1. Prevalência das Restaurações indiretas

O insucesso das restaurações, causado pela falha da superfície adesiva criada, para além de erros clínicos, pode ter origem nas forças oclusais. Um *overlay* é capaz de transmitir as forças de forma mais uniforme, aumentando a longevidade do dente e restauração (Braga et al., 2018).

A prevalência de procedimentos restauradores no mundo e na Europa, têm como maior influência os fatores demográfico e socio-económico. As restaurações indiretas têm vindo a ser cada vez mais utilizadas, pelas suas qualidades superiores, maioritariamente nos países desenvolvidos (Spitznagel, Horvath, Guess & Blatz, 2014).

Restaurações indiretas com recurso a cerâmica são muito utilizadas, devido à longevidade, estética e biocompatibilidade destes materiais. As cerâmicas, inicialmente apenas de conteúdo vítreo, foram desenvolvidas para formar as reforçadas por dissilicato de lítio ou cristais de leucite, de forma a melhorar a sua resistência e durabilidade (Yoshida et al., 2015). Tornaram-se portanto numa opção bastante procurada nos dias de hoje.

2.2. Sistemas CAD/CAM

CAD/CAM é uma sigla que descreve o fabrico remoto e digital de restaurações indiretas - *Computer Aided Design* (CAD) e *Computer Aided Manufacturing* (CAM). Este é utilizado, por exemplo, no desenho de restaurações indiretas em cerâmica e resina composta, sendo particularmente úteis na realização de facetas, próteses, *onlays*, *inlays* e *overlays* (Hian, 2017).

Este sistema foi utilizado pela primeira vez em 1985, no entanto, hoje em dia o seu uso está difundido e é bastante comum (Wai et al., 2014; Peumans, Valjakova, De Munck, Mischevska, Van Meerbeek, 2016).

Os sistemas CAD/CAM são formados por três entidades:

- Uma unidade de recolha de informação – através de *scan* intra-oral ou modelo de gesso
- Um software para o desenho virtual
- Aparelho para o fabrico da restauração (Bds & Cam, 2016).

Blocos de cerâmica reforçada por dissilicato de lítio ou por leucite, de CAD/CAM, são formados por cerâmica de qualidade altamente uniforme, e não demonstram as variações de materiais que sofrem as restantes restaurações fabricadas em laboratório. Desta forma, foi possível aumentar a longevidade das restaurações (Yoshida et al., 2015).

Materiais tais como a alumina e zircónica, cerâmicas de elevada resistência, são normalmente fabricadas com recurso a CAD/CAM. O digital *workflow*, CAD/CAM e eliminação de procedimentos de *layering* intensivo de cerâmica tornaram as restaurações de cerâmica monolítica mais previsíveis e eficientes em termos de custo, e consomem menos tempo (Wai et al., 2014; Blatz et al., 2018).

3. Cerâmicas

As cerâmicas são materiais não metálicos e inorgânicos, de estrutura cristalina com átomos em arranjo regular periódico, que podem apresentar ligações iónicas covalentes. Apesar da sua resistência à compressão, elas são pouco resistentes à flexão (Mclaren & Giordano, 2010). As cerâmicas apresentam cor e transparência semelhante ao dente, e surgiram sobretudo para substituir as restaurações metálicas (Noort, 2007; Ho & Matinlinna, 2011).

A estrutura das cerâmicas existe na sua forma de sólido cristalino ou vítrea. Em Medicina Dentária, a sua constituição é normalmente de sílica (SiO₂), usada sob a forma de quartzo (Ho & Matinlinna, 2011).

As cerâmicas contêm uma fase vítrea e uma cristalina. A cristalina, dispersa na vítrea translúcida, confere propriedades mecânicas e óticas. A fase vítrea, que permite que a cerâmica tenha uma consistência viscosa, contém a sílica (SiO₄ óxido de silício) (McLaren & Giordano, 2010).

As cerâmicas utilizadas em Medicina Dentária são apelativas pela sua biocompatibilidade, estabilidade de cor a longo prazo, por serem quimicamente inertes, por apresentarem resistência ao desgaste e capacidade de serem moldadas em formas precisas (Ho & Matinlinna, 2011).

Devido às características físicas que são inerentes às cerâmicas, a sua cimentação e forma de manuseamento têm elevada relevância clínica, influenciando assim a sua sobrevivência. Cerâmicas com conteúdo em sílica dependem do suporte adicional providenciado pela adesão de resina, especialmente no que toca a Dentisteria minimamente invasiva e preparos com pouca retenção (Blatz, Vonderheide, & Conejo, 2018).

As grandes indicações para o uso de cerâmicas são, atualmente (Blatz, Sandan & Kern, 2003; Ho & Matinlinna, 2011):

- (1) coroas metalo-cerâmicas e próteses parciais fixas/próteses adesivas;
- (2) restaurações totalmente cerâmicas como coroas, *inlays*, *onlays*, *overlays* facetas, *jackets* ou fragmentos;
- (3) dentes de próteses implantossuportadas.

Existem diversas formas de classificação das cerâmicas, como por exemplo, segundo a sua aplicação, modo de fabrico e de acordo com a sua fase cristalina. Seguindo a classificação pela fase cristalina, distinguimos as cerâmicas que contêm ou não vidro de silicato (cerâmicas vítreas). Esta diferenciação é relevante pois apenas as cerâmicas que contêm vidro de silicato podem ser condicionadas com ácido e silanizadas de forma eficiente (Sakaguchi & Powers 2012). Assim, surge uma nova classificação, com base na sensibilidade ou não ao condicionamento ácido.

Uma nova forma de classificação de cerâmicas foi introduzida, dividindo-as em 3 grandes grupos, com base na sua constituição:

- (1) Cerâmicas vítreas;
- (2) Cerâmicas policristalinas;
- (3) Cerâmicas resinosas.

As cerâmicas vítreas são materiais inorgânicos não metálicos, que contêm uma fase vítrea. As policristalinas são materiais inorgânicos não metálicos sem a fase vítrea, e as resinosas são matrizes de polímeros que contêm compostos refratários predominantemente inorgânicos. Em termos de cimentação adesiva, é lógico abordarmos esta classificação (Gracis et al., 2015).

3.1. Cerâmicas Ácido-resistentes / Ácido-sensíveis

O grupo das cerâmicas vítreas subdivide-se em cerâmicas feldspáticas que ocorrem naturalmente, cerâmicas sintéticas, e cerâmicas vítreas infiltradas. É neste último grupo que se insere a cerâmica vítrea reforçada por leucite. As cerâmicas vítreas são as ácido-sensíveis, pois após a aplicação de ácido, a sua matriz vítrea é dissolvida (Gracis et al., 2015).

As cerâmicas policristalinas são caracterizadas pela sua estrutura cristalina de grão fino, não contendo uma fase vítrea. Os cristais encontram-se organizados de forma regular, reduzindo a propagação de fraturas. Tem, desta forma, alta resistência à fratura e são exemplos a alumina e zircónia (Bajraktarova-Valjakova et al., 2018).

Por fim, as cerâmicas resinosas são formadas por uma matriz orgânica preenchida por partículas cerâmicas (Gracis et al., 2015).

3.2. Cerâmica Reforçada por Leucite

A cerâmica reforçada por leucite é um tipo de cerâmica vítrea sintética (Figura 5). Leucite combina estética e resistência. Esta contém cristais de leucite (35 a 45 vol %), distribuídos de forma homogénea na matriz vítrea. Os cristais são criados por aquecimento de feldspato a 1150 graus Celcius (Bajraktarova-Valjakova et al., 2018). Ocorre cristalização da superfície, onde o potássio de alumina de sílica forma leucite e duas moléculas de sílica. Por ter um elevado conteúdo de sílica, é uma cerâmica mais translúcida, fluorescente e opalescente. O seu conteúdo cristalino confere-lhe resistência à flexão e capacidade de absorver energia (Giordano & McLaren, 2010; Gracis et al., 2015).

A presença de leucite pode alterar o coeficiente de expansão térmica e inibir a propagação de fraturas, melhorando desta forma a resistência da cerâmica. A cerâmica infiltrada por leucite mais utilizada é a IPS Empress (Ivoclar Vivadent). Outros materiais com estrutura semelhante ao Empress são o Finesse da Dentsply, Authentic (Jensen), PM9 (Vita) e OPC (Pentron) (Giordano & McLaren, 2010).



Figura 5 – Endocrown (VITA-PM9) de cerâmica vítrea reforçada por leucite no seu molde (Cunha et al., 2015).

4. Protocolo Adesivo

4.1. Tratamento de Superfície em Cerâmica

Hoje em dia a preparação de superfície difere em restaurações diretas e indiretas. Para restaurações indiretas, o dente não tem uma afinidade direta, em casos de cerâmicas, razão pela qual existe duas interfaces adesivas; resina-cerâmica e resina-dente (Benetti, Papia & Matinlinna, 2019).

A resistência adesiva das duas interfaces deve ser igualmente melhorada, pois a resistência mais fraca determina o tipo de falha consequente. A união micromecânica é normalmente atingida pelo jateamento com óxido de alumínio e condicionamento com ácido hidrofluorídrico, dependendo das cerâmicas. O óxido de alumínio, ao jatear a superfície, produz uma abrasão superficial do material, que cria zonas passíveis de microretenção. O ácido hidrofluorídrico desmineraliza a superfície, criando um padrão rugoso na superfície, também com zonas retentivas para adesão micromecânica. O agente de silanização permite a adesão

química pelas moléculas bi-funcionais e ligação entre a sílica da cerâmica e a matriz orgânica da resina, como supramencionado (Yoshira et al., 2017; Nagai & Kawamoto, 2004).

Tendo em conta que pretendemos aderir dois materiais, resina composta a cerâmica, temos de considerar a preparação destas duas superfícies. Considerando a preparação adesiva da resina, recorreremos ao jateamento com partículas de óxido de alumínio ou óxido de alumínio revestido por sílica – Cojet™, 3M ESPE AG, Seefeld, Germany). O jateamento com óxido de alumínio revestido por sílica foi introduzido em 1989. O impacto das partículas produz altas temperaturas, o que causa o derretimento microscópico da superfície (Yoshira et al., 2017).

O impacto das partículas também permite que as partículas de sílica sejam embebidas na superfície, no caso do Cojet ($\text{AlO}_2 + \text{Si}$). Tal preparação também é benéfica nas cerâmicas, pois para além de aumentar a retenção micromecânica, aumenta a ligação química, pois as partículas de sílica embebidas irão posteriormente ligar-se ao silano aplicado (Matinlinna, Lung & Tsoi, 2017).

Para a preparação da peça em cerâmica, consideramos o ácido hidrofúorídrico, como supramencionado. Este é um ácido inorgânico utilizado na preparação de superfícies vítreas (Alex, 2014), que, juntamente com o agente de silanização potencia a resistência adesiva das cerâmicas com base de sílica (Blatz, Vonderheide, & Conejo, 2018)

O ácido hidrofúorídrico, quando utilizado para a preparação da superfície de cerâmicas dissolve a matriz vítrea da cerâmica, expondo a fase cristalina e alterando a textura de superfície. De acordo com o tipo de cerâmica utilizada, a percentagem e tempo de ácido variam. Para além dos perigos que o ácido apresenta para a saúde (queimaduras graves), é importante ter em conta que os seus sub-produtos podem prejudicar a adesão. A sílica livre liga-se ao flúor em solução formando sais de fluoreto de sílica. Estes afetam a resistência adesiva resultante (Sattabanasuk, Charnchairerk, Punsukumtana, & Burrow, 2017; Bruzi, Carvalho, Giannini, Maia & Magne, 2017).

A preparação de superfície cerâmica com ácido hidrofúorídrico demonstrou aumentar a rugosidade de superfície da cerâmica reforçada por leucite devido à dissolução das fases da matriz vítrea e cristalina de leucite. As microporosidades criadas são altamente retentivas (Sattabanasuk, Charnchairerk, Punsukumtana, & Burrow, 2017).

Após o condicionamento da superfície, deve ser feita a limpeza dos depósitos minerais. Os sais de fluoreto de sílica que permanecem na superfície devem ser retirados, e os métodos

mais aceites para a limpeza pós-condicionamento são ácido ortofosfórico, seguido de um banho de ultrassons (Peumans, Van Meerbeek, Yoshida, Lambrechts & Vanherle, 1999; Magne & Cascione, 2006;).

