

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Odontologia



Dissertação

**Análise do desempenho de condicionadores experimentais
no tratamento de ligas metálicas**

Eduardo Costa de Azevedo

Pelotas, 2007

EDUARDO COSTA DE AZEVEDO

**Análise do desempenho de condicionadores experimentais
no tratamento de ligas metálicas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Mestre em Odontologia, Área de concentração em Dentística.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Brião Camacho

Co-orientador: Prof.^a Dr.^a Márcia Bueno Pinto

Pelotas, 2007

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Guilherme Brião Camacho (Orientador)

Prof. Dr. Alcebíades Nunes Barbosa

Prof. Dr. Prudêncio Willy Rodo Osinaga

Prof. Dr. Roque Alécio Almeida Pegoraro (Suplente)

Dedicatória

Ao meu pai **Alberto**, por todo o incentivo na realização deste trabalho. Tua famosa frase... “**Luta meu filho**” foi essencial para mais esta conquista. Sei que sonhamos muitas coisas, e sonho que se sonha junto é sonho que se realiza.

À minha mãe **Lígia**, minha eterna companheira. Agradeço-te por todos os momentos de carinho e atenção. Obrigado por todo o teu amor e pela tua presença nos momentos que mais preciso de ti.

À minha amada **Sofia**, pelo desejo de me tornar uma pessoa melhor apenas por estar ao teu lado.

Ao meu irmão **Fernando**, pelo exemplo que sempre foste para mim.

Agradecimento especial

Ao meu orientador Prof. Dr. **Guilherme Brião Camacho**, pelo apoio e dedicação na realização deste trabalho. Obrigado por compreender minha limitação de tempo e pela ajuda em momentos importantes.

À minha grande amiga e Co-orientadora Prof^a Dr^a **Márcia Bueno**, agradeço o apoio que me deste como aluno, professor e mestrando. Obrigado por confiares em mim.

Ao Coordenador do curso de Pós-Graduação Prof. Dr. **Evandro Piva**, agradeço por compreender as mudanças ocorridas em minha vida profissional durante o Mestrado.

Ao meu colega e amigo **Fabício Ogliari**, a quem muito admiro, obrigado por toda a atenção e apoio. A paixão que tens pela ciência é contagiante. Sucesso sempre.

Aos membros da banca, Prof. Dr. **Alcebiades Nunes Barbosa** e Prof. Dr. **Prudêncio Willy Rodo Osinaga** agradeço por toda a atenção dedicada a mim e ao meu trabalho. Foi um enorme prazer tê-los em minha banca.

Ao Tenente Coronel do Exército **Alexandre Hosang**, agradeço por compreender a importância deste curso em minha vida profissional.

À minha avó **Ana Maria** pelo carinho que sempre recebi em sua casa próximo à Faculdade.

À **Deus** por todas as oportunidades que tive em minha vida.

Agradecimentos

Aos meus **colegas do Mestrado** agradeço pelo convívio e troca de experiências durante todo este período.

À família **Firpo Müller** por todo o incentivo que recebi. Conviver com vocês é um privilégio.

Aos técnicos do laboratório, **Aírton e Marcelo**, obrigado pelo profissionalismo e por toda a ajuda que recebi.

À minha amiga **Josiane**, secretária do Programa de Pós-Graduação em Odontologia, agradeço pela amizade e atenção.

Ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da UFPel pela oportunidade do aperfeiçoamento profissional em um centro que visa, a cima de tudo, a ciência e a melhor capacitação de seus alunos.

Resumo

AZEVEDO, Eduardo Costa de. **Análise do desempenho de condicionadores experimentais no tratamento de ligas metálicas**. 2007. 48f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Odontologia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho de três condicionadores experimentais em ligas metálicas de diferentes composições químicas, através de testes de microcisolamento e análise de fratura. Três ligas metálicas (NiCr, AgPd, AgAu) foram fundidas em forma de disco (3x10 mm) e suas superfícies foram preparadas com lixas d'água (400, 600 e 1200#). Todos os grupos receberam um tratamento superficial com quatro condicionadores, sendo três experimentais e um comercial (Alloy Primer- Kuraray Medical Corporation, Kurashiki, Okayama, Japão) que serviu de controle. Logo após o condicionamento, foi aplicado o adesivo do sistema Adper Scotchbond (3M Dental Products Division, Saint Paul, MN, EUA) e sobre este foram confeccionados os corpos de prova com um cimento resinoso de ativação dupla Rely X ARC (3M Dental Products Division, Saint Paul, MN, EUA) com uma área de adesão de 1,13 mm². O adesivo e o cimento resinoso utilizados foram fotoativados com aparelho LED SDI Radii® (1400mW/cm²) por 40 segundos. Os ensaios mecânicos foram executados com velocidade de 0,5 milímetros por minuto. Os valores de resistência adesiva foram registrados em MPa (N/mm² = Newton/milímetro²) e submetidos a Análise de Variância e teste complementar de Tukey para detectar diferença entre as médias (p < 0,05). A análise da superfície de fratura foi observada através de microscopia óptica com um aumento de 40X sendo classificada como falha adesiva, mista ou coesiva. Os condicionadores experimentais não apresentaram um fator de desempenho satisfatório devido à variação das médias nos substratos metálicos utilizados. Houve predominância de falha do tipo adesiva. Baseado na metodologia foi possível concluir que os condicionadores experimentais apresentaram resistência de união significativa nos grupos avaliados, porém necessitam de modificações para alcançarem valores mais aproximados ao material comercial.

Palavras chave: *primer* para metal; microcisolamento; resistência de união, materiais dentários, ligas metálicas.

Abstract

AZEVEDO, Eduardo Costa de. **Evaluation of experimental conditioners in the metal alloys treatment.** 2007. 48p. Dissertation (Ms) - Post Graduate Program, Dentistry School, Federal University of Pelotas, RS, Brazil.

The aim of this study was to investigate the performance of three experimental surface conditioners on metal alloys of different chemical composition, through micro-shear tests and failure analysis. Three metal alloys (NiCr, AgPd, AgAu) were melted in disc-shaped specimens (3mm in thickness x 10mm in diameter) and their surfaces were polished with aluminum oxide abrasive papers (400-, 600- and 1200-grit). The groups were treated with one of the experimental surface conditioners, and a commercial material (Alloy Primer – Kuraray) was used as a control. The bonding agent of the Adper Scotchbond system (3M) was applied, and cylindrical specimens were made with a resin cement (Rely X ARC – 3M), with an adhesion area of 1.13mm². The bonding agent and the cement were light-activated for 40s (LED SDI Radii® - 1400mW/cm²). The micro-shear test was conducted at a cross-head speed of 0.5mm/min. Bond strength values were calculated in MPa (N/mm²) and submitted to ANOVA and Tukey's post-hoc test (p<0.05). Fractographic analyzes were performed under optical microscopy (40X) and classified as adhesive, mixed or cohesive. The experimental surface conditioners did not present a satisfactory performance factor due to the means variation in the metal alloys used in the study. A predominance of adhesive failures was detected. In conclusion, the experimental surface conditioners presented a significant adhesion to all metal alloys. However, these materials need modifications to obtain values more approximate to the commercial material.

Keywords: metal primer; micro-shear; bond strength, dental materials, metal alloys.

