



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO

FACULTAD DE MEDICINA

**ESTUDIO DEL TRATAMIENTO DE SUPERFICIE DE
ZIRCONIA MEDIANTE EL METODO "MELT-ETCHING", Y SU
INFLUENCIA SOBRE LA FUERZA DE ADHESIÓN**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

ESPECIALISTA EN REHABILITACIÓN BUCAL

P R E S E N T A:

L.O. Juan Pablo Sánchez Aranda

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Jesús Eduardo Castro Ruíz

**Presidente: Dr. Jesús Eduardo Castro Ruíz
Secretario: D. en C. Rubén A. Domínguez Pérez
Vocal: C.D.E.O Claudia Verónica Cabeza Cabrera
Suplente: L.O.E.R. Abel Tavares de la Cruz
Suplente: Dra. Sandra Mayen Hernández**



Santiago de Querétaro, Querétaro, Noviembre, 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Medicina
Especialidad en Rehabilitación Bucal

"Estudio del tratamiento de superficie de zirconia mediante el método "melt-etching", y su influencia sobre la fuerza de adhesión"

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Diploma de la
Especialidad en Rehabilitación Bucal

Presenta:

L.O. Juan Pablo Sánchez Aranda

Dirigido por:

Dr. Jesús Eduardo Castro Ruíz

Dr. Jesús Eduardo Castro Ruíz
Presidente

D. en C. Rubén Abraham Domínguez Pérez
Secretario

C.D.E.O. Claudia Verónica Cabeza Cabrera
Vocal

L.O.E.R. Abel Tavares de la Cruz
Suplente

Dra. Sandra Mayen Hernández
Suplente

Mayen Hdez. S. A.

Centro Universitario,
Querétaro, Qro. Noviembre 2021
México

RESUMEN

Introducción: Las cerámicas dentales se clasifican de acuerdo con su composición como predominantemente vítreas y policristalinas. Dentro de las policristalinas se encuentra la zirconia que ha adquirido gran importancia. En odontología se usa principalmente zirconia tetragonal estabilizada con itrio (YTZ-P). El tratamiento convencional de las vítreas involucra el uso de ácido fluorhídrico para favorecer la adhesión, en las policristalinas no afecta porque carece de fase vítrea. Recientemente se reportó la técnica *melt-etch* descrita como una fluorización superficial con compuestos que se elevan a su punto de fusión.

Objetivo: Evaluar la fuerza de adhesión de zirconia (YTZ-P) tratada con la técnica melt-etching con diferentes tiempos de acondicionamiento adherida a dentina.

Material y métodos: Se realizaron un total de 80 especímenes para obtener 8 grupos de 10 muestras ($n=10$), los cuales fueron tratados en su superficie a adherir a dentina por medio de aplicación con difluoruro de potasio hidrogeno (KHF_2) y difluoruro de potasio amonio (NH_4HF_2) elevando su temperatura a su punto de fusión durante 7, 10 y 12 minutos, arenado y grabado con ácido fluorhídrico (HF), se adhirieron a dentina y se sometieron a pruebas de fuerza de adhesión al cizallamiento.

Análisis estadístico: Se realizó análisis descriptivo para obtener medias y desviación estándar de cada grupo. Evaluación de diferencias de fuerza de adhesión con análisis de varianza ANOVA de una vía.

Resultados: No hubo diferencia estadísticamente significativa entre grupos tratados con KHF_2 y NH_4HF_2 durante diferentes tiempos, ni en relación con el grupo arenado, pero sí de todos los grupos vs HF.

Conclusiones: El tratamiento superficial con KHF_2 durante 7 y 12 minutos no generó mayor fuerza de adhesión comparado con el mismo por 10 minutos estadísticamente. El tratamiento superficial con NH_4HF_2 durante 7 y 12 minutos no generó mayor fuerza de adhesión comparado con el mismo por 10 minutos estadísticamente.