O *gold standard* de um protocolo de restaurações indiretas preconiza a aplicação de um agente de silanização após o condicionamento ácido, de forma a melhorar os resultados de resistência adesiva (Carvalho et al., 2011).

O silano, na sua composição, tem como diluente água ou álcool, dependendo se é pré-hidrolisado ou não. Os sistemas pré-hidrolisados contêm etanol, e os não hidrolisados água. Para que ocorra a hidrólise do silano, e a condensação entre a sílica da cerâmica e o silano (formação de ligações covalentes), é necessário um aumento de temperatura. O silano é normalmente aquecido a 100° C por 1 minuto para que isto ocorra (Fabianelli et al., 2010; Carvalho, Cotes, Kimpara & Leite, 2015).

Como referido anteriormente, o sistema adesivo descrito na literatura como *gold standard* é o *etch-and-rinse* Optibond FL™ (Kerr, CA, USA). Para estudos *in vitro*, de restaurações indiretas resina-cerâmica, o adesivo deste sistema é a opção preferencial (Peumans et al., 2012).

Aquando o momento de união da cerâmica com a resina, deverá ser escolhido um material de baixa viscosidade que permitirá a ligação dos dois materiais. Para este fim, é discutido na literatura o uso de cimento de resina ou resina composta convencional aquecida. Este passo é importante porque a baixa viscosidade do material permite que este preencha todas as irregularidades da superfície do material, criadas pelo condicionamento ácido (Naves et al., 2010; Bruzi, Carvalho, Giannini, Maia & Magne, 2018).

4.2. Estudos incidindo sobre o protocolo adesivo

O condicionamento ácido com ácido hidrofluorídrico e silanização já estão estabelecidos na literatura como procedimentos obrigatórios na adesão de cerâmica. E foi comprovada a sua eficácia em variados estudos (Sattabanasuk, Charnchairerk, Punsukumtana, & Burrow, 2017; Al Rifaiy, 2017). Uma das etapas importantes na adesão entre materiais dissimilares, é a aplicação do agente de silanização. Ainda hoje, esta etapa carece de consenso

no que toca a tempos de aplicação, uma vez que a literatura é dispersa e os fabricantes pouco concordantes (Bruzi, Carvalho, Giannini, Maia & Magne, 2017).

Este estudo irá abordar a variação de agentes de silanização e o tempo de aplicação, e avaliar a sua influência na resistência adesiva de cerâmica vítrea reforçada por leucite, aderida a resina composta.

5. Testes Laboratoriais

Os testes de resistência adesiva são métodos estabelecidos para medir a eficácia de adesão, por norma, de um sistema adesivo à dentina e ao esmalte (Heintze, Rousson & Mahn, 2015).

5.1. Resistência adesiva à microtração

A resistência adesiva, segundo a norma ISO/TS 11405:2015, é a força, por unidade de área, necessária para causar falha na interface adesiva, ou junto desta. O teste de resistência adesiva é um teste mecânico, que mede qual o stress necessário para que ocorra a falha adesiva entre dois materiais (Jin, Homaei, Matinlinna & Tsoi, 2016).

O teste mais utilizado, hoje em dia, para avaliar a eficácia da adesão do sistema adesivo aos esmalte e dentina e estatisticamente fiável em estudos laboratoriais é o teste de microtração (μ TBS). Este utiliza uma área de teste muito menor, em relação ao teste macro, de 1 mm² ou menos (Meerbeek et al., 2009).

Este teste foi primeiramente criado para determinar a resistência adesiva entre o dente e adesivo, pois uma das suas vantagens é a distribuição uniforme do stress ao longo do material (Anunmana & Wansom, 2017). O teste aplicado em amostras de cerâmica aderidas a resina composta, também apresenta a vantagem da distribuição uniforme do stress. Para o estudo dos resultados, apenas as falhas na interface adesiva são representativas da resistência adesiva (Van Meerbeek et al., 2010).

Para o estudo da resistência adesiva, podemos obter várias amostras a partir da mesma amostra inicial não seccionada. Sendo a distribuição do stress mais uniforme, evitamos fraturas

coesivas, pois a zona a receber o stress é a interface (Meerbeek et al., 2009). Para a sua realização, as amostras são fixadas por aparelhos de *gripping* ativos (mecânicos ou com cola) ou passivos, manipulados com *jigs* de teste. Os *jigs* asseguram-se de que é aplicada uma força de tração pura (Armstrong et al., 2010).

II. Objetivos do Estudo

O objetivo do presente estudo foi avaliar a resistência adesiva da interface cerâmica-resina (constituída por cerâmica vítrea reforçada por leucite CAD/CAM) em resposta a diferentes agentes de silanização comerciais - ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany), Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) e BIS-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA) e diferentes tempos de silanização – 60 s ou 300 s.

III. Hipóteses de Estudo

Hipótese Nula₁: Os diferentes agentes de silanização utilizados não influenciam a resistência adesiva da interface cerâmica-resina.

Hipótese Alternativa₁: Os diferentes agentes de silanização utilizados influenciam a resistência adesiva da interface cerâmica-resina.

Hipótese Nula₂: Os diferentes tempos de silanização não influenciam a resistência adesiva da interface cerâmica-resina.

Hipótese Alternativa₂: Os diferentes tempos de silanização influenciam a resistência adesiva da interface cerâmica-resina.

IV. Materiais e Métodos

1. Preparação das Amostras

Três blocos de cerâmica vítrea reforçada por leucite, retangulares, IPS Empress CAD LT BL4/C 14 (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) (Figura 6A) foram colados com super cola Rapid Glue Axton, a um suporteacrílico e seccionados em duas partes iguais (Figura 6D), cada um com 12 mm x 14 mm x 9 mm, com recurso a um disco diamantado, sob refrigeração, no micrótomoto de tecidos duros (Accutom-50 (Struers A/S, Ballerup, Denmark) (Figura 6B e 6C), a baixa rotação, obtendo-se um total de seis amostras.

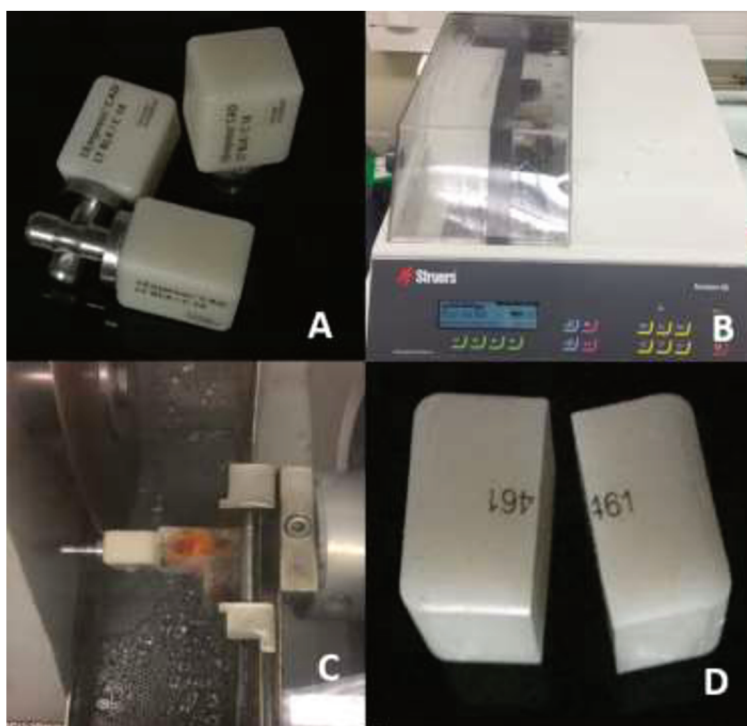


Figura 6 – A- Blocos de cerâmica vítrea reforçada por leucite IPS Empress CAD LT BL4/C 14 (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein); B e C- Micrótomoto de tecidos duros Accutom-50 (Struers A/S, Ballerup, Denmark); D - Bloco de cerâmica vítrea reforçada por leucite IPS Empress CAD LT BL4/C 14 (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) dividido em duas partes iguais (12 mm x 14 mm x 9 mm).

Dos seis blocos, foram divididos, aleatoriamente, em 3 grupos experimentais de acordo com o tipo de agente de silanização utilizado no tratamento de superfície: **G1** BIS-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA) (Figura 7A); **G2** ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany) (Figura 7B); **G3** Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) (Figura 7C). Cada um destes foi posteriormente dividido em dois subgrupos, conforme o tempo de condicionamento da superfície com agente de silanização: **T1** (60 s) ou **T2** (300 s).

Grupo 1 (G1):

G1T1: Aplicação de BIS-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA) durante 60 s.

G1T2: Aplicação de BIS-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA) a 300 s.

Grupo 2 (G2):

G2T1: Aplicação de ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany) durante 60 s.

G2T2: Aplicação de ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany) durante 300 s.

Grupo 3 (G3):

G3T1: Aplicação de Monobond Plus Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) durante 60 s.

G3T2: Aplicação de Monobond Plus Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) durante 300 s.

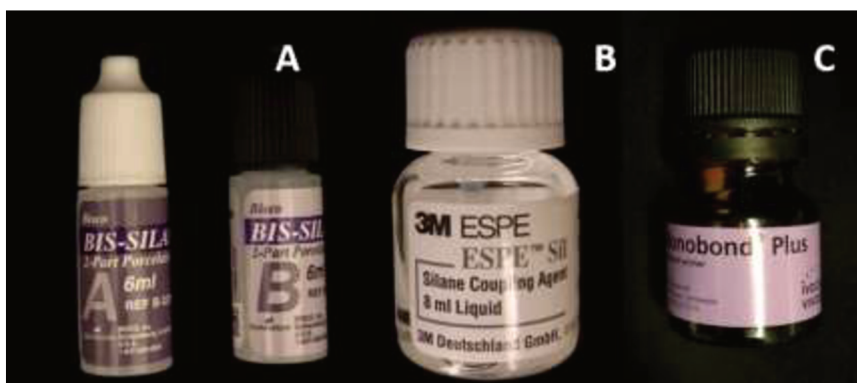


Figura 7 – A - Silano não hidrolisado aplicado no G1, Bis-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA); B - Silano pré-hidrolisado aplicado no G2, ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany); C - Silano pré-hidrolisado aplicado no G3, Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein).

A composição, lote e validade dos materiais utilizados encontram-se disponíveis na Tabela 1. As instruções dos fabricantes para cada agente de silanização encontram-se na Tabela 2.

Os materiais utilizados neste estudo foram cedidos pelas empresas: Bisco (Schaumburg, IL, USA), 3M (ESPE AG, Seefeld, Germany), Ivoclar-Vivadent (Schaan, Liechtenstein), Kerr (CA, USA) e Micerium (S.p.A., Avegno, Ge, Italy). No entanto, está garantida a independência do estudo das casas comerciais, uma vez que não existe conflito de interesses entre os autores do presente estudo e as marcas referidas.

