

# Avaliação do efeito da aplicação de *primers* para metal e do tipo de cimento resinoso na resistência de união à zircônia

*Evaluation of the effect of metal primers and type of resin cement on the bond strength to zirconia*

Tiago Monteiro Dias

Rafael Rocha Pacheco

Mestrandos do Departamento de Odontologia Restauradora da FOP/Unicamp

Renata Bacelar Cantanhede de Sá

Marina Di Francescantonio

Sandrine Bittencourt Berger

Doutorandas do Departamento de Odontologia Restauradora da FOP/Unicamp

Marcelo Giannini

Professor Associado do Departamento de Odontologia Restauradora da FOP/Unicamp

## RESUMO

Esse estudo avaliou a influência de *primers* para metal e o tipo de cimento resinoso na resistência de união (RU) à zircônia tetragonal estabilizada por ítrio, após 24 horas e 6 meses de armazenamento em água. Placas de zircônia (13 mm X 5 mm X 1 mm) foram utilizadas em 8 grupos experimentais (n = 10). O ensaio de RU utilizado foi o de microcisalhamento. Os resultados obtidos foram analisados por três fatores Anova (uso de *primer*, tipo de cimento resinoso e tempo de armazenamento) e teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). A aplicação do *primer* não influenciou a RU e o cimento Clearfil SA Cement resultou em maior RU à zircônia. O armazenamento por seis meses reduziu a RU para todos os grupos.

**Palavras-chave:** zircônia, resistência de união, cimento resinoso.

## ABSTRACT

This study evaluated the influence of a metal primer application and the type of resin cement on the bond strength (BS) to yttrium-stabilized tetragonal zirconia, after 24 hours and 6 months of water storage. Zirconia plates (13 mm X 5 mm X 1 mm) were used in 8 experimental groups (n = 10). The micro-shear bond strength test was used in this study. The results were analyzed by three-way Anova (primer application, type of resin cement, storage time) and Tukey test ( $\alpha = 0.05$ ). The primer application did not influence the BS and the resin cement Clearfil SA Cement resulted in higher BS to zirconia. The storage in water for 6 months reduced the BS for all groups.

**Keywords:** zirconia, bond strength, resin cement.

## Introdução

A progressiva melhoria nas propriedades estéticas e mecânicas das restaurações livres de metal tem propiciado alternativas às próteses de resina acrílica, total metálicas, metalocerâmicas e metaloplásticas (8, 15). Os materiais cerâmicos são compostos por uma fase cristalina, geralmente constituída de cristais de alumina e leucita, e outra vítrea, basicamente formada por feldspato de potássio, vidro e óxido de alumínio. A zircônia utilizada em estruturas de prótese dental é policristalina tetragonal estabilizada por ítrio (4). Esse material possui alto conteúdo cristalino devido ao emprego do óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), que lhe confere maior resistência que as cerâmicas à base de alumina (13, 15).

Na técnica de cimentação da maioria das estruturas protéticas cerâmicas, são utilizados o condicionamento com ácido fluorídrico e a silanização para a união à matriz vítrea. Entretanto, como a zircônia Y-TZP não apresenta a fase vítrea (10), a técnica de cimentação deve ser modificada (4, 5, 10, 19).

A aplicação de *primers* e o uso de cimentos específicos têm sido algumas das propostas para melhorar a adesão às estruturas de zircônia (1, 2, 3, 9, 11, 17, 19). Entretanto, muitas dúvidas a respeito dessas reações químicas e da longevidade dessa união ainda persistem entre os clínicos, os quais trabalham com esse tipo de material protético. Desta forma, o presente estudo avaliou o efeito da aplicação de um *primer* para metal e do tempo de armazenamento na resistência de união de dois cimentos resinosos à cerâmica Y-TZP. As hipóteses testadas foram que a aplicação do *primer* aumentaria a resistência de união dos cimentos resinosos à zircônia e que a resistência de união não reduziria após o armazenamento em água por seis meses.

## Material e Método

### • Confecção dos Espécimes

Foram utilizadas 40 placas sinterizadas da zircônia Katana (Noritake Dental Supply Co., Higashiyama, Japão), com dimensões de 13 mm (comprimento) X 5 mm (largura) X 1 mm (espessura). As composições de todos os materiais utilizados neste estudo estão na Tabela I. As placas de zircônia foram jateadas com partículas de óxido de alumínio de 50  $\mu$ m por 15 segundos, com pressão de 2,5 bar (Micro-etcher ERC, Danville Engineering, San Ramon, CA, EUA), seguido por limpeza em cuba ultrassônica (Soniclean, Sanders do Brasil, Sta. Rita do Sapucaí, MG) com água destilada por 5 minutos.