Lista de Figuras

Figura 1	Dispositivo para os testes de tração	19
Figura 2	Aspecto da superfície metálica e dos corpos de prova	34
Figura 3	Ensaio de microcisalhamento	35
Figura 4	Gráfico da Interação condicionadores x ligas	36
Figura 5	Gráfico da interação ligas x condicionadores	37
Figura 6	Gráfico representando a porcentagem de cada modo de fratura para os grupos analisados	39

Lista de Tabelas

Tabela 1.	Ligas metálicas utilizadas no estudo	18 - 32
Tabela 2.	Médias amostrais em MPa dos ensaios de resistência de união ao microcisalhamento em função das ligas metálicas utilizadas	37
Tabela 3.	Médias amostrais em MPa dos ensaios de resistência de união ao microcisalhamento em função dos condicionadores utilizados	38
Tabela 4.	Análise de Variância dos condicionadores x ligas metálicas	38
Tabela 5.	Média (d.p.) em MPa da interação ligas x condicionadores	39

Lista de Abreviaturas, siglas e símbolos

cm	centímetro
mm	milímetro
mm ²	milímetro quadrado
mW/cm ²	miliwatt por centímetro quadrado
MPa	megapascal
X	vezes
rpm	rotações por minuto
n°	número
N	newtons
d.p.	desvio padrão
MO	microscopia óptica
Ni	Níquel
Cr	Cromo
Au	Ouro
Pd	Paládio
Ag	Prata
Cu	Cobre
Zn	Zinco
VBATDT	6-n-4 Vinilbenzil Propilamino di-Tiona Triazina
MMA	metilmetacrilato
PMMA	polimetilmetacrilato
VTD	6-(4-vinilbenzil-n-propil)amino-1,3,5-triazina-2,4-ditiol
MDP	metacriloiloxidecil di-hidrogênio fosfato
PVC	Cloreto de polivinil
LED	Diodo emissor de luz
GMC	Geraldo Maia Campos
CDC-Bio	Centro de desenvolvimento e controle de biomateriais
UFPeI	Universidade Federal de Pelotas
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Sumário

Projeto de pesquisa.....	12
Introdução.....	12
Justificativa.....	15
Objetivo.....	16
Material e métodos.....	17
Tratamento estatístico.....	20
Referências	21
Orçamento	24
Cronograma	25
Artigo.....	26
Conclusões.....	43
Referências.....	44
Apêndice.....	48

Projeto de pesquisa

Introdução

Apesar do desenvolvimento e do crescente uso da cerâmica pura (KUMBULOGLU et al., 2003), restaurações metalo-cerâmicas ainda são consideradas uma boa opção para a reabilitação oral devido a sua resistência (CHUNG; HWANG, 1997; ÖZCAN; NIEDERMEIER, 2002). Mas a falta de uma camada de união química entre a infra-estrutura metálica e a resina pode levar a ocorrência de um fenômeno de corrosão cervical em próteses fixas metálicas com facetas estéticas, tendo como conseqüências o mau-hálito, gosto ruim e diminuição da estética (ROMINU et al., 2002).

Desta forma, para se obter sucesso nos procedimentos que envolvam união em estruturas metálicas é fundamental um tratamento apropriado na superfície do metal e uma aplicação correta de um sistema adesivo capaz de promover uma união satisfatória à resina composta (DENEHY; BOUSCHLISHER; VARGAS, 1998). Adesivos com monômeros derivados dos ácidos carboxílico ou fosfórico (BERTOLOTTI; LACY; WATANABE, 1989) são capazes de promover a adesão entre o substrato dentário e a base de ligas metálicas, mas são ineficazes quando a estrutura metálica é feita com o uso de ligas nobres. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que o mecanismo de adesão entre os monômeros ácidos presentes nos compostos e as ligas metálicas não-nobres se dá pela interação entre, a camada passiva de óxidos formada na superfície do metal e os monômeros ácidos hidrofóbicos funcionais presentes nos adesivos. Porém, em superfícies metálicas nobres há uma dificuldade em formar a camada de óxidos para que a ligação química possa ocorrer (ECHIZENYA, 1992).

Recentemente os métodos de adesão em ligas nobres foram divididos em duas categorias. A primeira delas representa as técnicas de modificação de superfície, que criam uma fina camada no substrato metálico que pode ser orgânica, inorgânica, metálica ou um material composto. Já a segunda é o uso de um monômero capaz de promover uma adesão química direta entre os elementos do metal nobre e os componentes resinosos (MATSUMURA et al., 2001). O tratamento da superfície com

condicionadores contendo monômeros para metais preciosos é um método simples e fácil e os componentes desenvolvidos, assim como os monômeros adesivos, contêm átomos de enxofre nos grupos funcionais, provavelmente devido a sua alta afinidade química com o metal (SUZUKI et al., 1999). Vários monômeros para metais preciosos contendo átomos de enxofre nos grupos funcionais tais como o tiol (TORIYAMA et al., 1991), tiofenol (KOJIMA, 1986), dissulfeto (KOJIMA; KADOMA, 1992), ácido tiofosfórico (KOJIMA; KADOMA; IMAI, 1987), sulfeto (KADOMA; KOJIMA, 1992) e tirana (KADOMA, 1997) demonstraram que quando reagem com os metais nobres, conseguem aumentar a resistência adesiva das resinas pela sua copolimerização com os monômeros da matriz resinosa (KADOMA, 2003).

Em 1987, Kojima et al demonstraram que o 6-n-4 Vinilbenzil Propilamino di-Tiona Triazina (VBATDT) em solução com a acetona é efetivo como condicionador para melhorar a resistência adesiva de resinas de MMA-PMMA em ligas odontológicas de metais preciosos. Isto ocorre devido à existência de uma relação específica entre os átomos de enxofre do VBATDT e a superfície de metal nobre, através da formação de uma camada de adesão química, aumentando a resistência de união entre ligas de metais preciosos e a resina. Em estados de sólido e solução, o VBATDT possui uma estrutura do tipo tione a qual é quimicamente estável e é isto que torna estes materiais estáveis quando estão estocados. Porém, quando as moléculas de VBATDT entram em contato com a superfície metálica, ocorre um fenômeno denominado tautomerização, que ativa quimicamente os grupos mercaptos. Desta forma, ocorre a transformação dos grupos tione ($-C=S$) em tiol ($-C-S-H$) e subseqüentemente ocorre a formação de uma adesão primária com o metal e a copolimerização dos grupos vinil com o monômero resinoso a base de metacrilato (ATSUTA; MATSUMURA; TANAKA, 1992). O mesmo acontece com a Tirana, onde testes laboratoriais demonstraram que monômeros derivados deste sulfeto apresentaram excelentes resultados de resistência adesiva de resinas de MMA-PMMA, quando utilizados como condicionadores em superfícies de metais nobres (KADOMA, 1997).

Alguns *primers* para metal existentes no mercado como o V- Primer (Sun Medical Co, Ltd, Moriyama, Japan) e o Alloy Primer (Kuraray Medical Corporation, Kurashiki, Okayama, Japão) possuem na sua constituição o monômero 6-(4-vinilbenzil-n-propil)amino-1,3,5-triazine-2,4-ditiol (VTD) e o monômero VBATDT respectivamente. Estes compostos sulfurados polimerizáveis são capazes de

aumentar a resistência de união em metais nobres, principalmente em ligas de Prata-Paládio em que a durabilidade da união analisada em estudos, foi maior que em ligas de ouro do tipo III (MATSUMURA; ATSUTA, 1996, MONYA; MATSUMURA; ATSUTA, 1998). Um estudo realizado por Matsumura et al (1999), onde foram analisados quatro condicionadores para metal através de testes de Cisalhamento, demonstrou melhores resultados de resistência de união do Alloy Primer quando comparado ao V-primer. Isto foi justificado pelo fato que, além do monômero sulfurado e do solvente Acetona presente em ambos os materiais, o Alloy Primer possui na sua constituição um monômero metacrilato-fosfato (MDP) capaz de afetar positivamente o efeito do monômero VBATDT em ligas nobres, principalmente naquelas em que a Prata encontra-se presente.

Diante dos conhecimentos adquiridos através de estudos prévios sobre condicionadores para superfícies metálicas, a possibilidade do desenvolvimento de novos materiais experimentais torna-se viável e necessário para colaborar com o desenvolvimento da ciência e tecnologia do nosso país.

Justificativa

Os testes de materiais experimentais são ideais, pois permitem o melhor controle das variáveis pelo pleno conhecimento de sua composição e, além disso, se tivermos a possibilidade de desenvolver novos biomateriais conseguiremos minimizar custos de importação e tornar a participação tecnológica do nosso país mais expressiva neste segmento.

Objetivo

O objetivo deste projeto será avaliar o desempenho de três condicionadores experimentais em ligas metálicas de diferentes composições químicas, comparados a um controle comercial.

Material e Métodos

Considerações iniciais

Este projeto caracteriza-se por um estudo interdisciplinar (Odontologia-Química) e interinstitucional (UFPeI-UFRGS) sendo os experimentos executados em ambas instituições.