Tabela 1 - Composição, lote e validade dos materiais utilizados

| Material | Composição | LOTE | Validade |
|---|--|--|--|
| Porcelain Etchant (Bisco, Schaumburg, IL, USA) | Ácido hidrófluorídrico 9,5% | 1600002039 | 2019-03-01 |
| Bis-Silane™ (Bisco, Schaumburg, IL, USA) | Etanol (50-70%), ácido 3-(trimetoxisilil)propil-2-metil-2-propenóico (5-10%) | 1900000921 | 2021-08-22 |
| Ácido ortofosfórico Scotchbond™ Universal Etchant (3M ESPE AG, Seefeld, Germany) | Gel de ácido ortofosfórico a 32% | 4828119 | 2021-12-31 |
| IPS Ceramic Neutralizing powder (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) | Carbonato de cálcio e sódio | S41779 | 2020-12-03 |
| Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) | Etanol (50-100%), Metacrilato de sulfido, Metacrilato de ácido fosfórico (10-MDP), Metacrilato de silano ($\leq 2,5\%$) | X50077 | 2020-10-24 |
| ESPE™ Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany) | MPS-3-metacriloxipropiltrimetoxisilano ($<3\%$), Etanol ($>97\%$), Acetona | 625518 | 2019-03 |
| Optibond™ FL (Kerr, CA, USA) | Bond: Bis-GMA, HEMA, GDMA, CQ, ODMAB, partículas de carga (aprox. 48% de peso), fator de união A174 | 6780814 | 2019-11-30 |
| Resina Composta Enamel Plus HRi (Micerum S.p.A., Avegno, Ge, Italy) | UDMA, Bis-GMA, Butanodiol, Dimetacrilato, Partículas de vidro, Nanopartículas de óxido de zircônia | 2017008386 2018003592 2018003368 2018005994 | 2022-11 2023-05 2023-05 2023-08 |
| Blocos de cerâmica reforçada por leucite IPS Empress® CAD LT BL4/C 14 (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) | Componentes: SiO ₂ Conteúdo adicional: Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Na ₂ O, CaO, outros óxidos, pigmentos | X52461 | |

Tabela 2 - Instruções dos fabricantes da utilização dos agentes de silanização.

| Silano | Instruções do fabricante |
|--|---|
| Bis-Silane™ (Bisco, Schaumburg, IL, USA) | Misturar Parte A e B na proporção de 1:1 Aplicar 1-2 camadas (camadas finas são suficientes e recomendadas) Esperar 30 segundos |
| ESPE™ Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany) | Aplicar 1 camada Deixar secar por 5 minutos |
| Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) | Aplicar camada fina Permitir que reaja por 60 segundos Dispersar excessos com jato de ar forte |

Em todos os grupos foi aplicado ácido hidrófluorídrico a 9.5% (Figura 8A) durante 60 segundos e imediatamente de seguida foi aplicado o neutralizador de ácido (Figura 8B), lavou-se abundantemente durante 60 segundos e secou-se pelo mesmo período de tempo, com seringa de ar isenta de óleo e água. Foi aplicado ácido ortofosfórico a 32% (3M ESPE AG, Seefeld, Germany) (Figura 8C), de forma a descontaminar a superfície, com recurso a um *microbrush* durante 60 segundos. Foi lavado abundantemente com água por 60 segundos, seguido de secagem leve com a seringa de ar, também durante 60 segundos. Tudo isto foi realizado com a amostra num molde de silicone *putty* (Figura 9B). As amostras foram posteriormente colocadas num banho de ultrassons (Codyson, China) durante 2 minutos em álcool (Figura 9A), e secadas com jato de ar. Foi aplicado o silano conforme descrito anteriormente. As amostras sofreram tratamento térmico num forno pré-aquecido a 100° C durante 60 segundos e foi aplicada uma camada fina do frasco de adesivo, frasco (2), do sistema adesivo Optibond FL (Kerr, CA, USA). (Figura 9C) com *microbrush* durante 15 s, espalhando por toda a superfície, seguindo as instruções do fabricante. Por fim secou-se levemente com um jato de ar por 3 segundos, sem fotopolimerizar.



Figura 8 – A - Ácido Hidrofluorídrico Porcelain Etchant (9.5% HF) Buffered Hydrofluoric Acid Gel (Bisco, Schaumburg, IL, USA); B - Pó neutralizador de ácido Neutralizing powder (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein); C - Ácido ortofosfórico Scotchbond™ Universal Etchant (3M ESPE AG, Seefeld, Germany).

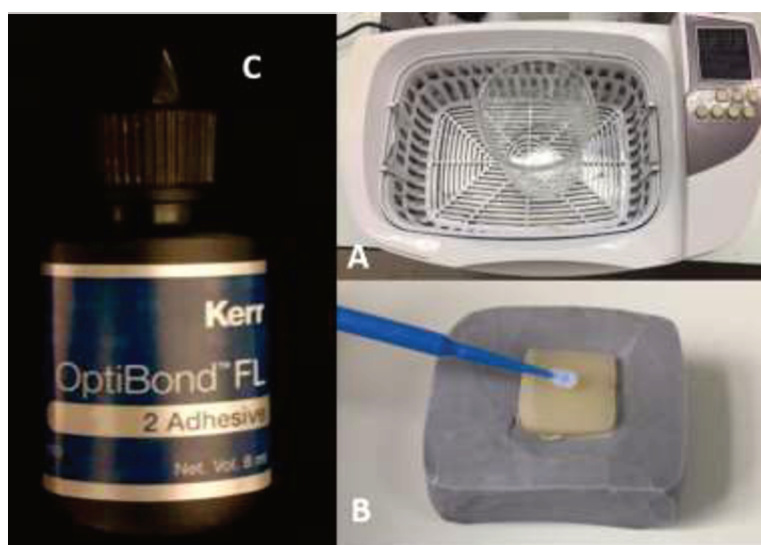


Figura 9 – A - Máquina de ultrassons (Codyson, China); B - Molde de silicone de adição para o protocolo adesivo; C - Adesivo Optibond FL (Kerr, CA, USA).

Após tratamento de superfície da cerâmica, foi construído um bloco de resina composta com Enamel Plus HRi (Micerium S.p.A., Avegno, Ge, Italy) de cores UD0.5, UD4, UD5, UD6 (Figura 10A), com auxílio de molde de silicone de adição, de consistência *putty*, para servir como guia (Figura 10B e 10C). As camadas foram condensadas com 2 mm cada uma, com os instrumentos V1 DERBY T inox FOC 2 e DERBY *stainless* DD172-2. Cada incremento foi

fotopolimerizado durante 40 segundos com o fotopolimerizador Elipar™ DeepCure-S (3M ESPE AG, Seefeld, Germany), em 4 pontos diferentes do bloco que se intersetavam (Figura 10D), de acordo com a norma ISO (4049), para garantir uma polimerização completa e uniforme da superfície. O bloco de resina foi aderido à cerâmica, no molde de silicone, com auxílio de resina pré-aquecida a 55° C em T2 no forno. O bloco na sua íntegra foi fotopolimerizado através do *putty*, durante 40 segundos em cada lado.

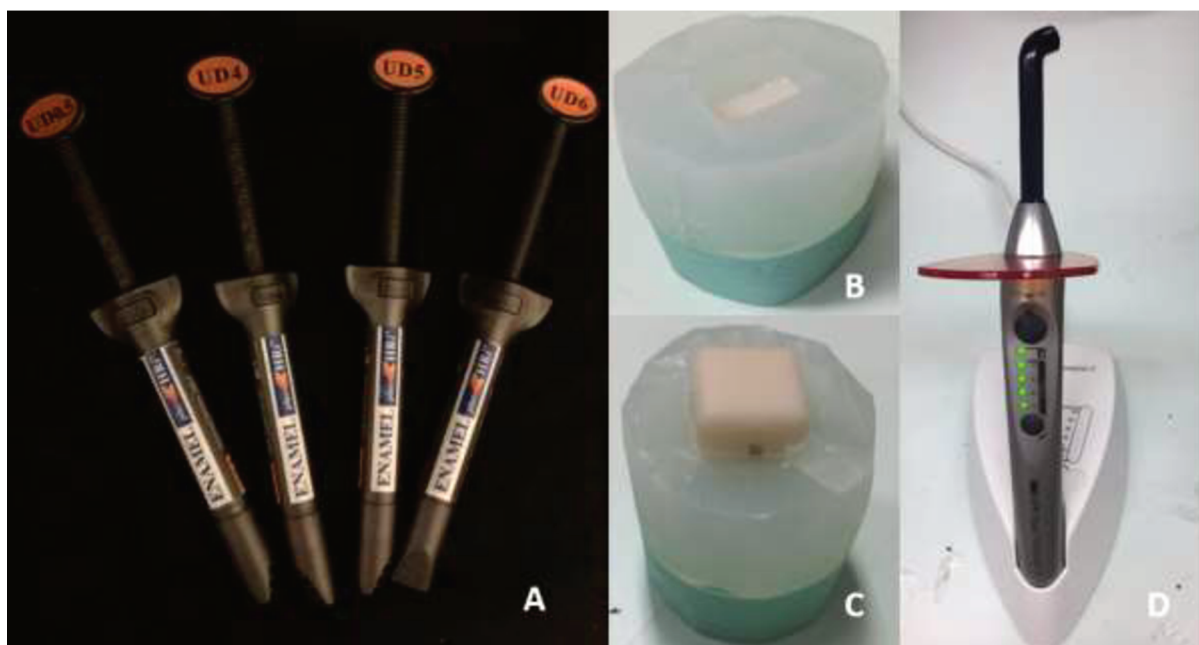


Figura 10 – A - Resina composta Enamel Plus HRi (Micerium S.p.A., Avegno, Ge, Italy), nas cores UD0.5, UD4 e UD5, UD6; B - Condensação da resina composta com o auxílio de um molde efetuado com silicone de adição de consistência *putty*; C - Adesão do bloco de cerâmica aos incrementos fotopolimerizados de resina composta; D - Fotopolimerizador Elipar™ DeepCure-S com radiômetro (3M ESPE AG, Seefeld, Germany).

As amostras previamente preparadas foram seccionadas novamente no micrótomo de tecidos duros Accutom-50 (Struers A/S, Ballerup, Denmark) com uma lâmina diamantada a baixa rotação, nas direções X e Y, sob refrigeração a água, de forma a obter micro-espécimens (palitos) com secção transversal quadrangular de $1\pm 0.25 \text{ mm}^2$ (Figura 11A) Foi obtido um número de microspécimens no intervalo de 46-50. A área adesiva foi medida com uma craveira digital e registada. Posteriormente, as amostras foram armazenadas, durante 24 horas, em água destilada, numa estufa a ambiente controlado de 37° C (Mettler, Schwabach) (Figura 11B e 11C).

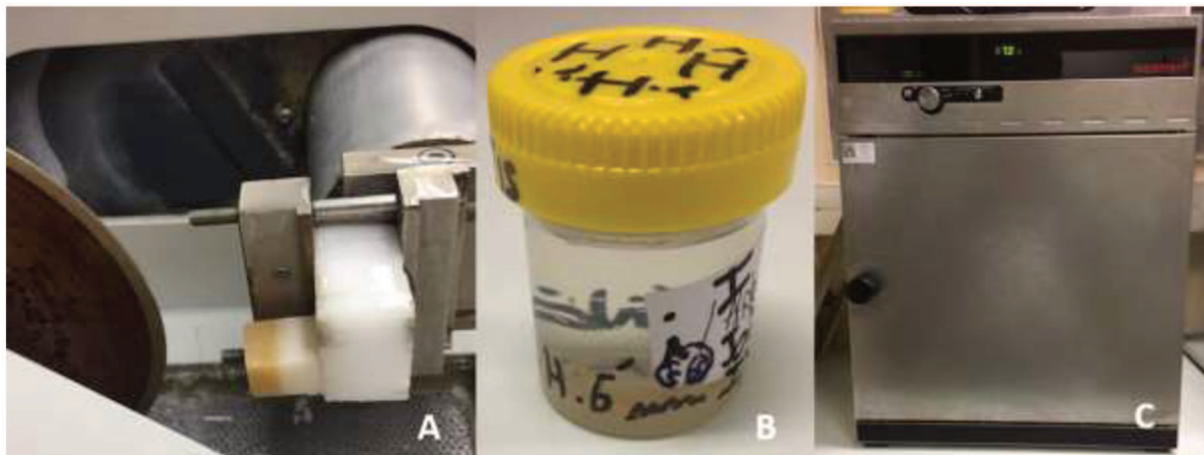


Figura 11 – A - Corte em microspécimens (palitos) da amostra no micrótomo de tecidos duros Accutom-50 (Struers A/S, Ballerup, Denmark); B e C – Microspécimens armazenados em água desionizada (esquerda) e estufa (Mettler, Schwabach) (direita).

As amostras foram termocicladas a 10 000 ciclos térmicos (Termocicladora Julabo FT 200, JULABO GmbH, Seelbach, Germany), em imersões cíclicas a 5° e $55^{\circ} \pm 2^{\circ}$ C, em água destilada de 30 segundos cada com um intervalo de 5 segundos entre banhos (Figura 12).



Figura 12 - Termocicladora (Julabo FT 200, JULABO GmbH, Seelbach, Germany).

2. Teste de Microtração

Os micro-espécimens obtidos foram testados em tração. Para tal, foram fixados a *jigs* de aço inoxidável do tipo *Geraldeli*, com cola de cianoacrilato (Zapit, Dental Ventures of America, CA, USA), impedindo a presença de cola na interface adesiva (Figura 13).

Os micro-espécimens foram testados a uma velocidade de 0.5 mm/min na máquina de testes universal (Shimadzu Autograph AG-IS, Tokyo, Japan) até ocorrer fratura. A resistência adesiva, em MPa foi obtida através da força aplicada no momento de fratura (kN), dividida pela área da superfície aderida (mm²). A área foi calculada pela medição da superfície de cada microspécimen testado com uma craveira digital (Storm Digital Caliper CDC/N 0 150MM, Pontoglio, BS, Italy).