As placas de zircônia foram utilizadas em oito grupos experimentais (n = 10). Antes da aplicação dos cimentos ou do *primer* para metal (Alloy Primer, Kuraray Medical Inc., Kurashiki, Japão), as placas de zircônia foram secas com jato de ar por 15 segundos. Para os grupos com o uso do agente de união Alloy Primer, após sua aplicação, ele foi mantido na superfície da zircônia por 60 segundos e então seco com jato de ar por mais 15 segundos.

Nas superfícies de cada placa foram inseridos quatro matrizes transparentes cilíndricas (Tygon tubing - TYG-03, Saint-Gobain Performance Plastic, Maime Lakes, FL, EUA) com dimensões de 1 mm de altura e 0,75 mm de

diâmetro interno, seguindo a metodologia sugerida por SHIMADA, YAMAGUCHI, TAGAMI, em 2002 (14). Em seguida, os cimentos resinosos (Panavia F 2.0 e Clearfil SA Cement) foram manipulados segundo orientações dos fabricantes e aplicados no interior das matrizes com o auxílio de uma sonda exploradora #5 (Hu-Friedy, Chicago, IL, EUA). Para o cimento Panavia F 2.0, o ED Primer foi aplicado na zircônia antes da colocação dos tubos de Tygon, sendo que ele não foi fotoativado. Cada cilindro de cimento resinoso foi fotoativado durante 40 segundos com o aparelho fotopolimerizador XL 3000 (3M Dental Products, St. Paul, MN, USA). Em seguida, as matrizes foram removidas com auxílio de lâminas (Gillette do Brasil, São Paulo, SP, Brasil), expondo os quatro cilindros dos cimentos com uma área de união de 0,38 mm<sup>2</sup>, com a superfície da zircônia. As amostras de zircônia com os cilindros de cimento unidos a sua superfície foram armazenados em umidade relativa, a 37° C por 24 horas, ou armazenados por seis meses em água destilada, a qual foi substituída a cada 30 dias.

### • Ensaio de Microcissalhamento

As placas de zircônia foram posicionadas em um dispositivo de teste acoplado à máquina de ensaio universal (EZ-Test, Shimadzu, Japão) com auxílio de cola de cianoacrilato (Super Bonder, Loctite, Itapevi, SP, Brasil), para a realização do ensaio de microcissalhamento. O carregamento foi aplicado na base dos cilindros utilizando um fio de aço (0,2 mm de diâmetro) a uma velocidade de 0,5 mm/min até o rompimento da união. Foram testados dois cilindros de cimento após 24h da confecção dos espécimes e os outros dois cilindros após seis meses de armazenamento em água.

O valor médio para cada grupo experimental foi obtido através da média dos dois cilindros de cimento testados para cada tempo de armazenamento. Os dados de ruptura foram expressos em quilograma-força (KgF) e convertidos em MegaPascal (MPa). A análise estatística foi realizada utilizando Anova três fatores (aplicação de *primer*, tipo de cimento resinoso e tempo de armazenamento), com o auxílio do programa Minitab Statistical Software (Minitab Inc., State College, PA, USA) e o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

### Análise do Padrão de Fratura dos Espécimes em MEV

As placas de zircônia utilizadas no ensaio de microcissalhamento foram metalizadas com ouro (Denton Desk II/ Denton Vacuum LLC, Moorestown, NJ, EUA) e examinados em microscópio eletrônico de varredura (JSM 5600LV, Jeol, Tóquio, Japão). Os padrões de fratura (1) foram classificados em: I. adesiva (interface cerâmica-cimento); II. coesiva no cimento e III. mista (combinação das fraturas adesiva e coesiva no cimento).