Resistência de união a microtração e análise do modo de fratura

Para a realização deste trabalho serão utilizadas três ligas metálicas (tab.1) e quatro condicionadores para tratamento superficial do metal sendo três experimentais e um comercial (Alloy Primer- Kuraray Medical Corporation, Kurashiki, Okayama, Japão). Os experimentos terão diferença na formulação apenas no monômero que será utilizado, sendo um fosfatado, um sulfurado, e um misto que terá os dois tipos de monômeros. A acetona será o solvente utilizado nos três materiais. Para a confecção dos corpos de prova, serão utilizados o adesivo do sistema Adper Scotchbond (3M Dental Products Division, Saint Paul, MN, EUA) e um cimento resinoso de ativação dupla Rely X ARC (3M Dental Products Division, Saint Paul, MN, EUA).

Quatro discos de cada tipo de liga serão confeccionados por um laboratório protético especializado e terão 3mm de espessura e 10mm de diâmetro. Para facilitar a apreensão dos discos metálicos, canos de PVC preenchidos com resina acrílica serão usados para afixar a base dos discos metálicos, ficando expostas somente as superfícies que serão regularizadas através de um polimento com lixas d'água de granulação 400, 600 e 1200 respectivamente, durante 10 minutos com o auxílio de uma politriz com velocidade de 210 rpm. Imediatamente, as superfícies serão limpas com jatos de água destilada e ar durante 1 minuto para remoção dos resíduos mais grosseiros e depois serão colocadas em um aparelho de ultra-som durante 15 minutos. As superfícies serão secas somente com jatos de ar durante 2 minutos e armazenadas em um recipiente coberto. Todas as superfícies receberão o tratamento superficial com os condicionadores selecionados, sendo que, ao final da

análise de um material, a superfície será novamente regularizada e reaproveitada para os testes seguintes.

Tabela 1. Ligas metálicas utilizadas no estudo.

Ligas	Composição (%)	Fabricante	Lote
Wironia (NiCr)	Ni (59,6) Cr (24,0) Mo (9,8)	Bego bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH & Co. Bremen	14078
Minigold (AgAu)	Au (40,0) Pd (4,0) Ag (47,0) Cu (7,5) Zn (1,0) Outros (0,5)	Ivoclar Vivadent Inc., Mississauga, Canadá	+\$K00443E\$
Castwell M.C.12 (AgPd)	Ag (46) Pd (20) Cu (20) Au (12) Outros (2)	GC Dental Industrial Corp, Tokyo, Japan	508042

Sobre cada disco metálico serão confeccionados três corpos de prova totalizando 144 análises ao final do estudo (n=12). Os condicionadores de superfície serão aplicados pelo mesmo operador e conforme as especificações do fabricante do material comercial que, neste caso, servirá de controle para os demais.

Para a realização dos testes de tração, foi confeccionado um dispositivo metálico retangular com um orifício central em forma de cone com 6mm na base superior e 1mm na inferior. Após a aplicação do condicionador e do adesivo na superfície da liga, o aparato será posicionado sobre a superfície do disco metálico com a base inferior voltada para baixo e, só então, será realizada a fotoativação do adesivo por 40 segundos com aparelho fotoativador LED SDI Radil® (1400mW/cm²), criando uma área de adesão de 0,785 mm². Imediatamente, será inserido pelo orifício superior,

com o auxílio de uma sonda milimetrada modificada, o cimento resinoso que será fotoativado da mesma maneira.



Figura 1 - Dispositivo para os testes de microtração.

Este aparato será acoplado diretamente à máquina de ensaio universal EMIC DL-500 (Emic, São José dos Pinhais, Brasil) através de uma alça de 4cm de altura, soldada na superfície do dispositivo de maneira eqüidistante para não causar distorções no momento do teste. A tração axial será com velocidade de 0,5 milímetros por minuto. Os valores de resistência adesiva serão registrados em MPa ($\text{N/mm}^2 = \text{Newton/milímetro}^2$) e os resultados submetidos a análise estatística pelo método mais apropriado que será escolhido com base na aderência no modelo de distribuição normal e igualdade de variâncias. Para todos os testes será considerado o valor $p < 0,05$ como estatisticamente significativo.

A análise da superfície de fratura será observada através de microscopia óptica (MO) disponível em Microdurômetro (Futuretech FM700, Japão) com um aumento de 500X e será classificada como falha adesiva quando esta ocorrer na interface cimento resinoso/metal; coesiva quando a fratura ocorrer no cimento resinoso e ainda poderá ser mista quando ocorrer uma mistura das anteriores no mesmo corpo de prova.

Tratamento estatístico

O número de repetições especificados na presente metodologia partirá dos valores mais comumente utilizados na literatura. No entanto o número definitivo de repetições em cada avaliação terá como base o cálculo de amostra executado em estudos pilotos prévios. Após a realização do estudo piloto e da metodologia será checado o poder do teste, sempre respeitando a padronização do estudo. De posse dos resultados dos experimentos, o método estatístico mais apropriado será escolhido com base na aderência no modelo de distribuição normal e igualdade de variâncias. Para todos os testes será considerado o valor $p < 0,05$ como estatisticamente significativo. Para a realização da análise estatística será utilizado o programa GMC 8.1.

N.A: devido ao fato do dispositivo confeccionado para os testes de microtração ter apresentado falhas durante os ensaios, uma mudança na metodologia se fez necessária para garantir uma maior precisão dos resultados. Desta forma, o dispositivo foi descartado do estudo e os testes de resistência adesiva foram realizados com a utilização de ensaios de microcisalhamento, que serão posteriormente descritos.

Referências

ATSUTA, M.; MATSUMURA, H.; TANAKA, T. Bonding fixed prosthodontic composite resin and precious metal alloys with the use of a vinyl-thiol primer and an adhesive opaque resin **J Prosthet Dent**, v. 67, p. 296-300, 1992.

BERTOLOTTI, R L.; LACY, A M.; WATANABE, L G. Adhesive monomers for porcelain repair **Inter J Prosthodont**, v. 2, p. 483-488, 1989.

CHUNG, K H.; HWANG, Y C. Bond strengths of porcelain repair systems with various surface treatments **J Prosthet Dent**, v. 78, n. 4, p. 267-274, 1997.

DENEHY, G.; BOUSCHLISHER, M.; VARGAS, M. Intraoral repair of cosmetic restorations **Dent Clin N Amer**, v. 42, n. 4, p. 719-737, 1998.

ECHIZENYA, T. Interfaces between metals and 4-META/MMA-TBBO resin **Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices**, v. 11, p. 628-632, 1992.

KADOMA, Y.; KOJIMA, K. Adhesive properties of MMA-PMMA/TBBO resin to dental alloys treated with sulfide containing monomer **J J Dent Mater**, v. 11, p. 940-946, 1992.

KADOMA, Y. Chemical structures of adhesion promoting monomers for precious metals and their bond strengths to dental metals **Dent Mater J**, v. 22, n. 3, p. 343-358, 2003.

KADOMA, Y. Surface treatment of dental precious metal alloys by thiirane monomers having a long alkylene chain **J J Dent Mater**, v. 16, p. 114-121, 1997.

KOJIMA, K.; KADOMA, Y. Surface treatment of metal with disulfide monomer – Effect of time of treatment and tensile bond strength **J J Dent Mater**, v. 12, p. 122-123, 1993.

KOJIMA, K. Studies on adhesion of functional monomers with SH group to tooth substrates and dental alloys **J J Dent Mater**, v. 5, p. 92-105, 1986.

KOJIMA, K.; KADOMA, Y.; IMAI, Y. Adhesion to precious metal using new type functional monomer containing sulfur **J J Dent Mater**, v. 6, p. 112-113, 1987.

KOJIMA, K.; KADOMA, Y.; IMAI, Y. Adhesion to precious metal utilizing triazine dithione derivative monomer **J J Dent Mater**, v. 6, p. 702-707, 1987.

KUMBULOGLU, O.; USER, A.; TOKSAVUL, S.; VALLITTU, P K. Intra-oral adhesive systems for ceramic repairs: a comparison **Acta Odontol Scand**, v. 61, p. 268-272, 2003.