Figura 13 – Microspécimen fixo ao *jig* de aço inoxidável de *Geraldeli* com cola de cianoacrilato na máquina de testes universal (Shimadzu Autograph AG-IS, Tokyo, Japan).

3. Análise Fratográfica

Cada micro-espécimen foi analisado quanto ao tipo de fratura, no microscópio ótico com ampliação de 20x (Leica ATC 2000, Reichert Inc., Buffalo, NY, USA), e as fraturas foram classificadas segundo o local onde ocorreram. Fratura adesiva se ocorreu falha total na interface adesiva, coesiva quer a falha tenha sido registada na resina composta apenas ou cerâmica, e mista caso tenha ocorrido ao tanto ao nível da interface adesiva como na cerâmica e/ou resina composta, como ilustrado na Figura 14.

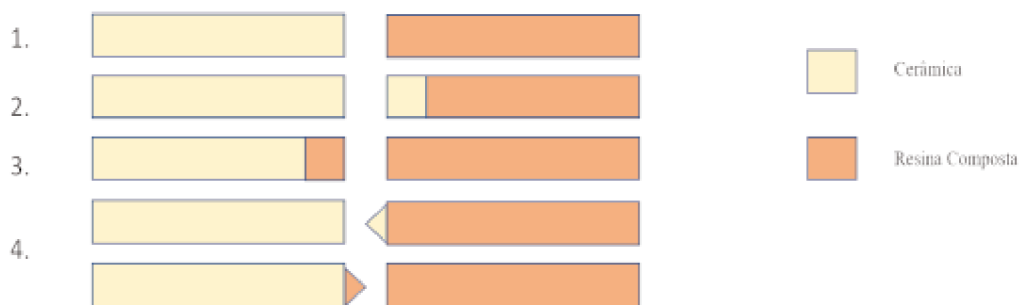


Figura 14 - Tipo de fraturas. 1 - Adesiva, 2 - Coesiva na cerâmica, 3 - Coesiva na resina composta, 4 - Fratura mista.

4. Análise Estatística

Para efeitos de análise estatística, a unidade experimental de estudo foi o micro-espécimen uma vez que os blocos são homogêneos e carecem de variabilidade interindividual. Os dados obtidos anteriormente foram analisados através do IBM SPSS (*Statistical Package for Social Sciences*), versão 24.0 para Windows, através de metodologias de estatística descritiva e inferencial (testes de hipóteses e estimativas por intervalos de confiança). Para isto, foi utilizado o teste ANOVA *two-way*. A ANOVA permitiu analisar os efeitos dos fatores em estudo, o tipo de silano aplicado e diferentes tempos de aplicação. Para a estatística inferencial, foi estabelecido um nível de significância de 5%.

Para efeitos de contagem, todos os tipos de falhas foram contabilizados, incluindo as pré-teste (com valor de 0 MPa), no entanto, as coesivas foram eliminadas na análise da resistência adesiva. As falhas coesivas não são representativas da resistência adesiva, apenas do limiar de *stress* do material que fraturou (Van Meerbeek et al., 2010; Armstrong et al., 2017).

V. Resultados

1. Análise da Resistência Adesiva (μ TBS)

Os valores das médias, desvio padrão, número amostral e intervalos de confiança (95%) de cada grupo experimental pode ser encontrado na tabela abaixo indicada (Tabela 3) e ilustrados no Gráfico 1.

Tabela 3 - Valores das médias das resistências adesivas e desvios-padrão, em MPa, de cada grupo experimental, intervalos de confiança a 95% para a média e número amostral. Diferentes letras (a, b, c) identificam médias significativamente diferentes (Teste Tukey, $p < 0,05$).

| Grupo Experimental | Número amostral (n) | Tempo (s) | Material | Média \pm Desvio Padrão (MPa) | Intervalo de Confiança (95%) |
|--------------------|---------------------|-----------|---------------|---------------------------------|------------------------------|
| G1T1 | 48 | 60 | Bis-Silane | 26,6 \pm 17,5 ^B | 21,5 – 31,6 |
| G1T2 | 47 | 300 | Bis-Silane | 32,3 \pm 19,6 ^A | 26,6 – 38,1 |
| G2T1 | 46 | 60 | ESPE-Sil | 21,8 \pm 13,9 ^B | 17,7 – 25,9 |
| G2T2 | 48 | 300s | ESPE-Sil | 15,1 \pm 9,5 ^C | 12,4 – 17,9 |
| G3T1 | 48 | 60s | Monobond-Plus | 18,5 \pm 7,2 ^B | 16,4 – 20,6 |
| G3T2 | 50 | 300s | Monobond-Plus | 17,2 \pm 5,8 ^{BC} | 15,6 – 18,9 |

Foi feita a comparação das médias de resistência adesiva entre os diferentes grupos, com recurso ao teste ANOVA *two-way*, que analisou tanto o fator “tipo de agente de silanização” e “tempo de aplicação” e a sua influência na resistência adesiva da interface cerâmica-resina:

- Verificou-se diferenças estatisticamente significativas no tipo de agente de silanização utilizado, como agente isolado ($p < 0.001$; $\eta^2 = 0.156$), confirmando a sua influência na resistência adesiva.
- Não se verificou diferenças estatisticamente significativas no tempo de aplicação do agente de silanização, como agente isolado ($p = 0.579$; $\eta^2 = 0.001$), rejeitando a sua influência na resistência adesiva.
- Verificou-se diferenças estatisticamente significativas como resultado da interação do tempo com o agente de silanização ($p < 0.001$; $\eta^2 = 0.092$), confirmando a sua influência na resistência adesiva.

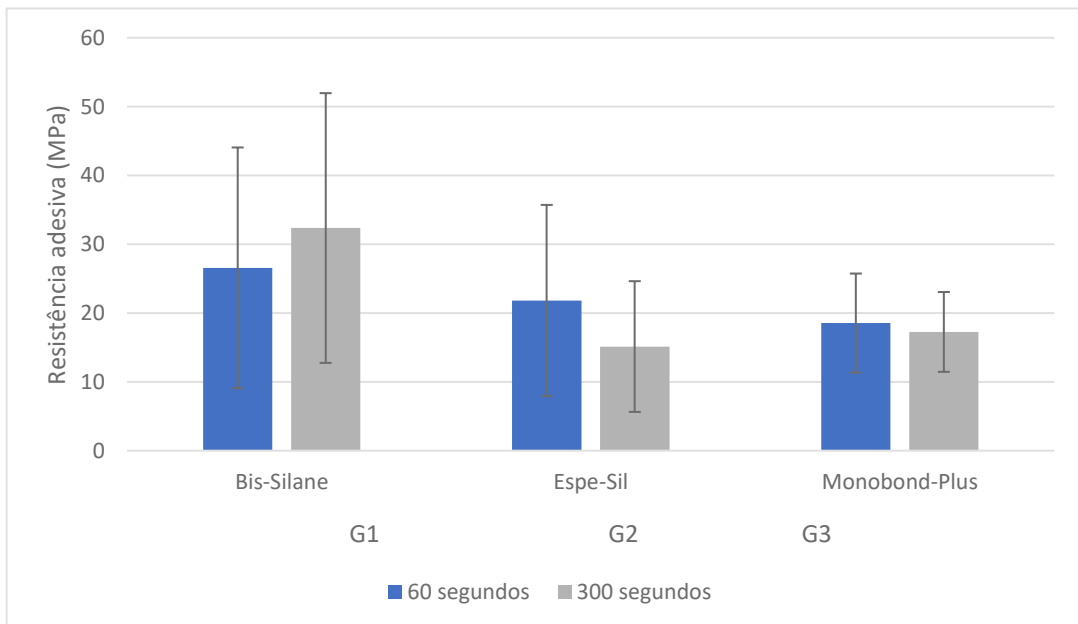


Gráfico 1 - Valores das médias das resistências adesivas e desvios-padrão, em MPa, de cada grupo experimental.

Comparação da resistência adesiva entre os diferentes agentes de silanização comerciais aplicados nos grupos durante 60 segundos (T1)

Para um tempo de atuação de 60 s (**T1**), não se verificaram diferenças estatisticamente significativas, entre os diferentes agentes de silanização.

Comparação da resistência adesiva entre os diferentes agentes de silanização aplicados nos grupos durante 300s (T2)

Para o tempo de aplicação de 300 s (**T2**), o grupo Bis-Silane (**G1T2**) demonstrou os melhores resultados, estatisticamente significativos. Entre os grupos ESPE-Sil (**G2T2**) e Monobond Plus (**G3T2**) não se verificaram diferenças estatisticamente significativas.

Comparação da resistência adesiva entre os diferentes tempos de aplicação do agente de silanização quando aplicado o mesmo agente de silanização

No grupo Bis-Silane (**G1**) verificam-se diferenças estatisticamente significativas entre as resistências adesivas, sendo que com uma aplicação de 300 s (**G1T2**), os resultados são melhores.

No grupo experimental ESPE-Sil (**G2**) verificam-se diferenças, sendo que a aplicação de 60 s (**G2T1**) apresenta melhores resultados de resistência adesiva, em comparação com 300 s (**G2T2**).

Por fim, para o grupo Monobond-Plus (**G3**) não se verificaram diferenças estatisticamente significativas para os tempos de aplicação de 60 s (**G3T1**) e 300 s (**G3T2**).

2. Análise Fratográfica

Avaliando todos os grupos testados, podemos afirmar que a maior parte das falhas obtidas são do tipo mistas e adesivas, com uma baixa distribuição de falhas coesivas (Gráficos 2, 3 e 4).

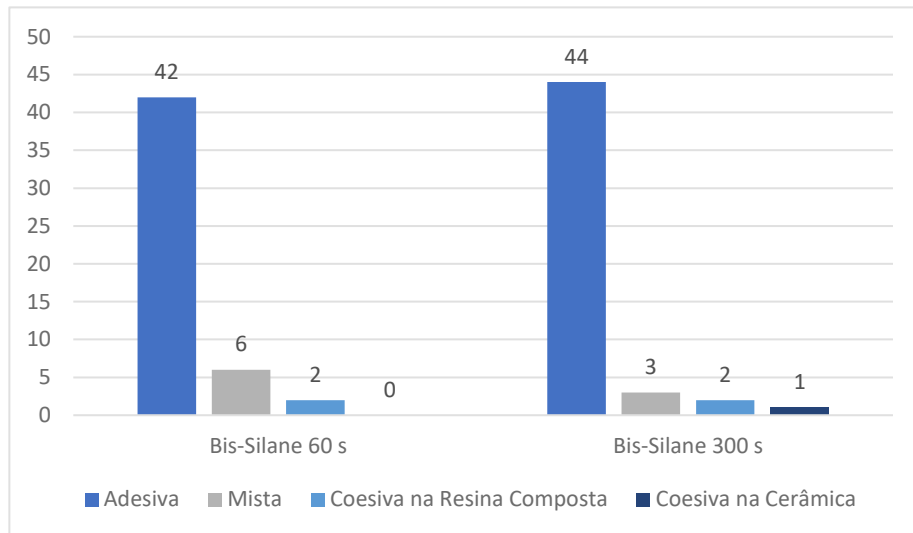


Gráfico 2 - Gráfico com a distribuição do tipo de falhas nos grupos de aplicação do agente de silanização Bis-Silane.

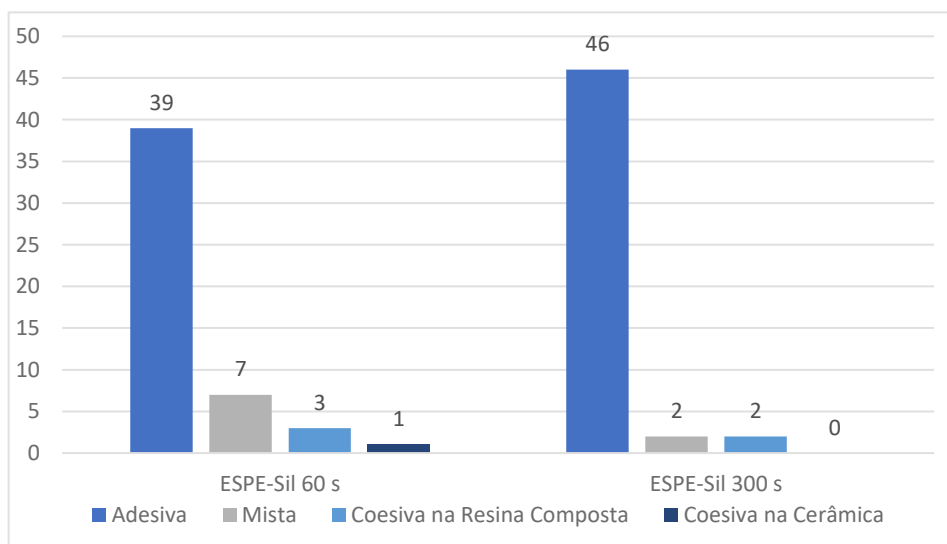


Gráfico 3 - Gráfico com a distribuição do tipo de falhas nos grupos de aplicação do agente de silanização ESPE-Sil.