Palabras clave: Acondicionamiento, Adhesión, Difluoruros de Baja Fusión, Fuerza de adhesión al Cizallamiento, Zirconia.

SUMMARY

Introduction: Dental ceramics are classified according to their composition as predominantly vitreous and polycrystalline. Among the polycrystallines is zirconia that has acquired great importance. Yttrium stabilized tetragonal zirconia (YTZ-P) is mainly used in dentistry. The conventional treatment of vitreous involves the use of hydrofluoric acid to promote adhesion, in polycrystalline it does not affect because it lacks a vitreous phase. Recently, the *melt-etch* technique described as a superficial fluoridation with compounds that are rise to their melting point was reported

Objective: to evaluate the adhesion strength of zirconia (YTZ-P) treated with the *melt-etching* technique with different conditioning times adhered to dentin.

Material and methods: A total of 80 specimens were made to obtain 8 groups of 10 samples ($n = 10$), which were treated on their surface to adhere to dentin by means of application with potassium hydrogen difluoride (KHF_2) and difluoride of potassium ammonium (NH_4HF_2) by raising its temperature to its melting point for 7, 10 and 12 minutes, sandblasted and etched with hydrofluoric acid (HF), adhered to dentin and subjected to shear bond strength tests.

Statistical analysis: Descriptive analysis was carried out to obtain means and standard deviation of each group. Evaluation of adhesion strength differences with one-way ANOVA analysis of variance.

Results: There was no statistically significant difference between groups treated with KHF_2 and NH_4HF_2 during different times, neither in relation to the sandblasted group, but there was of all the groups vs HF.

Conclusions: The surface treatment with KHF_2 for 7 and 12 minutes did not generate greater adhesion strength compared to the same for 10 minutes statistically. The surface treatment with NH_4HF_2 for 7 and 12 minutes did not generate greater adhesion strength compared to the same for 10 minutes statistically.

Key words: Conditioning, Adhesion, Low Melting Fluorides, Shear Bond Strength, Zirconia

DEDICATORIAS

A mi familia

A mis padres

A mis hermanos.

A mis abuelos

A mis profesores

A mis pacientes

A mis amigos

A mis compañeros de clase

Dirección General de Bibliotecas UAQ

AGRADECIMINETOS

A mis padres Mauricio y Pili

Por el apoyo incondicional a lo largo de toda mi vida.

A mis hermanos Mauricio y Dana Sofia

Por el amor fraternal del día a día.

A la Universidad Autónoma de Querétaro

Por darme la gran oportunidad de formarme como especialista.

Al Dr. Jesús Eduardo Castro Ruíz

Por guiarme y darme su confianza para realizar este gran proyecto en mi vida profesional.

A la Dra. Sandra Mayen Hernández

Por su entrega en este proyecto de investigación y enseñanzas.

Al Dr. Rubén Abraham Domínguez Pérez

Por su apoyo como docente.

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

Trabajo realizado con el apoyo de Proyectos Especiales de Rectoría (FOPER) 2020

Folio FOPER -FME -1568

Dirección General de Bibliotecas UAQ

INDICE

Contenido	Página
Resumen	i
Summary	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Índice	vi
Índice de cuadros	vii
Abreviaturas y siglas	vii
I. Introducción	1
II. Antecedentes	6
III. Fundamentación teórica	16
IV. Hipótesis	22
V. Objetivos	23
V.1 General	23
V.2 Específicos	23
VI. Material y métodos	24
VI.1 Tipo de investigación	24
VI.2 Población o unidad de análisis	24
VI.3 Muestra y tipo de muestra	24
VI. Técnicas e instrumentos	26
VI. Procedimientos	27
VII. Resultados	33
VIII. Discusión	36
IX. Conclusiones	42
XI. Bibliografía	43

Índice de figuras

		Página
1	Figura 1	5
2	Figura 2	8
3	Figura 3	9
4	Figura 4	13
5	Figura 5	19
6	Figura 6	30
7	Figura 7	32
8	Figura 8	34
9	Figura 9	35