MATSUMURA, H.; SHIMOE, S.; NAGANO, K.; ATSUTA, M. Effect of noble metal conditioners on bonding between prosthetic composite material and silver-palladium-copper-gold alloy. **J Prosthet Dent**, v. 81, n. 6, p. 710-714, 1999.

MATSUMURA, H.; ATSUTA, M. Repair of an eight-unit fixed partial denture with a resin-bonded overcasting: a clinical report **J Prosthet Dent**, v. 75, p. 594-596, 1996.

MATSUMURA, H.; YANAGIDA, HIROAKI.; TANOUE, NAOMI.; ATSUTA, MITSURU.; SHIMOE, SAIJI. Shear bond strength of resin composite veneering material to gold alloy with varying metal surface preparations **J Prosthet Dent**, v. 86, n. 3, p. 315-319, 2001.

MONYA, Y.; MATSUMURA, H.; ATSUTA, M. A two-stage resin-bonded fixed partial denture seated in conjunction with post-extraction healing of the alveolar socket: a clinical report **J Prosthet Dent**, v. 80, p. 4-8, 1998.

ÖZCAN, M.; NIEDERMEIER, W. Clinical study on the reasons for and location of failures of metal-ceramic restorations and survival of repairs **Int J Prosthodont**, v. 15, p. 299-302, 2002.

ROMINU, M.; LAKATOS, S.; FLORIT, Z.; NEGRUT, M. Investigation of microleakage at the interface between a Co-Cr based alloy and four polymeric veneering materials **J Prosthet Dent**, v. 87, p. 620-624, 2002.

SUZUKI, M.; FUJISHIMA, A.; MIYAZAKI, T.; HISAMITSU, H.; KOJIMA, K.; KADOMA, Y. A study on the adsorption structure of an adhesive monomer for precious metals by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy **Biomaterials**, v. 20, p. 839-845, 1999.

TORIYAMA, H.; WAKABAYASHI, H.; KATO, T.; IMAI, M.; KONDO, Y.; YAMASHITA, A.; KAWASHIMA, M.; TSUGARU, T.; OMURA, I. Pretreatment of dental alloys using adhesive primer for precious alloys **J J Dent Mater**, v. 10, p. 739-747, 1991.

Orçamento

Quadro 1 - Orçamento previsto para a viabilização do projeto.

Descrição	Qtde.	Custo Unit.	Total
Adesivo Adper Scotchbond	1un.	R\$ 80,00	R\$ 80,00
Microbrush	2cx.	R\$ 7,00	R\$ 14,00
Alloy Primer	1fr.	R\$ 120,00	R\$ 120,00
Cimento resinoso Rely X	1un.	R\$ 180,00	R\$ 180,00
Ensaio mecânicos	180 análises	R\$ 5,00	R\$ 900,00
Liga de NiCr	5	R\$ 50,00	R\$ 250,00
Liga de AgPd	5	R\$ 100,00	R\$ 500,00
Liga de AuPd	5	R\$ 150,00	R\$ 750,00
Matriz para testes de tração	1	R\$ 50,00	R\$ 50,00
Lixas d'água para polimento	20	R\$ 1,00	R\$ 20,00
Resina acrílica	1 kit	R\$ 40,00	R\$ 40,00
Materiais para desenvolver Primers experimentais	200g	R\$ 350,00	R\$ 350,00
Cartucho de tinta para impressora	1un.	R\$ 100,00	R\$ 100,00
Folhas A4	2x100	R\$ 5,00	R\$ 10,00
Impressão da dissertação	8 un.	R\$ 50,00	R\$ 200,00
Serviço de revisão de Inglês	1 revisão	R\$ 200,00	R\$ 200,00
		TOTAL	R\$ 3.804,00

Quadro 2 – Cronograma de execução do projeto

Período	Revisão da Literatura	Aquisição de Materiais	Treinamento em Laboratório	Fase Experimental	Organização de Resultados e Estatística	Submissão para Publicação	Qualificação	Defesa
Janeiro-07	X	X						
Fevereiro-07	X	X						
Março-07	X	X	X					
Abril-07	X						X	
Maio-07	X			X				
Junho-07					X			
Julho-07						submissão do Artigo para periódico Qualis A internacional		X

ARTIGO *

Análise do desempenho de condicionadores experimentais no tratamento de ligas metálicas.

English title: Evaluation of experimental conditioners in the metal alloys treatment.

Eduardo Costa de Azevedo^a, Guilherme Brião Camacho^a, Fabrício Aulo Ogliari^a, Evandro Piva^{a§}, Márcia Bueno^a, Cesar Liberato Petzhold^b

^a**Departamento de Odontologia Restauradora, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, RS, Brasil**

^b**Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil**

§ Autor para correspondência: CDC-Bio, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas. Rua Gonçalves Chaves, 457, Pelotas, RS, Brasil. CEP: 96015-560. Tel/Fax: +55-53-3222-6690.

E-mail: evpiva@gmail.com (Evandro Piva)

*** Artigo formatado segundo normas do periódico *The Journal of Adhesive Dentistry*.**

Resumo

Objetivo: Avaliar o desempenho de três condicionadores experimentais em ligas metálicas de diferentes composições químicas, através de testes de microcisalhamento e análise de fratura.

Material e métodos: Três ligas metálicas (NiCr, AgPd, AgAu) foram fundidas em forma de disco (3x10 mm) e as superfícies utilizadas nos testes foram preparadas com lixas d'água (400, 600 e 1200#). Todos os grupos receberam um tratamento superficial com quatro condicionadores, sendo três experimentais e um comercial (Alloy Primer- Kuraray Medical Corporation, Kurashiki, Okayama, Japão) que serviu de controle. Logo após o condicionamento, foi aplicado o adesivo do sistema Adper Scotchbond (3M Dental Products Division, Saint Paul, MN, EUA) e sobre este foram confeccionados os corpos de prova com um cimento resinoso de ativação dupla Rely X ARC (3M Dental Products Division, Saint Paul, MN, EUA) com uma área de adesão de $1,13 \text{ mm}^2$. O adesivo e o cimento resinoso utilizados foram fotoativados com aparelho LED SDI Radii® (1400 mW/cm^2) por 40 segundos. Os ensaios mecânicos foram executados com velocidade de 0,5 milímetros por minuto. Os valores de resistência adesiva foram registrados em MPa ($\text{N/mm}^2 = \text{Newton/milímetro}^2$) e submetidos a Análise de Variância e teste complementar de Tukey para detectar diferença entre as médias. Para todos os testes foi considerado o valor $p < 0,05$ como estatisticamente significativa. A análise da superfície de fratura foi observada através de microscopia óptica (MO) disponível em Microdurômetro (Futuretech FM700, Japão) com um aumento de 500X sendo classificada como falha adesiva, mista ou coesiva.

Resultados: Os condicionadores experimentais não apresentaram um fator de desempenho satisfatório devido a variação das médias nos substratos metálicos

utilizados. Houve predominância de falhas adesivas com exceção apenas do material comercial que obteve em maior número as falhas do tipo mista.

Conclusões: Os condicionadores experimentais aumentaram a resistência de união em todos os grupos avaliados, porém necessitam de modificações para alcançarem valores mais aproximados ao material comercial.

Palavras-chave: primer para metal; microcissalhamento; resistência de união; materiais dentários; ligas metálicas.

Introdução

Apesar do desenvolvimento e do crescente uso da cerâmica pura (1), restaurações metalo-cerâmicas ainda são consideradas uma boa opção para a reabilitação oral devido a sua resistência (2,3). Mas a falta de uma camada de união química entre a infra-estrutura metálica e a resina pode levar a ocorrência de um fenômeno de corrosão cervical em próteses fixas metálicas com facetas estéticas, tendo como conseqüências o mau-hálito, gosto ruim e diminuição da estética (4).

Desta forma, para se obter sucesso nos procedimentos que envolvam união em estruturas metálicas é fundamental um tratamento apropriado na superfície do metal e uma aplicação correta de um sistema adesivo capaz de promover uma união satisfatória à resina composta (5). Adesivos com monômeros derivados dos ácidos carboxílico ou fosfórico (6) são capazes de promover a adesão entre o substrato dentário e a base de ligas metálicas, mas são ineficazes quando a estrutura metálica é feita com o uso de ligas nobres. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que o mecanismo de adesão entre os monômeros ácidos presentes nos compostos e as ligas metálicas não-nobres se dá pela interação entre, a camada passiva de óxidos formada na superfície do metal e os monômeros ácidos hidrofóbicos funcionais presentes nos adesivos. Porém, em superfícies metálicas nobres há uma dificuldade em formar a camada de óxidos para que a ligação química possa ocorrer (7).