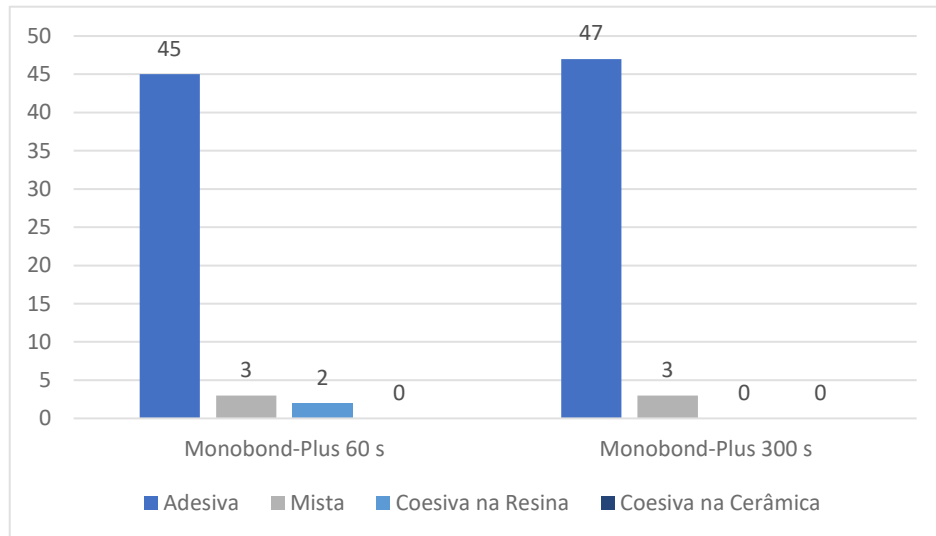


Gráfico 4 - Gráfico com a distribuição do tipo de falhas nos grupos de aplicação do agente de silanização Monobond-Plus.

VI. Discussão

O estudo realizado teve como objetivo analisar a resistência adesiva da interface cerâmica-resina (constituída por cerâmica vítrea reforçada por leucite CAD/CAM) em resposta a diferentes agentes de silanização comerciais. Os resultados levam à rejeição da primeira hipótese nula, pois houve diferenças estatisticamente significativas de resistência adesiva entre os diferentes agentes de silanização.

A realização de uma restauração indireta em cerâmica assenta inteiramente na cimentação adesiva entre duas superfícies. Um protocolo adesivo que garanta uma adesão forte e duradoura entre os dois substratos é fundamental. Estudos de adesão impulsionam o universo da cimentação adesiva para a descoberta de novas práticas clínicas que asseguram o sucesso das restaurações a longo prazo (Sattabanasuk, Charnchairek, Punsukumtana & Burrow, 2017).

A adesão de restaurações indiretas exige a existência de adesão micromecânica e química. Considerando o melhor protocolo para a cerâmica vítrea reforçada por leucite, para a adesão micromecânica foi utilizado o ácido hidrofúorídrico, que dissolveu a fase vítrea da cerâmica, e o silano para a adesão química. Segundo Aboushelib & Sleem (2014) e El.Damanhoury & Gaintantzopoulou (2018), a utilização de ácido hidrofúorídrico e silano é considerado o *gold standard* para a adesão de cerâmicas contendo sílica (Nagai, Kawamoto, 2004; Bruzi, Carvalho, Giannini, Maia & Magne, 2017).

O ácido hidrofúorídrico, como referido, cria uma superfície com micro-retenções, e com elevada energia de superfície – o que permite uma molhabilidade superior. Isto potencia a futura adesão. Ao dissolver a matriz vítrea da cerâmica, o ácido forma tetrafluorosilano (oriundo da cerâmica), que reage adicionalmente com o ácido, para degradar a matriz vítrea (Nagai & Kawamoto, 2004; Bruzi, Carvalho, Giannini, Maia & Magne, 2017).

Para a criação de retenções micro-mecânicas na superfície cerâmica, também é possível ser utilizado o jateamento, um passo comum no protocolo clínico. No entanto, o estudo de Yoshira et. al (2017) comprovou que, o impacto que o jateamento causa em blocos de cerâmica CAD/CAM, e efeitos na sua integridade, ainda não foram suficientemente estudados. Foi também constatado que o padrão de desgaste causado não é uniforme, sendo comum também a causa de micro-fraturas na superfície. Todos estes fatores são indicadores de que a utilização de jateamento alteraria os resultados de resistência adesiva de forma negativa, diminuindo os

valores médios de resistência adesiva (Duzyol, Sagsoz, Polat Sagsoz, Akgul & Yildiz, 2015), razão pela qual neste estudo não se procedeu à sua utilização.

A limpeza da superfície após a aplicação de ácido, influencia, como comprovado por Magne & Cascione (2006) e Belli, Guimarães, Filho & Vieira (2010), de forma positiva a resistência adesiva. O ácido hidrófluorídrico deixa depósitos minerais na superfície (sais de fluoreto de sílica), que interferem na correta adesão à superfície da cerâmica. Nesta investigação foi utilizado o ácido ortofosfórico e posterior imersão em banho de ultrassons com álcool. O banho de ultrassons foi utilizado por 2 minutos para cada amostra, de forma a eliminar os resíduos de forma eficaz (Jones, Boksmann & McConnell, 1986; Peumans, Van Meerbeek, Yoshida, Lambrechts & Vanherle, 1999; Magne & Cascione, 2006). Como reportado por Carvalho et al., (2011), e inúmeras equipas de investigação na literatura, a aplicação de um agente de silanização após condicionamento ácido, aumenta de forma significativa os resultados de resistência adesiva (Torres et al., 2009).

Após a limpeza da superfície, a aplicação dos agentes de silanização foi efetuada segundo as instruções dos fabricantes, variando apenas a tempo de aplicação. Uma vez que as casas comerciais não são concordantes quanto ao tempo de aplicação do agente de silanização, neste estudo optou-se por variar o tempo entre os 60 s e 300s. Foram aplicados três agentes diferentes: o silano não hidrolisado BIS-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA), um silano pré-hidrolisado ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany) e um silano contendo o monómero 10-MDP, também pré-hidrolisado, o Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein). O tempo de atuação do silano é, o tempo necessário para que ocorra a hidrólise deste ($R-SiX_3 + 3H_2O \rightarrow R-Si(OH)_3 + 3HX$) (Osterholts & Pohl, 1992). Os grupos silanol das moléculas de silano adjacentes sofrem condensação. Forma-se, como resultado, polímeros de polivinilsiloxano, preso à superfície por ligações siloxano (Sattabanasuk et al., 2017).

Os agentes de silanização têm como função a adesão de restaurações indiretas, e a reparação de peças cerâmicas. Estes permitem aumentar a molhabilidade da superfície cerâmica, para a posterior adesão de resina composta, neste caso (Carvalho et al., 2011).

Até à data não existem estudos suficientes para comprovar se, de facto, a variação do tempo de ativação do silano melhora os resultados de resistência adesiva, e qual o tempo ideal. Melhores resultados implicam que terá de haver um grau de hidrólise aceitável, ou seja, uma grande reatividade do silanol (Lee, Chae, Kim, Kwon, 2015). Para um tempo de aplicação mais

prolongado, temos um aumento da hidrólise, e eventual promoção de mais ligações químicas, durante este período de tempo prolongado. No entanto, existe evidência que comprova que existem mais monómeros de silanol residuais no silano pré-hidrolisado, do que no silano *primer* universal, tendo sido comparado também com Monobond Plus. Ou seja, a ligação química foi maior no silano pré-hidrolisado do que no não-hidrolisado. O estudo comprovou também que não existe a mesma quantidade de grupos silanol reativos (Dimitriadi, Zafiropoulou, Zinelis, Silikas & Eliades, 2019).

O aquecimento do silano foi efetuado no forno a 100°C durante 1 minuto, o que permitiu remover os solventes (água e álcool) e completar a condensação entre a sílica e silano. Com esta reação são formadas ligações covalentes entre o silano e cerâmica, fortalecendo a interface adesiva (Fabianelli et al., 2010; Carvalho, Cotes, Kimpara & Leite, 2015). Este aumento da temperatura na superfície permite a evaporação do solvente do silano, que no caso dos pré-hidrolisados, é a água- etanol. O etanol apresenta uma taxa de evaporação muito elevada, influenciando a qualidade e sobrevivência da adesão, pois ao evaporar o solvente residual, vai fortalecer a ligação à superfície (Rosatto et al., 2014).

Segundo estudos de Sattabanasuk, Charnchairerk, Punsukumtana, & Burrow (2017) e Al Rifaiy (2017), a aplicação de ácido hidrofúorídrico, limpeza de superfície, seguido de um agente de silanização aquecido, melhora significativamente os resultados de resistência adesiva. Fabianelli et al. (2010), estudaram a resistência adesiva de grupos experimentais nos quais foi utilizado ácido HF 9.5% e determinaram que o melhor resultado foi a junção de ácido HF e aquecimento do agente de silanização, opção que se tomou neste presente estudo.

Para a adesão do bloco de cerâmica ao bloco de resina, foi utilizado o adesivo do sistema Optibond FL™ (Kerr, CA, USA). Este, segundo Peumans et al., (2012), é considerado o *gold standard* para a adesão de estudos *in vitro*. A sua aplicação seguiu as instruções do fabricante, com 15 segundos de aplicação na superfície, seguido de um jato de ar isento de óleo e água, por 3 segundos. Após o aquecimento do silano e aplicação do adesivo, deve ser aplicada a resina aquecida, na superfície cerâmica. Para esta etapa, pode-se utilizar um cimento de resina, ou resina composta convencional aquecida. O objetivo deste passo é interligar a resina composta à cerâmica, pelo preenchimento das microporosidades criadas pelo ácido, com um material de menor viscosidade (Naves et al., 2010).

Neste estudo foi utilizada resina composta aquecida a 55° C, pois em comparação com cimento de resina, esta é mais resistente ao desgaste, e apresenta maior estabilidade de cor

(Daronch, Rueggeberg & Goes, 2005; Daronch, Rueggeberg, de Goes & Giudici, 2006). Outra vantagem que este material apresenta é a capacidade de compensar *cracks* e imperfeições nas margens adesivas (Lohbauer, Zinelis, Rahiotis, Petschelt & Eliades, 2009). A baixa viscosidade é essencial para a penetração nas irregularidades da superfície.

Na prática clínica, a adesão destas restaurações indiretas é feita na cavidade oral. Este meio não é estável, sofre alterações de temperatura e tem a constante presença de água. De forma a simular estas condições *in vitro*, as amostras de estudo foram sujeitas a 10 000 ciclos na termocicladora. A água e restantes fatores presentes na cavidade oral influenciam a sobrevivência das restaurações, diminuindo os valores de resistência adesiva. Após termociclagem das amostras e armazenamento prolongado em água destilada, os resultados de resistência adesiva, segundo Özcan & Vallittu (2003), diminuem. O silano e a sua afinidade para a água pode ser responsável pela degradação da interface adesiva. Sendo que a sua ativação passa pela hidrólise, ao absorver água durante o armazenamento, pode ser responsável pela diminuição dos valores de resistência adesiva (El Zohairy, De Gee, Hassan & Feilzer, 2004; Noda et al., 2013).

Os resultados desta investigação levam à rejeição da primeira hipótese nula, já que foi possível verificar que, o agente de silanização teve influência, como fator isolado, na resistência adesiva da interface cerâmica-resina, e o tempo, como fator isolado, não foi estatisticamente relevante. A interação entre os fatores tempo-silano foi significativa, levando-nos a concluir que o tempo de aplicação, para cada agente de silanização, é uma correlação relevante.