Tabela I. Composição e número de lote dos materiais utilizados neste estudo

Material	Composição (número de lote)
Katana Zirconia	óxido de zircônio (ZrO <sub>2</sub> ) 94,4%, ítrio (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 5,4%, outros 0,2% (BDNPL201103).
Panavia F 2.0	ED Primer A: HEMA (30-50%), 10-MDP, 5-NMSA, n,n-dietanol-p-toluidina e água (272A). ED Primer B: 5-NMSA, n, n-dietanol-p-toluidina, sal sulfonato de sódio benzênico e água (147A). Pasta A: dimetacrilatos hidrófobos e hidrófilos, 10-MDP, sílica coloidal, sílica silanizada, canforoquinona, peróxido de benzoíla (250B). Pasta B: dimetacrilatos hidrófobos e hidrófilos, vidro de bário silanizado, óxido de titânio silanizado, fluoreto de sódio, sílica coloidal, sal sulfonato de sódio benzênico 2,4,6 triisopropil, n, n-dietanol p-toluidina e pigmentos (027A).
Clearfil SA Cement	Bis-GMA, TEGDMA, 10-MDP, dimetacrilatos aromáticos hidrofóbicos, dimetacrilatos alifáticos hidrofóbicos, fluoreto de sódio, partículas de vidro silanizadas, sílica coloidal silanizada, canforoquinona, catalizadores, aceleradores, pigmentos (5AB).
Alloy Primer	VBATDT, 10-MDP, acetona (330A).

Abreviações: HEMA: 2-hidroxietil metacrilato; 10-MDP: 10-metacrilóxide di-hidrogênio fosfato; 5-NMSA: n-metacrilóil-5 ácido-aminosalicílico; Bis-GMA: bisfenol A-glicidil metacrilato; TEGDMA: trietilenoglicol dimetacrilato; VBATDT: 6-(4-vinilbenzil-N-propil) amino-1,3,5-triazina-2,4-ditiona.

## Resultados

A Anova mostrou diferença estatística significativa entre os cimentos resinosos ( $p < 0,0001$ ) e entre os tempos de armazenamento ( $p < 0,0001$ ). Entretanto, não foi observada diferença estatística quando os cimentos resinosos foram utilizados com ou sem Alloy Primer ( $p = 0,2111$ ). Nenhuma interação entre os fatores foi significativa ( $p > 0,05$ ).

O cimento Clearfil SA Cement resultou em maior resistência de união à zircônia que o cimento Panavia F 2.0 ( $p < 0,05$ ), enquanto a aplicação do primer para metal não alterou a resistência de união para nenhum dos cimentos testados ( $p > 0,05$ ). Na comparação entre os espécimes testados após 24 horas e seis meses, o armazenamento em água por seis meses reduziu a resistência de união para todos os grupos experimentais ( $p < 0,05$ ).

A figura 1 mostra a distribuição dos padrões de fratura nos grupos experimentais. As figuras 2 a 4 ilustram os três tipos de fraturas observados neste estudo. Fraturas adesivas e coesivas no compósito foram encontradas em todos os grupos. Fraturas mistas foram predominantes para os grupos com Panavia F 2.0 sem o uso do *primer* e para o grupo armazenado por seis meses com o uso do *primer*.

**Tabela II.** Média (desvio padrão) de resistência de união à zircônia dos cimentos resinosos em função da aplicação ou não do *primer* e do tempo de armazenamento

Cimento Resinoso	Com <i>Primer</i>		Sem <i>Primer</i>	
	24 horas	6 meses	24 horas	6 meses
Clearfil SA Cement	39,5 (1,9) Aa	28,9 (7,2) Ab	34,0 (6,4) Aa	26,6 (7,7) Ab
Panavia F 2.0	29,9 (6,2) Ba	10,5 (4,0) Bb	28,6 (5,7) Ba	9,7 (4,3) Bb

Letras maiúsculas comparam cimentos e letras minúsculas comparam tempo de armazenamento.

## Discussão

A aplicação do Alloy Primer não modificou os valores de resistência de união, nem evitou a sua redução após seis meses de armazenamento em água para ambos os cimentos estudados. Este *primer* contém monômeros funcionais VBATDT e 10-MDP numa solução de acetona e tem sido recomendado em cimentações de peças protéticas com estruturas de ligas metálicas (6, 7, 18). Entretanto, no presente estudo, não mostrou resultados satisfatórios em relação à estrutura de óxido de zircônio do Katana, embora não tenha prejudicado a resistência de união.