Recentemente os métodos de adesão em ligas nobres foram divididos em duas categorias. A primeira delas representa as técnicas de modificação de superfície, que criam uma fina camada no substrato metálico que pode ser orgânica, inorgânica, metálica ou um material composto. Já a segunda é o uso de um monômero capaz de promover uma adesão química direta entre os elementos do metal nobre e os componentes resinosos (8). O tratamento da superfície com condicionadores contendo monômeros para metais preciosos é um método simples e fácil e os componentes desenvolvidos, assim como os monômeros adesivos, contêm átomos de enxofre nos grupos funcionais, provavelmente devido a sua alta afinidade química com o metal (9). Vários monômeros para metais preciosos contendo átomos de enxofre nos grupos funcionais tais como o tiol (10), tiofenol (11), dissulfeto (12), ácido tiofosfórico (13), sulfeto (14) e tirana (15) demonstraram que assim que são

absorvidos pelos metais nobres, conseguem aumentar a resistência adesiva das resinas pela sua copolimerização com os monômeros da matriz resinosa (16).

Em 1987, Kojima et al (17) demonstraram que o 6-n-4 Vinilbenzil Propilamino ditiona Triazina (VBATDT) em solução com a acetona é efetivo como condicionador para melhorar a resistência adesiva de resinas de MMA-PMMA em ligas odontológicas de metais preciosos. Isto ocorre devido à existência de uma relação específica entre os átomos de enxofre do VBATDT e a superfície de metal nobre, através da formação de uma camada de adesão química, aumentando a resistência de união entre ligas de metais preciosos e a resina. Em estados de sólidos e solução, o VBATDT possui uma estrutura do tipo tione a qual é quimicamente estável e é isto que torna estes materiais estáveis quando estão estocados. Porém, quando as moléculas de VBATDT entram em contato com a superfície metálica, ocorre um fenômeno denominado tautomerização que ativa quimicamente os grupos mercaptos. Desta forma, ocorre a transformação dos grupos tiona ($-C=S$) em tiol ($-C-S-H$) e subsequente ocorre a formação de uma adesão primária com o metal e a copolimerização dos grupos vinil com o monômero resinoso a base de metacrilato (18). O mesmo acontece com a Tirana, onde testes laboratoriais demonstraram que monômeros derivados deste sulfeto apresentaram excelentes resultados de resistência de união de resinas de MMA-PMMA, quando utilizados como condicionadores em superfícies de metais nobres (15).

Alguns *primers* para metal existentes no mercado como o V- Primer (Sun Medical Co, Ltd, Moriyama, Japan) e o Alloy Primer (Kuraray Medical Corporation, Kurashiki, Okayama, Japão) possuem na sua constituição o monômero 6-(4-vinilbenzil-n-propil)amino-1,3,5-triazina-2,4-ditiol (VTD) e o monômero VBATDT respectivamente. Estes compostos sulfurados polimerizáveis são capazes de aumentar a resistência adesiva em metais nobres, principalmente em ligas de Prata-Paládio em que a durabilidade da união analisada em estudos, foi maior que em ligas de ouro do tipo III (19, 20). Um trabalho realizado por Matsumura et al (21), onde foram analisados quatro condicionadores para metal através de testes de Cisalhamento, demonstrou melhores resultados de resistência de união do Alloy Primer quando comparado ao V-primer. Isto foi justificado pelo fato que, além do monômero sulfurado e do solvente Acetona presente em ambos os materiais, o Alloy Primer possui na sua constituição um monômero metacrilato-fosfato (MDP) capaz de

afetar positivamente o efeito do monômero VBATDT em ligas nobres, principalmente naquelas em que a Prata encontra-se presente.

Diante dos conhecimentos adquiridos através de estudos prévios sobre condicionadores para superfícies metálicas, a possibilidade de sintetizar novos materiais experimentais tornou-se viável e passa a ser um fator decisivo para o desenvolvimento deste método utilizado mundialmente.

Material e métodos

Para a realização deste estudo, foram sintetizados no CDC-Bio/UFPel e Instituto de Química/UFRGS três condicionadores experimentais para superfície metálica que receberam a denominação de fosfatado, sulfurado e misto pelo tipo de monômero presente em sua formulação. O material misto foi chamado desta forma por possuir os dois tipos de monômero. Um condicionador comercial (Alloy Primer- Kuraray Medical Corporation, Kurashiki, Okayama, Japão) foi utilizado para servir de controle sendo que a manipulação, inclusive dos experimentais, foi realizada de acordo com as instruções do fabricante.

Três tipos de ligas metálicas odontológicas foram fundidas na forma de disco com 3mm de espessura e 10mm de diâmetro segundo protocolo do laboratório de Prótese dentária Knebel (Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil), sendo confeccionado 4 unidades de cada liga (tabela 1).

Tabela 1. Ligas metálicas utilizadas no estudo.

Ligas	Composição (%)	Fabricante	Lote
Wironia (NiCr)	Ni (59,6) Cr (24,0) Mo (9,8)	Bego bremer Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH & Co. Bremen	14078
Minigold (AgAu)	Au (40,0) Pd (4,0) Ag (47,0) Cu (7,5) Zn (1,0) Outros (0,5)	Ivoclar Vivadent Inc. , Mississauga, Canadá	+\$K00443E\$
Castwell M.C.12 (AgPd)	Ag (46) Pd (20) Cu (20) Au (12) Outros (2)	GC Dental Industrial Corp, Tokyo, Japan	508042

Com o auxílio de um estéreo microscópio óptico com aumento de 40X, foram selecionadas as superfícies que apresentavam o mínimo possível de imperfeições para que estas fossem preparadas para a realização dos ensaios. Para facilitar a preparação das superfícies e a posterior apreensão das peças metálicas nos testes mecânicos, uma resina acrílica autopolimerizável foi colocada no interior de tubos de PVC (25mm de diâmetro x 2,5cm de altura) e os discos metálicos foram posicionados no interior da resina, ficando expostas apenas às superfícies que seriam utilizadas (Figura 2 B).

As superfícies das ligas foram preparadas com lixas d'água na seqüência de granulação de 400, 600 e 1200 acopladas a uma politriz com velocidade de 210 rpm durante 3 minutos para cada granulação. O sentido da rotação da politriz permaneceu sempre o mesmo para todas as superfícies para garantir uma melhor padronização e evitar a formação de ranhuras perpendiculares entre si, o que poderia servir como uma retenção mecânica adicional. Logo após, com o auxílio de uma seringa tríplice, as superfícies foram lavadas por 30 segundos com jatos de água e ar a uma distância de 2cm e imediatamente, submetidas a uma lavagem em um aparelho de ultra-som com água destilada durante 15 minutos. Os discos foram secos com jatos de ar livres de água e óleo durante 1 minuto e, após o término do preparo, as superfícies das ligas adquiriram um aspecto espelhado eliminando o máximo possível de retenções mecânicas que, de alguma forma, pudessem alterar os valores de resistência de união (figura 2 B).

A aplicação dos condicionadores foi realizada em toda a superfície durante 5 segundos com auxílio de pincel descartável e jato de ar durante 10 segundos para auxiliar na evaporação do solvente. Imediatamente, foi aplicada com pincel descartável uma camada do adesivo do sistema Adper Scotchbond (3M Dental Products Division, Saint Paul, MN, EUA) e sobre este foram posicionadas três matrizes de silicone por superfície metálica, confeccionadas a partir do corte transversal com lâmina de bisturi nº 11 de uma mangueira de silicone utilizada na aplicação de soro fisiológico. Cada matriz possuía 1,19 mm de diâmetro por 1,5 mm de altura. Todas as matrizes foram obtidas de uma mesma mangueira pelo fato de ocorrer variações no diâmetro de um lote para outro.