No primeiro e segundo grupo experimental deste estudo, as superfícies cerâmicas foram condicionadas com silano não hidrolisado BIS-Silane (Bisco, Schaumburg, IL, USA), a dois tempos diferentes (60 e 300 s). O grupo experimental do Bis-Silane 300 s, apresentou valores mais altos em comparação com os restantes grupos. Estes resultados devem-se provavelmente ao facto deste ser um silano não hidrolisado. Estes atingem resultados mais elevados de acordo com outros estudos similares feitos recentemente (Matinlinna & Lung, 2012). O silano não hidrolisado, ao contrário dos pré-hidrolisados, é ativado no momento em que ambas as partes (Parte A e B) são misturadas. Com os pré-hidrolisados, uma vez que a hidrólise foi previamente feita, num espaço temporal incerto, estes podem ter moléculas incapazes de estabelecer a ligação, enfraquecendo a ligação à cerâmica, o que diminui os valores de resistência adesiva (Matinlinna et al., 2017). No entanto, este resultado contraria as instruções do fabricante, que refere que a aplicação do Bis-Silane deve ser efetuada a 30 s.

Os resultados referidos anteriormente vão de encontro ao estudo de Lee, Chae, Kim & Kwon (2015), que compararam diferentes investigações, concluindo que um maior tempo de aplicação com Bis-Silane, permite completar a hidrólise e aumentar a eficácia da adesão. Não é claro o tempo ideal de aplicação. O estudo de Rosen (1978) afirma que a hidrólise é completa 10 minutos após mistura com 0.1% de ácido acético. Segundo Matinlinna et al. (2004), entre 30 minutos e 2 horas são suficientes.

O sistema de silanização Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) contém, na sua composição, o monómero funcional 10-MDP, cuja função é aumentar a afinidade entre as superfícies adesivas. O monómero, como explicado anteriormente, contém um grupo funcional polimerizável metacrilato, que copolimeriza com a matriz de resina dos compósitos e adesivos, e um grupo fosfato que se liga a óxidos metálicos (Chen & Suh, 2012). Devido a estas propriedades, este silano é um *primer* universal (Lung & Matinlinna, 2013; Zakir et al., 2016). Este monómero apresenta uma natureza acídica, pelo referido grupo fosfato (Fukeygawa et al., 2006). A sua natureza acídica permite ao 10-MDP desmineralizar a superfície dentária, o que permite teorizar que este poderá conseguir aumentar ainda mais a retenção micromecânica, mesmo após a aplicação de ácido hidrófluorídrico (Wang et al., 2017).

Segundo o estudo de Taira, Sakai, & Sawase (2012), a composição do silano é um fator determinante para a resistência adesiva. No entanto, a molécula de 10-MDP não apresenta vantagens de aplicação em cerâmica que não contém sílica. O 10-MDP apenas estabelece ligações com óxido cerâmicos de cerâmicas vítreas (zircónia e alumina), não com cerâmica reforçada por leucite (Zakir et al., 2016). Podemos, no entanto, especular que, devido a esta capacidade de desmineralização, apesar de não se estabelecer uma ligação química, poderá ter-se formado uma ligação micromecânica fortalecida, permitindo a adesão.

Para os tempos de aplicação 60s e 300 s, o Monobond Plus não apresentou diferenças estatisticamente significativas. Este resultado indica que o aumento do tempo de hidrolisação, para este silano não trouxe qualquer benefício. Isto vai de encontro com as instruções do fabricante, que recomenda um tempo de aplicação de 60 s. Para o grupo ESPE Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany), este similarmente apresenta os melhores resultados de resistência adesiva para o tempo de aplicação de 60 s, em comparação com 300s. Este resultado vai contra as instruções do fabricante. Este resultado poderá dever-se ao facto de se tratar de um silano pré-hidrolisado, simples, que permitiu, em comparação com o Monobond Plus (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein), avaliar se a presença de 10-MDP melhora os

resultados. Foi verificado, que de facto, a sua presença não acarreta vantagens. Tal resultado é confirmado também no estudo de Dimitriadi et al. (2019), em que é comparado um silano pré-hidrolisado clássico com *primers* que contêm monómeros adesivos e silano. Os melhores resultados foram reportados com o silano tradicional.

Analisando agora o resultado de resistência adesiva do grupo ESPE-Sil Silane Coupling Agent (3M ESPE AG, Seefeld, Germany) a 60 s, fatores como o tipo de ácido e o pH controlam a taxa de hidrolisação, que no caso deste silano pode ter sido superior e pode ter piorado a adesão no tempo de aplicação a 300 s. Caso se comprove que a taxa de hidrolisação é superior, comparando com o Monobond-Plus, este contém mais oligómeros como resultado da hidrólise. Estes oligómeros, comportando-se como lubrificantes na interface, piorando os resultados de resistência adesiva. Por essa razão, é necessário um controlo da hidrolisação deste silano, tal como do prazo de validade do produto. Os sistemas de um frasco, sendo pré-hidrolisados, não podem ser utilizados por um longo período de tempo pois após hidrolisadas, as moléculas de silano têm tendência para formar os oligómeros no interior da embalagem, tornando-a inutilizável (Carvalho et al., 2015; Alex, 2014; Matinlinna et al., 2017).

Ambos os agentes de silanização pré-hidrolisados demonstram resultados piores em relação ao não-hidrolisado. Os silanos pré-hidrolisados têm um tempo de vida mais curto, e a sua utilização não deve exceder esse período. Segundo Chen et al., (2019), a aplicação tardia de silano resulta em resultados de resistência adesiva inferiores, o que vai de acordo aos resultados obtidos neste presente estudo.

Comparando os agentes de silanização Monobond Plus e ESPE Sil Silane Coupling Agent, para a aplicação por um tempo de 300 s, não se verificaram diferenças estatisticamente significativas. Isto confirma o que foi referido anteriormente e vai de encontro ao estudo de Cardenas et al. (2016). Para os 60 s, não se verificaram diferenças estatisticamente significativas entre os grupos experimentais.

Este estudo apresentou grandes desvios-padrão, que podem ser explicados pela contabilização das falhas pré-teste. Estas falhas foram contabilizadas com o valor 0, que gerou uma discrepância. A falta de experiência e sensibilidade do operador também foram um fator. Segundo Franz et al. (2018), a experiência do operador está diretamente relacionada com os resultados de resistência adesiva. O estudo afirma que o operador deve conhecer o protocolo e ser experiente. Tem de ser considerada também a sensibilidade de cada passo e material

utilizado. Quanto maior a sensibilidade e experiência do operador, maiores os resultados de resistência adesiva.

Relativamente ao tipo de falhas obtidas, a predominância foi de falhas adesivas, como é comum no teste de microtração (Armstrong et al., 2010). As falhas pré-teste foram contabilizadas com valores estabelecidos (Armstrong et al., 2017). Não ocorreu uma maior predominância de falhas coesivas nos grupos testados. No entanto, as falhas coesivas que ocorreram, não foram contabilizadas para as médias. Estas não são demonstrativas da verdadeira resistência adesiva da interface cerâmica-resina, mas sim da cerâmica ou da resina apenas (Scherrer et al., 2010).

Existem lacunas na evidência científica, em relação ao tempo de hidrolisação do agente de silanização. Para a cerâmica vítrea reforçada por leucite, existe evidência que confirma que um tempo de ativação prolongado é benéfico para a resistência adesiva na interface cerâmica-leucite (Chae, Kim & Kwon, 2015). No entanto, este estudo de Chae e colaboradores foi efetuado apenas com silanos não-hidrolisados. São necessários mais estudos que avaliem o tempo de aplicação ideal para os silanos pré-hidrolisados, e qual o verdadeiro papel do 10-MDP em cerâmicas sem ser sólidos policristalinos como a zircónia.

É fundamental que o clínico tenha sentido crítico para a escolha do agente de silanização, e que conheça as condições ideais sobre as quais este deva ser aplicado. O estudo realizado e estudos anteriores (Almiro, 2017) comprovam que a escolha do tipo de agente de silanização é, de facto, o fator com maior relevância para os resultados de resistência adesiva da união cerâmica-resina. No entanto, um tempo específico para cada agente de silanização também é relevante.

VII. Conclusão

Com o presente estudo e respectivas limitações associadas pode concluir-se que:

A preparação adesiva da cerâmica vítrea reforçada por leucite CAD/CAM com o agente de silanização comercial Bis-Silane, por 300 s, foi o grupo que apresentou os melhores resultados de resistência adesiva. Para o tempo de aplicação de 60 s, não houve diferenças estatisticamente significativas, entre o Bis-Silane, ESPE-Sil e Monobond-Plus. Para um aumento do tempo de aplicação (300 s), os resultados μ TBS do Bis-Silane melhoraram, ao contrário do Monobond-Plus e ESPE-Sil.

Infere-se assim que o tipo de agente de silanização utilizado, em leucite CAD/CAM teve influência significativa nos resultados, como fator isolado, enquanto que o tempo de aplicação, não. A interação entre os fatores tempo e silano foi significativa para os resultados de resistência adesiva.

Relevância Clínica

Um procedimento restaurador, direto ou indireto, assenta num protocolo adesivo correto e padronizado. A cerâmica vítrea não é capaz de estabelecer uma ligação direta à estrutura dentária, portanto o procedimento adesivo também difere. Têm sido estudadas em profundidade todas as etapas do protocolo adesivo, e a eficácia da sua variação.

O agente de silanização comercial utilizado, o seu tempo de aplicação e aquecimento são variáveis que continuam a ser alvo de investigação. Tendo em conta a oferta de materiais disponível, é importante conhecer os ditos materiais, e qual a sua correta utilização, para obtermos um bom resultado clínico a longo prazo.

A investigação tem sempre como objetivo melhorar a prática clínica. O tempo de aplicação do agente de silanização e o agente em causa, que foi alvo deste estudo, permitiu elucidar o clínico sobre qual a melhor estratégia para cerâmica reforçada por leucite CAD/CAM, comprovando que a escolha do agente de silanização, e a sua interação com o tempo utilizado, têm influência direta sobre a resistência adesiva da união destes dois substratos.

Perspetivas Futuras

A preparação correta da superfície a restaurar, neste caso da cerâmica (vítrea reforçada por leucite), exige um protocolo otimizado, que produzirá os melhores resultados de resistência adesiva. Este protocolo permitirá também a reprodutibilidade futura das técnicas. No entanto, são necessários mais estudos para a obtenção de uma técnica padronizada que apresentará os melhores resultados. Para investigações futuras, poderá ser considerado:

Avaliação da resistência adesiva entre uma cerâmica vítrea e o agente de cimentação, quando aplicado um agente de silanização pré-hidrolisado com 10-MDP, e um sem 10-MDP da mesma marca comercial, para servir de controlo perfeito. Avaliação da interação química do monómero com a superfície da cerâmica através de técnicas de espectroscopia vibracional como Espectroscopia de Infravermelhos ou Espectroscopia de Raman.

Avaliação do grau de conversão do agente de cimentação na interface cerâmica-resina, quando aplicado diferentes agentes e protocolos de silanização

Avaliação da resistência adesiva entre uma cerâmica vítrea e o agente de cimentação, quando aplicado diferentes agentes de silanização comerciais, variando o tratamento térmico (“SIM” ou “NÃO”) comparando com a alternativa de evaporação a temperatura ambiente.