A armazenagem por seis meses em água reduziu a RU de ambos cimentos à superfície da zircônia, independente dos tratamentos. Provavelmente, os cimentos resinosos tiveram algum tipo de degradação em água ou lixiviação, resultando nessa diminuição da resistência de união à zircônia. Para o cimento Panavia F 2.0, a redução na RU foi de aproximadamente três vezes, enquanto para o Clearfil SA Luting a diminuição foi entre 20 a 30% dos valores iniciais.

Estudos têm mostrado que cimentos resinosos contendo monômeros de éster de fosfato formam união química com óxidos metálicos, como o óxido de zircônio (9, 11, 20). WOLFART, LEHMANN, WOLFFART *et al.* (17) comparam a resistência de união entre os cimentos à base de 10-MDP (10-metacrilóxidecilo di-hidrogênio fosfato) e à base de BisGMA (bisfenol A-glicidil metacrilato), obtiveram melhores resultados para o cimento contendo 10-MDP, devido sua união química com a estrutura de zircônia.

Os dois cimentos testados neste estudo contêm o monômero 10-MDP, embora eles apresentem outros componentes monoméricos. Outra diferença entre eles é a forma de aplicação, sendo que o cimento Panavia F 2.0 é utilizado com o ED Primer e o cimento Clearfil SA Cement é considerado autoadesivo, sem a necessidade de prévia aplicação de um primer ou adesivo na estrutura dental. Na comparação entre eles, o cimento autoadesivo (Clearfil SA Cement) mostrou sempre maiores valores de resistência de união à zircônia Katana que o cimento convencional Panavia F 2.0, independente da aplicação ou não do Alloy Primer ou do tempo de armazenamento.

Esse cimento parece ter mais componentes hidrófobos (BisGMA e dimetacrilatos aromáticos e alifáticos hidrófobos), os quais são mais estáveis e podem alcançar maior grau de polimerização que os monômeros mais hidrófilos (16). Os maiores valores médios de resistência de união e menor redução após seis meses em água pode ser explicado pela menor degradação hidrolítica dos componentes hidrófobos e o alto grau de conversão alcançado pelos monômeros desse cimento. Para o Panavia F 2.0, os menores valores de resistência de união podem ser devidos à aplicação do ED Primer na zircônia previamente à aplicação do cimento. Embora o ED Primer contenha o 10-MDP, ele pode ter prejudicado o contato direto do cimento na superfície da zircônia, não permitindo a união química do cimento com a zircônia. Além disso, os baixos valores imediatos e após o armazenamento por seis meses em água se devem também às características hidrófilas do ED Primer (12).

Uma vez que o Alloy Primer não produziu efeito significativo no aumento da resistência de união, a composição dos cimentos foi um dos principais fatores responsáveis pelas diferenças nos valores de resistência de união e alteração do padrão de fratura, quando comparado os cimentos testados. Assim, as hipóteses deste estudo não foram validadas, visto que a aplicação do primer não aumentou a resistência de união dos cimentos resinosos à zircônia e o armazenamento em água por seis meses reduziu a resistência de união para ambos os cimentos.

As evidências científicas existentes a respeito da união de materiais resinosos às cerâmicas Y-TZP indicam que a técnica com melhor previsibilidade e durabilidade ainda não foi determinada (4). Por este motivo, existem ainda várias possibilidades de procedimentos de união às cerâmicas Y-TZP que devem ser testadas, incluindo novas técnicas no tratamento da superfície e materiais como os *primers* e os cimentos resinosos.