Imediatamente, o adesivo foi fotoativado com aparelho LED SDI Radii® (1400mW/cm²) por 40 segundos. Sobre uma placa de vidro, o cimento resinoso de ativação dupla Rely X ARC (3M Dental Products Division, Saint Paul, MN, EUA) foi

manipulado de acordo com o fabricante e introduzido no interior da matriz de silicone com o auxílio de uma sonda milimetrada. O cimento foi fotoativado da mesma forma supracitada e com isso obteve-se uma superfície com os três corpos de prova unidos ao metal conforme figura 2 A.

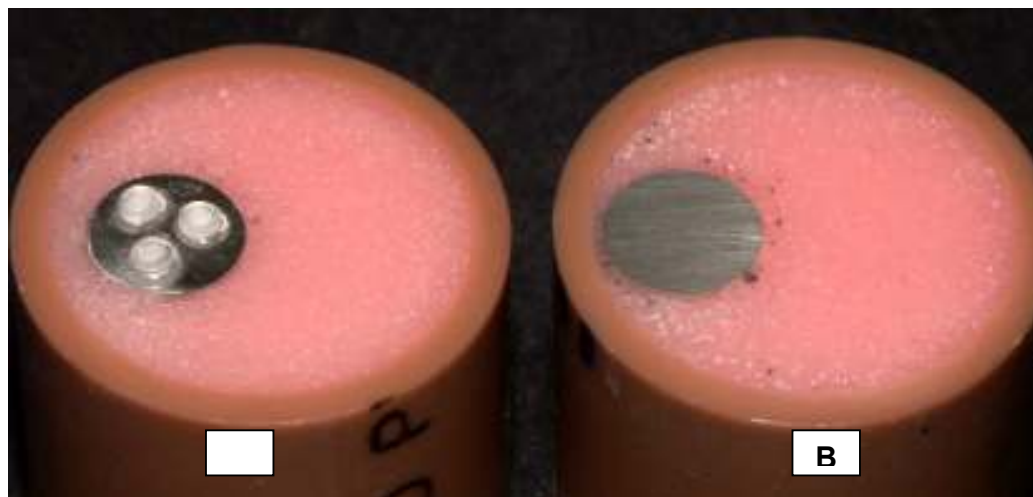


Figura 2 – Aspecto da superfície metálica e dos corpos de prova

Com uma lâmina de bisturi nº 11, a matriz de silicone foi cuidadosamente cortada e removida, restando apenas os corpos de prova com área de união de $1,13 \text{ mm}^2$. Todo este processo de confecção dos corpos de prova foi realizado com o uso do estereomicroscópio óptico para diminuir a inclusão de bolhas de ar e a colocação dos anéis sobre imperfeições que não foram solucionadas no processo de preparação das superfícies.

Os tubos de PVC com os corpos de prova foram acoplados a uma máquina de ensaio universal (Emic DL500, São José dos Campos, São Paulo, Brasil) com o auxílio de um torno de bancada adaptado para os testes (figura 3). Os ensaios foram realizados com velocidade de 0,5 milímetros por minuto através da tração de um fio de aço posicionado paralelamente a superfície metálica, e posicionado o mais próximo possível da linha de união entre o metal e o adesivo (Figura 3).

Os valores de resistência de união ao cisalhamento foram registrados em MPa ($\text{N/mm}^2 = \text{Newton/milímetro}^2$) e submetidos a Análise de Variância e teste complementar de Tukey para detectar diferença entre as médias sendo que o programa estatístico utilizado foi o GMC 8.1. O valor $p < 0,05$ foi considerado como estatisticamente significativo para todos os testes. A análise da superfície de fratura

foi observada através de microscopia óptica (MO) disponível em Microdurômetro (Futuretech FM700, Japão) com um aumento de 40X sendo classificada como falha adesiva, quando esta ocorreu entre a superfície da liga e o adesivo; coesiva quando ocorreu apenas no cimento resinoso; e mista quando em um mesmo corpo de prova ocorreram os dois padrões de falha.



Figura 3 – Ensaio de microcisalhamento

Resultados

A análise do desempenho das diferentes ligas metálicas e dos condicionadores de superfície avaliados está expressa nas figuras 3 e 4. Pela falta de paralelismo observado no gráfico foi possível observar uma diferença estatisticamente significativa entre as variáveis avaliadas. Isto significa que tanto os condicionadores como as diferentes ligas utilizadas não apresentaram um padrão de desempenho, pois obtiveram comportamentos distintos.

Com exceção do condicionador sulfurado que obteve maiores valores com a liga de AgAu, foi possível observar uma tendência geral da diminuição da resistência de união, sendo a liga de AgPd com maiores e a liga NiCr com menores valores.

Em relação ao padrão de falha foi possível observar uma predominância de falhas adesivas com exceção apenas do material comercial que obteve em maior número as falhas do tipo mista (figura 5).

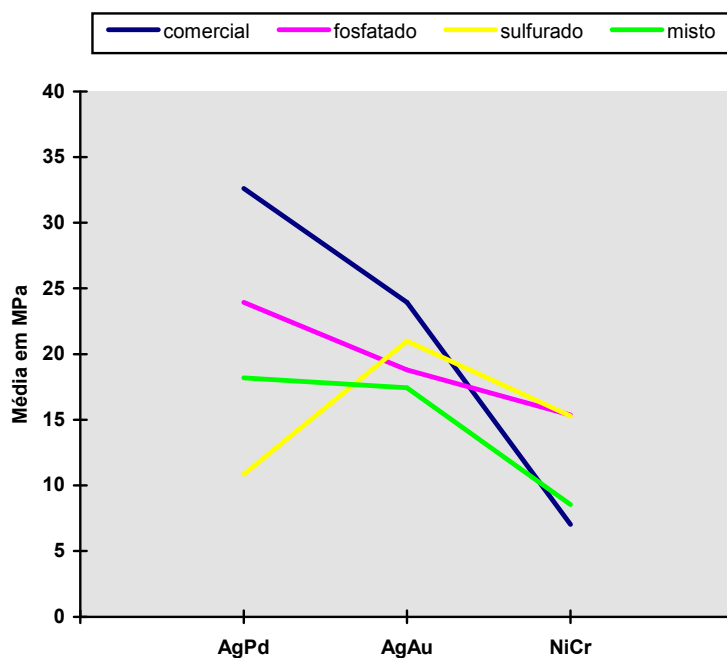


Figura 4 - Gráfico da Interação condicionadores x ligas: comportamento dos condicionadores avaliados em relação aos diferentes substratos metálicos.

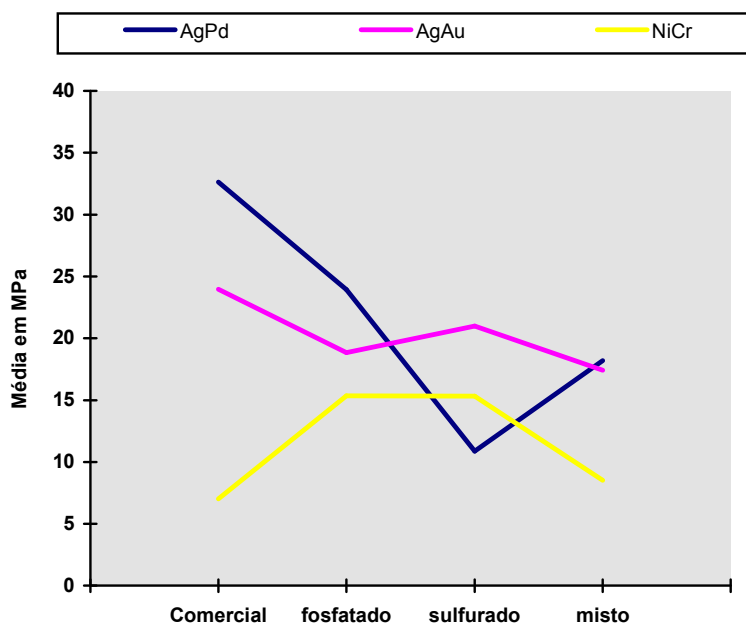


Figura 5 - Gráfico da interação ligas x condicionadores: comportamento do substrato metálico em relação aos diferentes condicionadores avaliados.

Tabela 2 – Médias amostrais em MPa dos ensaios de resistência de união ao microcisalhamento em função das ligas metálicas utilizadas (Tukey 5% = 2,13).