VIII. Bibliografia

- Aboushelib, M. N., & Sleem, D. (2014). Microtensile bond strength of lithium disilicate ceramics to resin adhesives. *J Adhes Dent*, 16(6), 547-552. doi:10.3290/j.jad.a33249.
- Albino, L. G. B., Chaves, E. T., Lima, V. P., & Lima, G. S. (2018). Restoration of a single darkened central incisor with a modified ceramic veneer. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 121(3):369-372. doi:10.1016/j.prosdent.2018.05.017.
- Alex, G., & DMD. (2015). Universal adhesives: The next evolution in adhesive dentistry? *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, (January), 15–26. doi.org/10.1073/pnas.0703993104.
- Almiro, M. (2017). Influência da aplicação de diferentes silanos e tempos de condicionamento com ácido hidrofluorídrico a 4,9% na resistência adesiva (μ TBS) entre uma cerâmica e uma resina composta (Tese de Mestrado). IUEM, Caparica, Portugal.
- Alghazzawi, T. F. (2016). Advancements in CAD/CAM technology: Options for practical implementation. *Journal of Prosthodontic Research*, 60(2), 72–84. doi:10.1016/j.jpor.2016.01.003
- Anunmana, C., & Wansom, W. (2017). Bonding measurement —Strength and fracture mechanics approaches. *Dental Materials Journal*, 36(4), 497–502. doi:10.4012/dmj.2016-193.
- Armstrong, S., Geraldeli, S., Maia, R., Raposo, L. H. A., Soares, C. J., & Yamagawa, J. (2010). Adhesion to tooth structure: A critical review of “micro” bond strength test methods. *Dental Materials*, 26(2), e50–e62. doi:10.1016/j.dental.2009.11.155.
- Armstrong, S., Breschi, L., Ozcan, M., Pfefferkorn, F., Ferrari, M., & Van Meerbeek, B. (2017). Academy of Dental Materials guidance on in vitro testing of dental composite bonding effectiveness to dentin/enamel using micro-tensile bond strength (μ TBS) approach. *Dent Mater*, 33(2), 133-143. doi:10.1016/j.dental.2016.11.015
- Bajraktarova-Valjakova, E., Korunoska-Stevkovska, V., Kapusevska, B., Gigovski, N., Bajraktarova-Misevska, C., & Grozdanov, A. (2018). Contemporary Dental

- Ceramic Materials, A Review: Chemical Composition, Physical and Mechanical Properties, Indications for Use. *Open Access Macedonian Journal of Medical Sciences*, 6(9). doi:10.3889/oamjms.2018.378.
- Belli, R., Geinzer, E., Muschweck, A., Petschelt, A., & Lohbauer, U. (2014). Mechanical fatigue degradation of ceramics versus resin composites for dental restorations. *Dental Materials*, 30(4), 424–432. doi:10.1016/j.dental.2014.01.003.
- Blatz, M. B., Vonderheide, M., & Conejo, J. (2018). The Effect of Resin Bonding on Long-Term Success of High-Strength Ceramics. *Journal of Dental Research*, 97(2), 132–139. doi.org/10.1177/0022034517729134.
- Bouillaguet, S., Gysi, P., Wataha, J. ., Ciucchi, B., Cattani, M., Godin, C., & Meyer, J. . (2001). Bond strength of composite to dentin using conventional, one-step, and self-etching adhesive systems. *Journal of Dentistry*, 29(1), 55–61. doi:10.1016/s0300-5712(00)00049-x.
- Braga, S., Oliveira, L., Rodrigues, R., Bicalho, A., Novais, V., Armstrong, S., & Soares, C. (2018). The Effects of Cavity Preparation and Composite Resin on Bond Strength and Stress Distribution Using the Microtensile Bond Test. *Operative Dentistry*, 43(1), 81–89. doi:10.2341/16-338-l.
- Burke, F. J. T. (2004). What's New in Dentine Bonding? Self-Etch Adhesives. *Dental Update*, 31(10), 580–589. doi:10.12968/denu.2004.31.10.580.
- Bruzi, G., Carvalho, A.O., Giannini, M., Maia, H.P., Magne, P. (2017). Post-etching cleaning influences the resin shear bond strength to CAD/CAM lithium-dissilicate ceramics. *Applied Adhesion Science*, 5:17, doi:10.1186/s40563-017-0096-6.
- Bruzi, G., Carvalho, A.O., Giannini, M., Maia, H.P., Magne, P. (2018). Bonding of CAD/CAM lithium dissilicate restorations with regular and flowable composite resin with and without wetting resin. *Applied Adhesion Science*, 6:10, doi:10.1186/s40563-018-0109-0.
- Cardenas, A. M., Siqueira, F., Hass, V., Malaquias, P., Gutierrez, M. F., Reis, A., Loguercio, A. (2017). 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. *J Adhes Dent*, 19(3), 203-212. doi:10.3290/j.jad.a38414.

- de Carvalho, R. F., Martins, M. E., de Queiroz, J. R., Leite, F. P., & Özcan, M. (2011). Influence of silane heat treatment on bond strength of resin cement to a feldspathic ceramic. *Dent Mater J*, 30(3), 392-397. doi:10.4012/dmj.2010-137
- Carvalho, R. F. de, Cotes, C., Kimpara, E. T., & Leite, F. P. P. (2015). Heat Treatment of Pre-hydrolyzed Silane Increases Adhesion of Phosphate Monomer-based Resin Cement to Glass Ceramic. *Brazilian Dental Journal*, 26(1), 44-49. doi:10.1590/0103-6440201300212.
- Chen, L., & Suh, B.I. (2012). Bonding of resin materials to all-ceramics: A review. *Curr Res Dent*. 3. 7-17. doi:10.3844/crdsp.2012.7.17
- Chen, Y., Lu, Z., Qian, M., Zhang, H., Chen, C., Xie, H., & Tay, F. R. (2017). Chemical affinity of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate to dental zirconia: Effects of molecular structure and solvents. *Dental Materials*, 33(12), e415-e427. doi.org/10.1016/j.dental.2017.09.013.
- Chen, B., Lu, Z., Meng, H., Chen, Y., Yang, L., Zhang, H., ... Chen, C. (2019). Effectiveness of pre-silanization in improving bond performance of universal adhesives or self-adhesive resin cements to silica-based ceramics: Chemical and in vitro evidences. *Dental Materials*, 35(4):543-553. doi:10.1016/j.dental.2019.01.010.
- Conrad, H. J., Seong, W.-J., & Pesun, I. J. (2007). Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: A systematic review. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 98(5), 389-404. doi:10.1016/s0022-3913(07)60124-3.
- Da Cunha, L. F., Mondelli, J., Auersvald, C. M., Gonzaga, C. C., Mondelli, R. F. L., Correr, G. M., & Furuse, A. Y. (2015). Endocrown with Leucite-Reinforced Ceramic: Case of Restoration of Endodontically Treated Teeth. *Case Reports in Dentistry*, 2015, 1-4. doi:10.1155/2015/750313
- Daronch, M., Rueggeberg, F. A., & De Goes, M. F. (2005). Monomer Conversion of Pre-heated Composite. *Journal of Dental Research*, 84(7), 663-667. doi:10.1177/154405910508400716
- Daronch, M., Rueggeberg, F. A., De Goes, M. F., & Giudici, R. (2006). Polymerization Kinetics of Pre-heated Composite. *Journal of Dental Research*, 85(1), 38-43. doi:10.1177/154405910608500106

- Dejak, B., & Młotkowski, A. (2015). A comparison of stresses in molar teeth restored with inlays and direct restorations, including polymerization shrinkage of composite resin and tooth loading during mastication. *Dental Materials*, 31(3), e77–e87. doi:10.1016/j.dental.2014.11.016
- Della Bona, A., & van Noort, R. (1995). Shear vs. Tensile Bond Strength of Resin Composite Bonded to Ceramic. *Journal of Dental Research*, 74(9), 1591–1596. doi:10.1177/00220345950740091401
- Dimitriadi, M., Zafiropoulou, M., Zinelis, S., Silikas, N. & Eliades, G. (2019). Silane reactivity and resin bond strength to lothium dissilicate ceramic surfaces. *Dental Materials*, S0109-5641(19)30245-3. doi:10.1016/j.dental.2019.05.002
- Duzyol, M., Sagsoz, O., Polat Sagsoz, N., Akgul, N., & Yildiz, M. (2015). The Effect of Surface Treatments on the Bond Strength Between CAD/CAM Blocks and Composite Resin. *Journal of Prosthodontics*, 25(6), 466–471. doi:10.1111/jopr.12322.
- El-Damanhoury, H. M., & Gaintantzopoulou, M. D. (2018). Self-etching ceramic primer versus hydrofluoric acid etching: Etching efficacy and bonding performance. *Journal of Prosthodontic Research*, 62(1), 75–83. doi:10.1016/j.jpor.2017.06.002
- El Zohairy, A. A., De Gee, A. J., Hassan, F. M., & Feilzer, A. J. (2004). The effect of adhesives with various degrees of hydrophilicity on resin ceramic bond durability. *Dent Mater*, 20(8), 778-787. doi:10.1016/j.dental.2003.05.010.
- Fabianelli, A., Pollington, S., Papacchini, F., Goracci, C., Cantoro, A., Ferrari, M., & van Noort, R. (2010). The effect of different surface treatments on bond strength between leucite reinforced feldspathic ceramic and composite resin. *Journal of Dentistry*, 38(1), 39–43. doi.org/10.1016/j.jdent.2009.08.010.
- Feitosa, V. P., Sauro, S., Ogliari, F. A., Ogliari, A. O., Yoshihara, K., Zanchi, C. H., ... Van Meerbeek, B. (2014). Impact of hydrophilicity and length of spacer chains on the bonding of functional monomers. *Dental Materials*, 30(12), e317–e323. doi.org/10.1016/j.dental.2014.06.006.
- Franz, A., Lettner, S., Watts, D. C., Graf, A., Moritz, A., & Schedle, A. (2018). Analysis of pre-test failures and bond-strengths of seven adhesive systems to bovine dentine: A nine-year novice/beginner operator study. *Dental Materials*, 34(11):1599-1609.

doi:10.1016/j.dental.2018.09.009

- Fukegawa, D., Hayakawa, S., Yoshida, Y., Suzuki, K., Osaka, A., & Van Meerbeek, B. (2006). Chemical Interaction of Phosphoric Acid Ester with Hydroxyapatite. *Journal of Dental Research*, 85(10), 941–944. doi:10.1177/154405910608501014.
- Fusayama, T. (1992). Total Etch Technique and Cavity Isolation. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 4(4), 105–109. doi:10.1111/j.1708-8240.1992.tb00674.x
- Giordano, R., & McLaren, E. A. (2010). Ceramics Overview : Classification by Microstructure and Processing Methods. *Compend Contin Educ Dent* 31(9):682-4, 686, 688.
- Gracis, S. (2015). A New Classification System for All-Ceramic and Ceramic-like Restorative Materials, 28(3), 227–235. doi.org/10.11607/ijp.4244.
- Heintze, S. D., Rousson, V., & Mahn, E. (2015). Bond strength tests of dental adhesive systems and their correlation with clinical results – A meta-analysis. *Dental Materials*, 31(4), 423–434. doi:10.1016/j.dental.2015.01.011.
- Hian, L. (2017). Dental ceramics : a review of new materials and processing methods Monolithic zirconia restorations, 31, 133–146. doi: 10.1590/1807-3107BOR-2017
- Hilton, T. J., Ferracane, J. L., & Broome, J. C. (2013). *Summitt's fundamentals of operative dentistry: a contemporary approach*. Hanover Park, IL: Quintessence Publishing Co. Inc.
- Ho, G. W., & Matinlinna, J. P. (2011). Insights on Ceramics as Dental Materials. Part I: Ceramic Material Types in Dentistry. *Silicon*, 3(3), 109–115. doi:10.1007/s12633-011-9078-7.
- Hooshmand, T., van Noort, R., & Keshvad, A. (2002). Bond durability of the resin-bonded and silane treated ceramic surface. *Dental Materials*, 18(2), 179–188. doi:10.1016/s0109-5641(01)00047-1.
- International Organization for Standardization. (2019). Occupational health and safety management systems—Requirements with guidance for use (ISO/TC Standard No. 4049). Retrieved from http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=63787.
- Jin, X., Homaei, E., Matinlinna, J. P., & Tsoi, J. K. H. (2016). A new concept and finite-