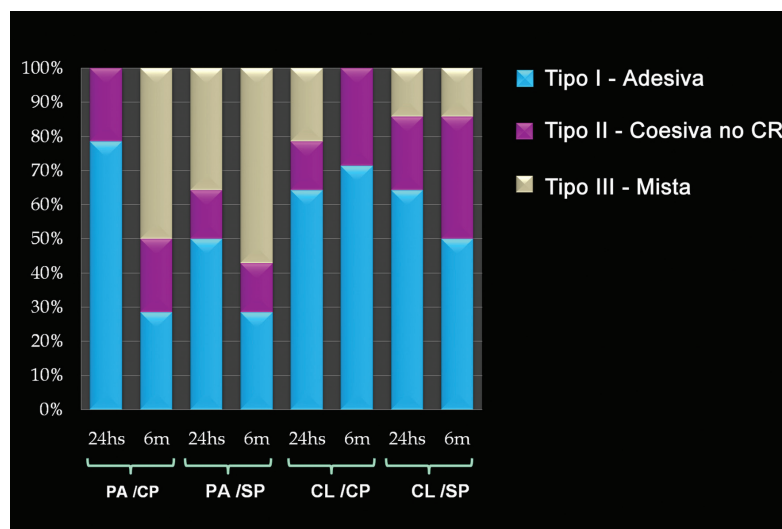


Figura 1. Distribuição dos padrões de fratura de acordo com o grupo experimental

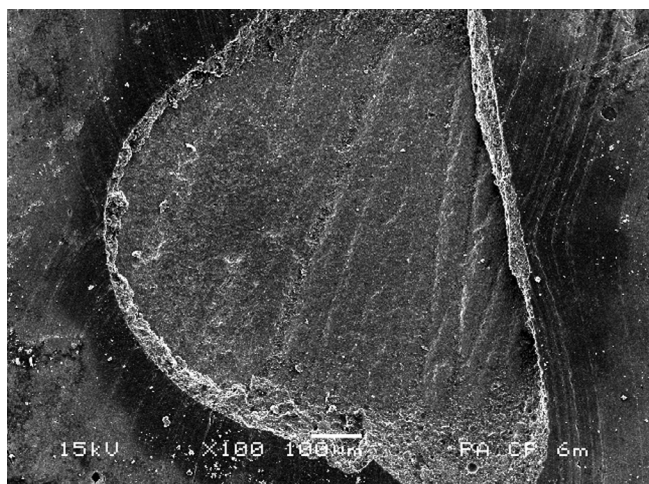


Figura 2. Imagem de MEV representativa da fratura adesiva (Tipo I). É possível observar a estrutura da zircônia exposta, sem a presença do cimento resinoso. Nesse espécime testado foi utilizado o cimento Panavia F 2.0 com *primer* e avaliado após seis meses

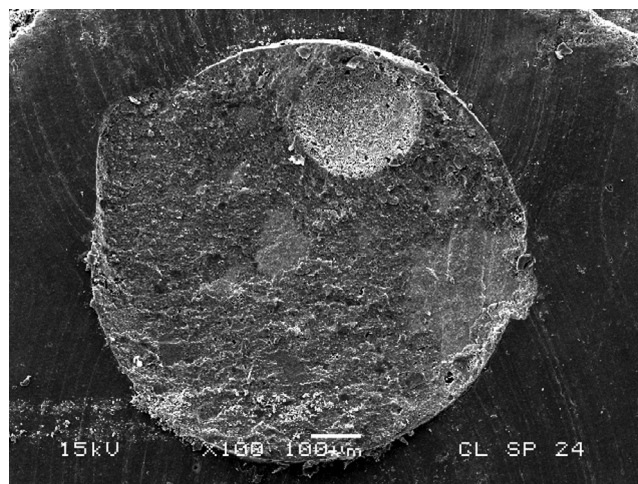
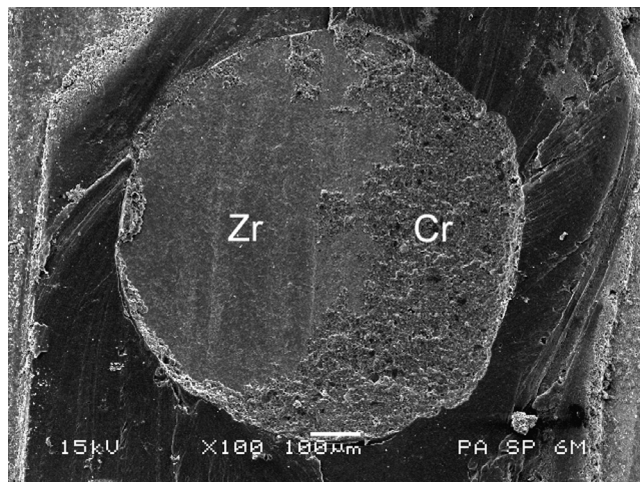


Figura 3. Imagem de MEV representativa da fratura coesiva no cimento resinoso (Tipo II). O cimento resinoso permaneceu aderido na superfície da zircônia após o ensaio. Nesse espécime testado foi utilizado o cimento Clearfil SA Cement sem *primer* e avaliado após 24 horas



**Figura 4.** Imagem de MEV representativa da fratura mista (Tipo III). Pode-se notar parcial presença do cimento resinoso (Cr) aderido na zircônia (Zr). Neste espécime testado foi utilizado o cimento Panavia F 2.0 sem *primer* e avaliado após seis meses

### Conclusão

O cimento autoadesivo (Clearfil SA Cement) produziu maior resistência de união à zircônia que o cimento convencional (Panavia F 2.0) nos dois tempos de armazenamento, como ou sem primer. O Alloy Primer não influenciou os resultados, enquanto o tempo de armazenamento por seis meses em água resultou na diminuição da resistência de união.