Fator de variação: LIGAS	
AgPd	21.40 ^a
AgAu	20.30 ^a
NiCr	11.56 ^b

Médias seguidas de letras distintas indicam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Tabela 3 – Médias amostrais em MPa dos ensaios de resistência de união ao microcisalhamento em função dos condicionadores utilizados (Tukey 5% = 2,70).

Fator de variação: CONDICIONADORES	
Comercial	21.19 ^a
Fosfatado	19.38 ^a
Sulfurado	15.72 ^b
Misto	14.72 ^b

Médias seguidas de letras distintas indicam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Tabela 4 – Análise de variância dos condicionadores x ligas.

Fonte de variação	Soma de Quadr.	G.L.	Quadr. Médios	Prob. (HO)
Entre colunas	2793 . 5339	2	1396 . 7670	0 . 000 %
Entre linhas	1001 . 0425	3	333 . 6808	0 . 000 %
Interação CxL	3031 . 2854	6	505 . 2142	0 . 000 %
Resíduos	2553 . 6304	132	19 . 3457	
Variação total	9379 . 4922	143		

Tabela 5 – Média ($\pm$ d.p.) em MPa da interação ligas x condicionadores.

	AgPd	AgAu	NiCr
Fosfatado	23.95 $\pm$ 3.38	18.84 $\pm$ 3.47	15.36 $\pm$ 5.29
Sulfurado	10.86 $\pm$ 4.11	21.00 $\pm$ 5.68	15.31 $\pm$ 6.71
Misto	18.19 $\pm$ 4.16	17.41 $\pm$ 4.20	8.53 $\pm$ 3.45
Comercial	32.60 $\pm$ 4.58	23.96 $\pm$ 3.21	7.01 $\pm$ 2.86

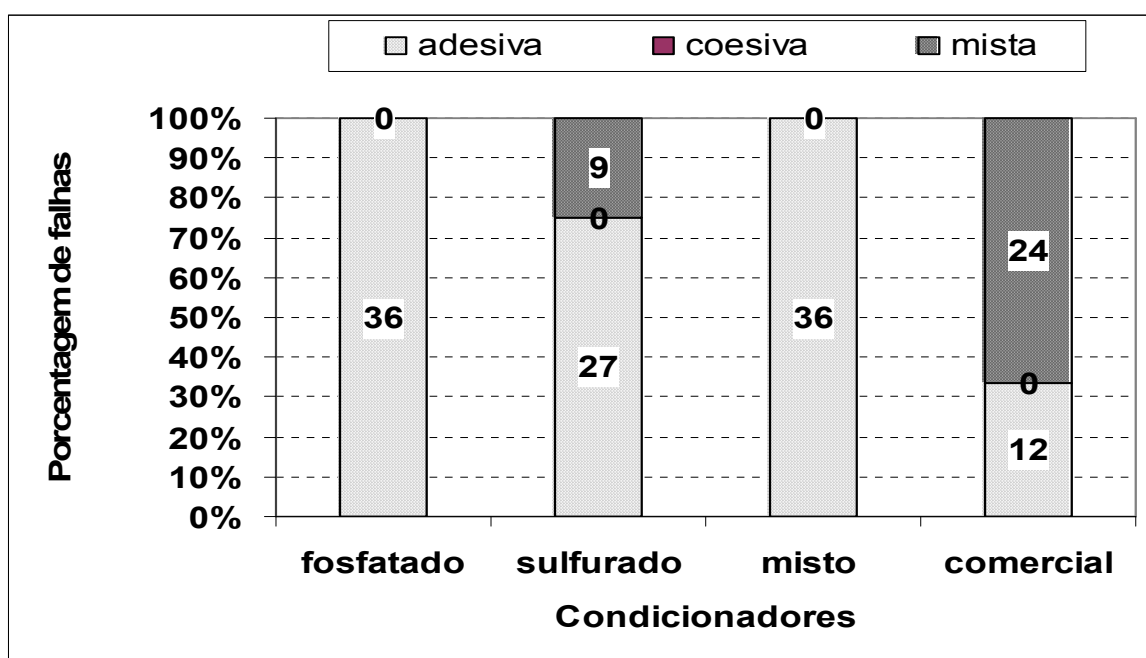


Figura 6 - Gráfico representando a porcentagem de cada modo de fratura para os grupos analisados.

Discussão

Este estudo teve por objetivo analisar o desempenho de condicionadores para superfícies metálicas, observando os resultados de resistência de união de um material comercial com experimentais sintetizados em laboratório. Para isto, ligas de diferentes composições foram selecionadas sendo duas com grande porcentagem de metais nobres e outra com metais não nobres para que os resultados dos testes mecânicos pudessem ser efetivamente comparados.

Sabe-se que a resistência de união em bases metálicas pode ser aumentada pela técnica do condicionamento direto, porém os diferentes tipos de substratos exigem materiais específicos. Em ligas de metais nobres, a ausência de uma camada superficial de óxidos diminui a efetividade de monômeros adesivos (22) e foi devido a isto que monômeros sulfurados como o VBATDT introduzido por Kojima et al (13) são usados como agentes de união entre monômeros metacrilatos e ligas de metais nobres. Desta forma, é através do fenômeno da tautomerização que ocorre a formação de uma adesão primária e uma copolimerização dos grupos vinil do condicionador com o monômero metacrilato do material resinoso quando a superfície de metal nobre é condicionada (18).

E foi com o objetivo de avaliar melhor a interação química entre os condicionadores e os substratos metálicos que a padronização das superfícies foi feita apenas com o polimento das mesmas, sem a utilização de métodos adicionais de retenção. Foram também confeccionados grupos com os três tipos de ligas metálicas onde o tratamento superficial foi apenas o polimento, sem a aplicação de nenhum dos condicionadores. Nestes ocorreram falhas prematuras, ou seja, a resistência de união foi tão pequena que os corpos de prova se desprenderam da superfície durante a sua confecção e, portanto, não foi possível nem mesmo a adaptação do dispositivo a máquina de ensaio universal para que uma média pudesse ser estabelecida para os grupos exclusivamente polidos. Com isto tornou-se visível a efetividade destes materiais, e os testes de resistência de união ao microcisolamento confirmaram esta observação através dos valores alcançados, alguns até acima dos 30 MPa.

O método do microcisolamento foi escolhido para este estudo por possibilitar a avaliação de pequenas áreas e, desta forma, tornar possível a realização de um mapeamento regional dos diferentes substratos. Além disso, permite preparar vários

corpos de prova em uma mesma superfície sem procedimentos de cortes para a obtenção de palitos. (23) Entretanto, foram relatados problemas em validar mensurações feitas com este método devido à falhas coesivas frequentemente observadas durante testes realizados com adesivos capazes de produzir aumento da resistência de união. Alguns autores especulam que a união nestes casos ultrapassou a resistência coesiva do substrato e não mais necessita de melhoramento (24, 25). De acordo com Della Bona e van Noort (26), a real explicação para isto é que a tensão fica muito concentrada no substrato, causando falha prematura antes da interface adesiva. Apesar do padrão de fratura do tipo coesivo não ter sido observado no estudo, estes relatos podem explicar o aparecimento das falhas do tipo mista mesmo que a preparação das superfícies tenha sido feita somente com um polimento e aplicação dos condicionadores.

Em relação aos diferentes tipos de ligas, os resultados foram considerados normais, pois os metais nobres obtiveram as médias amostrais estatisticamente semelhantes e diferentes em relação ao metal não-nobre. Pôde-se observar também, que o maior valor obtido foi com a liga de AgPd condicionada com o material comercial, o que é justificado pelo fato do Alloy Primer conter em sua formulação os monômeros VBATDT e MDP que têm a capacidade de aumentar a resistência de união quando atuam juntos, principalmente pela interação entre o monômero MDP e o elemento prata na composição da liga (21). Este fenômeno ocorrido com o material comercial também pôde ser observado no material experimental fosfatado sobre a liga de prata, pois a média amostral deste grupo foi a maior encontrada em relação aos demais experimentais. Nas comparações de Tukey realizadas com as médias dos materiais condicionadores, o experimental fosfatado foi semelhante ao controle comercial. Os experimentais sulfurado e misto foram semelhantes entre si, mas diferentes dos demais.