- element study on dental bond strength tests. *Dental Materials*, 32(10), e238–e250. doi:10.1016/j.dental.2016.07.005.
- Jones, G.E., Boksman, L., McConnell, R.L. (1986). Effect of etching technique on the clinical performance of porcelain veneers. *Quintessence Dent Technol*, 10:635–7.
- Koelling, J. G., & Kolb, K. E. (1965). Infrared study of reaction between alkoxysilanes and silica. *Chemical Communications (London)*, (1), 18;8(11). 6. doi:10.1039/c19650000006.
- Koibuchi, H., Yasuda, N., & Nakabayashi, N. (2001). Bonding to dentin with a self-etching primer: the effect of smear layers. *Dental Materials*, 17(2), 122–126. doi:10.1016/s0109-5641(00)00049-x.
- Kukiattrakoon, B., & Thammasitboon, K. (2007). The effect of different etching times of acidulated phosphate fluoride gel on the shear bond strength of high-leucite ceramics bonded to composite resin. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 98(1), 17–23. doi.org/10.1016/S0022-3913(07)60033-X.
- Lee, Y., Chae, M., Kim, K.-H., & Kwon, T.-Y. (2015). Effect of dental silane primer activation time on resin–ceramic bonding. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(11), 1155–1167. doi:10.1080/01694243.2015.1022498.
- Lohbauer, U., Zinelis, S., Rahiotis, C., Petschelt, A., Eliades, G. (2005). The effect of resin composite pre-heating on monomer conversion and polymerization shrinkage. *Dent Mater*. 25(4):514–9. doi: 10.1016/j.dental.2008.
- Lung, C.Y.K., Matinlinna, J.P. (2013). Silanes for adhesion promotion and surface modification, in *Silane Chemistry, Application and Performance*, Moriguchi, K., & Utagawa, S. (EDS), pg.,87-109. Nova Science Publisher, Hauppauge, NY.
- Luthra, R., & Kaur, P. (2016). An insight into current concepts and techniques in resin bonding to high strength ceramics. *Australian Dental Journal*, 61(2), 163–173. doi.org/10.1111/adj.12365.
- Malmberg, P., Norén, J. G., & Bernin, D. (2019). Molecular insights into hypomineralized enamel. *European Journal of Oral Sciences*. doi:10.1111/eos.12619.
- Matinlinna, J., Lassila, L.V.J., Özcan, M., Yli-Urpo, A., Vallittu, P.K. (2004). An

- introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. *Int J Prosth*, 17:15564.
- Matinlinna, J.P., Lung, C.Y.K. (2012). Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. *Dent Mater*, 28:467-477.
- Matinlinna, J. P., Lung, C. Y. K., & Tsoi, J. K. H. (2017). Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dent Mater*. doi:10.1016/j.dental.2017.09.002. doi: 10.1016/j.dental.2017
- van Meerbeek, B., Peumans, M., Poitevin, A., Mine, A., Ende, A. Van, Neves, A., & Munck, J. De. (2009). Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes, 6, 100–121. doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.148.
- de Melo, R. M., Valandro, L. F., & Bottino, M. A. (2007). Microtensile bond strength of a repair composite to leucite-reinforced feldspathic ceramic. *Brazilian Dental Journal*, 18(4), 314–319. doi.org/10.1590/S0103-64402007000400008.
- Migliaiu, G. (2017). Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type. *Annali Di Stomatologia*, 8(1), 1. doi:10.11138/ads/2017.8.1.001.
- Montoya, C., Arango-Santander, S., Peláez-Vargas, A., Arola, D., & Ossa, E. A. (2015). Effect of aging on the microstructure, hardness and chemical composition of dentin. *Archives of Oral Biology*, 60(12), 1811–1820. doi:10.1016/j.archoralbio.2015.10.002
- Muriale L. (1996). Fatality due to acute fluoride poisoning following dermal contact with hydrofluoric acid in a palynology laboratory. *The Annals of Occupational Hygiene*, 40(6), 705–710. doi:10.1016/s0003-4878(96)00010-5.
- Gómez, F., & De Góes, M. (2015). Effect of Different Silane-Containing Solutions on Glass-Ceramic/ Cement Bonding Interacting with Dual-Cure Resin Cements. *Odovtos - International Journal of Dental Sciences*, 0(16), 87-105. doi:10.15517/ijds.v0i16.20330.
- Nagai T, Kawamoto Y. (2004). Effect of hydrofluoric acid etching on bond strength of composite luting agent to lithium disilicate ceramic material. *Int Chin J Dent*, 4:100–6.

- Nagarkar, S., Theis-Mahon, N., & Perdigão, J. (2019). Universal dental adhesives: Current status, laboratory testing, and clinical performance. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. doi:10.1002/jbm.b.34305.
- Nakabayashi, N., Kojima, K., & Masuhara, E. (1982). The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *Journal of Biomedical Materials Research*, 16(3), 265–273. doi:10.1002/jbm.820160307.
- Naves, L.Z., Soares, C.J., Moraes, R.R., Gonçalves, L.S., Sinhoreti, M.A., Sobrinho, L. (2010). Surface/interface morphology and bond strength to glass ceramic etched for different periods. *Oper Dent*, 35(4):420–7. doi: 10.2341/09-152-L.
- Noda, Y., Nakajima, M., Takahashi, M., Mamane, T., Hosaka, K., Takagaki, T., ... Tagami, J. (2017). The effect of five kinds of surface treatment agents on the bond strength to various ceramics with thermocycle aging. *Dental Materials Journal*, 36(6), 755–761. doi:10.4012/dmj.2016-383.
- Osterholtz, F.D., Pohl, E.R. (1992). Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. *J. Adhes. Sci. Technol*, 6:127–149. doi:10.1163/156856192x00106.
- Özcan, M., & Vallittu, P. K. (2003). Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater*, 19(8), 725-731. doi:10.1016/s0109-5641(03)00019-8.
- Peumans, M., Van Meerbeek, B., Yoshida, Y., Lambrechts, P., Vanherle, G. (1999). Porcelain veneers bonded to tooth structure: an ultra-morphological FE-SEM examination of the adhesive interface. *Dent Mater*, 15:105–19. doi:10.1016/s0109-5641(99)00020-2.
- Peumans, M., De Munck, J., Van Landuyt, K. L., Poitevin, A., Lambrechts, P., & Van Meerbeek, B. (2012). A 13-year clinical evaluation of two three-step etch-and-rinse adhesives in non-carious class-V lesions. *Clinical Oral Investigations*, 16(1), 129–137. doi.org/10.1007/s00784-010-0481-z.
- Perdigão, J. (2007). New Developments in Dental Adhesion. *Dental Clinics of North America*, 51(2), 333–357. doi:10.1016/j.cden.2007.01.001
- Rosatto, C. M. P. de, Roscoe, M. G., Novais, V. R., Menezes, M. de S., & Soares, C. J.

- (2014). Effect of Silane Type and Air-Drying Temperature on Bonding Fiber Post to Composite Core and Resin Cement. *Brazilian Dental Journal*, 25(3), 217–224. doi:10.1590/0103-6440201300005.
- Rosen, R.R. (1978). From treating solution to filler surface and beyond - the life story of a silane coupling agent. *J Coatings Technology*, 50:70-82.
- Sakaguchi, R.L., Powers, J.M. (2012). *Craig's Restorative Dental Materials*, ed 13. Philadelphia: Mosby.
- Sattabanasuk, V., Charnchairerk, P., Punsukumtana, L., & Burrow, M. F. (2017). Effects of mechanical and chemical surface treatments on the resin-glass ceramic adhesion properties. *Journal of Investigative and Clinical Dentistry*, 8(3). doi.org/10.1111/jicd.12220.
- Scherrer, S. S., Cesar, P. F., & Swain, M. V. (2010). Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dent Mater*, 26(2), e78-93. doi:10.1016/j.dental.2009.12.002.
- Spitznagel, F. A., Horvath, S. D., Guess, P. C., & Blatz, M. B. (2014). Resin Bond to Indirect Composite and New Ceramic/Polymer Materials: A Review of the Literature. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 26(6), 382–393. doi:10.1111/jerd.12100.
- Susin, A. H., Vasconcellos, W. A., Saad, J. R. C., & Oliveira Junior, O. B. de. (2007). Tensile bond strength of self-etching versus total-etching adhesive systems under different dentinal substrate conditions. *Brazilian Oral Research*, 21(1), 81–86. doi:10.1590/s1806-83242007000100014.
- Taira, Y., Sakai, M., & Sawase, T. (2012). Effects of primer containing silane and thiophosphate monomers on bonding resin to a leucite-reinforced ceramic. *Journal of Dentistry*, 40(5), 353–358. doi.org/10.1016/j.jdent.2011.12.003.
- Takaba, M., Tanaka, S., Ishiura, Y., & Baba, K. (2016). Implant-Supported Fixed Dental Prostheses With CAD/CAM-Fabricated Porcelain Crown and Zirconia-Based Framework. *Journal of Prosthodontics on Complex Restorations*, 225–231. doi:10.1002/9781119274605.ch30.
- Torres, S. M. P., Borges, G. A., Spohr, A. M., Cury, A. A. D. B., Yadav, S., & Platt, J.

- A. (2009). The Effect of Surface Treatments on the Micro-shear Bond Strength of a Resin Luting Agent and Four All-ceramic Systems. *Operative Dentistry*, 34(4), 399–407. doi:10.2341/08-87.
- Van Meerbeek, B., Perdigao, J., Lambrechts, P., & Vanherle, G. (1998). The clinical performance of adhesives. *J Dent*, 26(1), 1-20.
- van Noort R (2007) Introduction to dental materials, 3rd edn. Elsevier, Philadelphia.
- Van Landuyt, K. L., Snauwaert, J., De Munck, J., Peumans, M., Yoshida, Y., Poitevin, A., ... Van Meerbeek, B. (2007). Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*, 28(26), 3757–3785. doi:10.1016/j.biomaterials.2007.04.044.
- Versluis, A., Tantbirojn, D., Douglas, W.H. (1997). Why do shear bond tests pull out dentin? *J Dent Res*, 76:1298-307. doi:10.1177/0022034597076006100.
- Vrochari, A. D., Petropoulou, A., Chronopoulos, V., Polydorou, O., Massey, W., & Hellwig, E. (2015). Evaluation of Surface Roughness of Ceramic and Resin Composite Material Used for Conservative Indirect Restorations, after Repolishing by Intraoral Means. *Journal of Prosthodontics*, 26(4), 296–301. doi:10.1111/jopr.12390.
- Wai, R., Li, K., Uk, M., Ed, M., Chow, T. W., Fadm, F., ... Cam, C. A. D. (2014). ScienceDirect Ceramic dental biomaterials and CAD / CAM technology: State of the art. *Journal of Prosthodontic Research*, 58(4), 208–216. doi.org/10.1016/j.jpor.2014.07.003.
- Wang, R., Shi, Y., Li, T., Pan, Y., Cui, Y., & Xia, W. (2017). Adhesive interfacial characteristics and the related bonding performance of four self-etching adhesives with different functional monomers applied to dentin. *Journal of Dentistry*, 62, 72–80. doi:10.1016/j.jdent.2017.05.010.
- Yoshida, Y., Van Meerbeek, B., Nakayama, Y., Yoshioka, M., Snauwaert, J., Abe, Y., ... Okazaki, M. (2001). Adhesion to and decalcification of hydroxyapatite by carboxylic acids. *Journal of Dental Research*, 80(6), 1565–1569. https://doi.org/10.1177/00220345010800061701.
- Yoshida, Y., Yoshihara, K., Nagaoka, N., Hayakawa, S., Torii, Y., Ogawa, T., ...

- Meerbeek, B. V. (2012). Self-assembled Nano-layering at the Adhesive Interface. *Journal of Dental Research*, 91(4), 376–381. doi:10.1177/0022034512437375.
- Yoshida, F., Tsujimoto, A., Ishii, R., Nojiri, K., Takamizawa, T., Miyazaki, M., & Latta, M. A. (2015). Influence of surface treatment of contaminated lithium disilicate and leucite glass ceramics on surface free energy and bond strength of universal adhesives. *Dental Materials Journal*, 34(6), 855–862. doi.org/10.4012/dmj.2015-123.
- Yoshihara, K., Nagaoka, N., Okihara, T., Kuroboshi, M., Hayakawa, S., Maruo, Y., ... Van Meerbeek, B. (2015). Functional monomer impurity affects adhesive performance. *Dental Materials*, 31(12), 1493–1501. doi:10.1016/j.dental.2015.09.019.
- Yoshihara, K., Nagaoka, N., Maruo, Y., Nishigawa, G., Irie, M., Yoshida, Y., & Van Meerbeek, B. (2017). Sandblasting may damage the surface of composite CAD–CAM blocks. *Dental Materials*, 33(3), e124–e135. doi:10.1016/j.dental.2016.12.003.
- Zakir, M., Ashraf, U., Tian, T., Han, A., Qiao, W., Jin, X., ... Matinlinna, J. P. (2016). The Role of Silane Coupling Agents and Universal Primers in Durable Adhesion to Dental Restorative Materials - a Review. *Current Oral Health Reports*, 3(3), 244–253. doi.org/10.1007/s40496-016-0108-9.
- Zhou, J., Wurihan, Shibata, Y., Tanaka, R., Zhang, Z., Zheng, K., ... Miyazaki, T. (2018). Quantitative/qualitative analysis of adhesive-dentin interface in the presence of 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, S1751-6161(18)31529-7. doi:10.1016/j.jmbbm.2018.12.038.