## Referências Bibliográficas

1. BARBOSA, W. F. S. Estudo da resistência de união de cimentos resinosos às cerâmicas à base de disilicato de lítio, leucita e zircônia. SP: FOP/Unicamp; 2010, 117 p. Dissertação (mestrado).
2. BLATZ, M. B., SADAN, A., MARTIN, J. *et al.* In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *J. Prosthet. Dent.* 2004; 91 (4): 356-62.
3. CAVALCANTI, A. N., FOXTON, R. M., WATSON, T. F. *et al.* Bond strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments. *Oper. Dent.* 2009; 34 (3): 80-7.
4. CAVALCANTI, A. N., FOXTON, R. M., WATSON, T. F. *et al.* Y-TZP ceramics: key concepts for clinical application. *Oper. Dent.* 2009; 34 (3): 344-51.
5. DERAND, T., MOLIN, M., KVAM, K. Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces. *Dent. Mater.* 2005; 21 (12): 1158-62.
6. DI FRANCESCANTONIO, M., OLIVEIRA, M. T., GARCIA, R. N. *et al.* Bond strength of resin cements to Co-Cr and Ni-Cr metal alloys using adhesive primers. *J. Prosthodont.* 2010; 19 (2): 125-9.
7. GIVAN, D. A. Precious metals in dentistry. *Dent. Clin. North Am.* 2007; 51 (3): 591-601.
8. JONES, D. W. Development of dental ceramics. An historical perspective. *Dent. Clin. North Am.* 1985; 29 (4): 621-44.
9. KERN, M., WEGNER, S. M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent. Mater.* 1998; 14 (1): 64-71.
10. LUTHARDT, R. G., HOLZHUTER, M., SANDKUHL, O. *et al.* Reliability and properties of ground Y-TZP-zirconia ceramics. *J. Dent. Res.* 2002; 81 (7): 487-91.
11. LUTHY, H., LOEFFEL, O., HAMMERLE, C. H. Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. *Dent. Mater.* 2006; 22 (2): 195-200.
12. MENEZES, M. J., ARRAIS, C. A., GIANNINI, M. Influence of light-activated and auto- and dual-polymerizing adhesive systems on bond strength of indirect composite resin to dentin. *J. Prosthet. Dent.* 2006; 96 (2): 115-21.
13. PICONI, C., MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999; 20 (1): 1-25.
14. SHIMADA, Y., YAMAGUCHI, S., TAGAMI, J. Micro-shear bond strength of dual-cured resin cement to glass ceramics. *Dent. Mater.* 2002; 18 (5): 380-8.
15. TINSCHERT, J., NATT, G., MAUTSCH, W. *et al.* Fracture resistance of lithium disilicate, alumina, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. *Int. J. Prosthodont.* 2001; 14 (3): 231-38.
16. VAN LANDUYT, K. L., SNAUWAERT, J., DE MUNCK, J. *et al.* Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials.* 2007; 28 (26): 3757-85.
17. WOLFART, M., LEHMANN, F., WOLFART, S. *et al.* Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dent. Mater.* 2007; 23 (1): 45-5.
18. YOSHIDA, K., TAIRA, Y., MATSUMURA, H. *et al.* Effect of adhesive metal primers on bonding a prosthetic composite resin to metals. *J. Prosthet. Dent.* 1993; 69 (4): 357-62.
19. YOSHIDA, K., YAMASHITA, M., ATSUTA, M. Zirconate coupling agent for bonding resin luting cement to pure zirconium. *Am. J. Dent.* 2004; 17 (4): 249-52.
20. YOSHIDA, K., TSUO, Y., ATSUTA, M. Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2006; 77 (1): 28-33.

Recebido em: 12/072011 / Aprovado em: 28/11/2011

**Marcelo Giannini**

Departamento de Odontologia Restauradora da FOP/Unicamp

Av. Limeira, 901 – Areião

Piracicaba/SP, Brasil – CEP: 13414-903

E-mail: giannini@fop.unicamp.br