Analisando as médias obtidas nos testes mecânicos é possível verificar a relevância da liga metálica no desempenho de cada material, pois o mesmo condicionador apresentou comportamentos completamente distintos apenas com a mudança do tipo de metal. Um exemplo foi o material comercial que atingiu média de 32.60 MPa para liga de prata e de 23.96 MPa para liga de ouro, uma diferença marcante em se tratando de duas ligas nobres. Isto torna clara a dificuldade de sintetizar um material que possa obter resultados que sejam mecanicamente satisfatórios e homogêneos em relação ao substrato em que serão aplicados. Diante

disto, o resultado obtido com o condicionador experimental fosfatado pode ser considerado animador, pois apesar dos valores serem quantitativamente inferiores, não houve diferença significativa entre as ligas nobres.

Conclusões

De acordo com as limitações do presente estudo é possível concluir que:

- Os condicionadores experimentais apresentaram valores satisfatórios de resistência de união ao microcisalhamento nos grupos avaliados.
- Ligas de diferentes composições podem alterar o desempenho dos condicionadores analisados.
- Tornam-se necessários estudos posteriores a respeito da longevidade dos condicionadores experimentais desenvolvidos.

Referências

1. Kumbuloglu, O.; User, A.; Toksavul, S.; Vallittu, P K. Intra-oral adhesive systems for ceramic repairs: a comparison. *Acta Odontol Scand* 2003;61:268-272.
2. Chung, K H.; Hwang, Y C. Bond strengths of porcelain repair systems with various surface treatments. *J Prosthet Dent* 1997;78:267-274.
3. Özcan, M.; Niedermeier, W. Clinical study on the reasons for and location of failures of metal-ceramic restorations and survival of repairs. *Int J Prosthodont* 2002;15:299-302.
4. Rominu, M.; Lakatos, S.; Florit, Z.; Negrut, M. Investigation of microleakage at the interface between a Co-Cr based alloy and four polymeric veneering materials. *J Prosthet Dent* 2002;87:620-624.
5. Denehy, G.; Bouschlicher, M.; Vargas, M. Intraoral repair of cosmetic restorations. *Dent Clin N Amer* 1998;42:719-737.
6. Bertolotti, R L.; Lacy, A M.; Watanabe, L G. Adhesive monomers for porcelain repair. *Inter J Prosthodont* 1989;2:483-488.
7. Echizenya, T. Interfaces between metals and 4-META/MMA-TBBO resin. *Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices* 1992;11:628-632.
8. Matsumura, H.; Yanagida H. Tanoue N. Atsuta M.; Shimoe S. Shear bond strength of resin composite veneering material to gold alloy with varying metal surface preparations. *J Prosthet Dent* 2001;86:315-319.
9. Suzuki M, Fujishima A, Miyazaki T, Hisamitsu H, Kojima K, Kadoma Y. A study on the adsorption structure of an adhesive monomer for precious metals by surface-enhanced Raman Scattering Spectroscopy. *Biomaterials* 1999;20:839-845.

10. Toriyama H, Wakabayashi H, Kato T, Imai M, Kondo Y, Yamashita A, Kawashima M, Tsugaru T, Omura I. Pretreatment of dental alloys using adhesive primer for precious alloys. *J J Dent Mater* 1991;10:739-747.
11. Kojima K. Studies on adhesion of functional monomers with SH group to tooth substrates and dental alloys. *J J Dent Mater* 1986;5:92-105.
12. Kojima K, Kadoma Y. Surface treatment of metal with disulfide monomer – effect of time of treatment and tensile bond strength. *J J Dent Mater* 1993;12:122-123.
13. Kojima K, Kadoma Y, Imai Y. Adhesion to precious metal utilizing triazine dithione derivative monomer. *J J Dent Mater* 1987;6:702-707.
14. Kadoma Y, Kojima K. Adhesive properties of MMA-PMMA/TBBO resin to dental alloys treated with sulfide containing monomer. *J J Dent Mater* 1992;11:940-946.
15. Kadoma Y. Surface treatment of dental precious metal alloys by thiirane monomers having a long alkylene chain. *J J Dent Mater* 1997;16:114-121.
16. Kadoma Y. Chemical structures of adhesion promoting monomers for precious metals and their bond strengths to dental metals. *Dent Mater J* 2003;22:343-358.
17. Kojima K, Kadoma Y, Imai Y. Adhesion to precious metal using new type functional monomer containing sulfur. *J J Dent Mater* 1987;6:112-113.
18. Atsuta M, Matsumura H, Tanaka T. Bonding fixed prosthodontic composite resin and precious metal alloys with the use of a vinyl-thiol primer and an adhesive opaque resin. *J Prosthet Dent* 1992;67:296-300.
19. Matsumura H, Atsuta M. Repair of an eight-unit fixed partial denture with a resin-bonded overcasting: a clinical report. *J Prosthet Dent* 1996;75:594-596.

20. Monya Y, Matsumura H, Atsuta M. A two-stage resin-bonded fixed partial denture seated in conjunction with post-extraction healing of the alveolar socket: a clinical report. *J Prosthet Dent* 1998;80:4-8.
21. Matsumura H, Shimoe S, Nagano K, Atsuta M. Effect of noble metal conditioners on bonding between prosthetic composite material and silver-palladium-copper-gold alloy. *J Prosthet Dent* 1999;81:710-714.
22. Ohno H, Yamane Y, Endo K, Araki Y, Lizuka Y. Adhesion of adhesive resin to dental precious metal alloys. Part I. New precious metal alloys with base metals for resin bonding. *Dent Mater J* 1998;17:275-284.
23. McDonough WG, Antonucci JM, He J, Shimada Y, Chiang MY, Schumacher GE. A microshear test to measure bond strengths of dentin-polymer interface. *Biomaterials* 2002;23:3603-3608.
24. Davidson CL, Abdalla AL, De Gee AJ. An investigation into the quality of dentin bonding systems for accomplishing a durable bond. *J Oral Rehabil* 1993;20:291-300.
25. Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Why do shear bond tests pull out dentin? *J Dent Res* 1997;76:1298-1307.
26. Della Bona A, van Noort R. Shear versus tensile bond strength of resin composite bonded to ceramic. *J Dent Res* 1995;74:1591-1596.

Agradecimentos

À Ângelus Indústria de materiais odontológicos Ltda pelo fornecimento de materiais.

À Esstech Inc por doação de reagentes.

APÊNDICE - Valores originais de resistência de união dos grupos testados (MPa).

CONDICIONADORES	LIGAS		
	NiCr	AgPd	AgAu
Comercial	4,85	33,72	18,14
	4,69	34,75	26,20
	9,02	33,10	19,44
	5,33	25,92	26,84
	5,20	38,18	22,72
	9,13	38,35	20,67
	10,05	27,06	27,56
	1,38	31,95	24,45
	8,67	37,79	25,09
	7,64	33,94	28,12
	11,60	25,21	23,23
	6,59	31,26	25,01
	14,15	28,98	23,95
	19,28	23,19	15,13
Fosfatado	12,60	22,65	18,29
	19,32	25,03	21,31
	14,66	21,94	13,84
	19,12	22,83	16,99
	15,58	16,75	14,03
	21,93	29,64	21,76
	22,98	21,91	20,79
	8,02	25,57	16,93
	8,91	24,78	22,93
	7,82	24,07	20,13
	9,52	7,32	27,55
Sulfurado	22,24	12,34	14,23
	18,80	17,67	13,89
	12,74	8,57	25,10
	8,50	15,93	15,49
	23,26	8,11	18,77
	21,47	13,98	14,77
	8,10	8,91	21,11
	25,74	16,28	20,16
	15,88	7,03	28,81
	9,17	6,82	23,63
	8,32	7,34	28,51
	9,86	16,60	16,92
Misto	11,30	14,51	14,10
	5,02	16,22	15,37
	6,37	12,79	13,76
	8,66	13,19	19,86
	12,89	18,88	14,87
	15,53	15,94	11,15
	6,43	18,13	18,85
	4,31	21,77	21,63
	5,85	22,64	23,10
	6,23	21,10	14,66
	10,02	26,56	24,74