Índice de tablas

Tabla		Página
1	Distribución de los diferentes tratamientos de acondicionamiento de superficie en los grupos experimentales	24
2	Media y desviación estándar de fuerza de adhesión por grupos	33

Abreviaturas y siglas

FSZ: Zirconia completamente estabilizada

GPa: Gigapascales

KHF₂: Difluoruro de potasio hidrógeno

Mg: miligramos

ml: mililitros

mm: Milímetros

MPa: Megapascales

N: Newtons

NH₄HF₂: Difluoruro de amonio hidrógeno

O: Oxígeno

OH: Hidroxilo

P: Fosfato

PSZ: Zirconia estabilizada parcialmente

STL: estereolitografía

Transformación t-m: Transformación tetragonal a monoclinica

TZP: Zirconia tetragonal policristalina

YTZ-P: Zirconia tetragonal estabilizada parcialmente con ítrio

Zr: Zirconia

10 MDP: 10 metacryloyloxy decil dihidrógeno fosfato

Dirección General de Bibliotecas UAQ

INTRODUCCIÓN

A principios de 1700 muchos gobernantes europeos comenzaron a importar grandes cantidades de porcelana desde China y Japón. Se tiene estimado que los indios del este descargaban aproximadamente 146,748 piezas diarias en los puertos europeos a medida que el mercado crecía. Los europeos se esforzaron por determinar la fórmula de la porcelana sin mucho éxito durante 200 años, por lo que este acontecimiento se considera en gran medida, responsable del crecimiento de la química analítica moderna. En este periodo se incrementó la investigación en Francia y Alemania, con el esfuerzo de Count Walther Von Tschirnhaus por utilizar recursos minerales sometidos a altas temperaturas de más de 1436°C, sentando así los principios para la creación de las cerámicas vítreas (Plumb, 1971).

En la misma época Johann Friedrich Böttger basado en las investigaciones de Count Walther Von Tschirnhaus introdujo el vidrio feldespático que más adelante se volvería el componente principal para las fórmulas de la porcelana estética para la odontología, pues el feldespato produce un vidrio con alto contenido de sílice y cristales en forma de aguja (Kingery, 1986).

En 1770 un boticario, Alexis Duchateau, cansado de sus prótesis dentales malolientes solicitó ayuda al dentista de Paris Nicholas Dubois de Chémant para trabajar juntos en un diseño de prótesis con cerámica horneada. Así en, 1774 lograron fabricar una prótesis total de cerámica para Duchateau en una fábrica llamada "Guehard Porcelain Factory". Posteriormente, De Chémant huyó de la Revolución Francesa hacia Inglaterra, donde colaboró con Josiah Wedgwood para mejorar la translucidez con una formulación rica en feldespato (Ring, 1985).

A finales de los años 1800 se introdujeron las coronas unitarias de porcelana "*jackel*" ya que la cerámica había sido considerada un material prometedor para restaurar debido a sus ventajas protésicas notorias como la apariencia estética, estabilidad cromática, biocompatibilidad, poca retención de

placa dentobacteriana, alta dureza, resistencia al desgaste, baja conductividad térmica. Sin embargo, clínicamente tenían un límite de resistencia innegable que mermaba el uso rutinario de la cerámica, principalmente asociado a fragilidad, poca fuerza tensil, resistencia a la fractura, facilidad de propagación de fracturas, ajuste marginal pobre y dificultad para reparar. A principios de los años 1960 se desarrollaron las coronas de porcelana fusionada a metal, las cuales han representado el “gold standard” durante años en la odontología protésica gracias a sus buenas propiedades mecánicas y resultados estéticos satisfactorios, así como su aceptable calidad en ajuste marginal y adaptación interna. Además, por sus resultados clínicos positivos validados con evidencia científica a largo plazo y pocas reacciones adversas ante aleaciones metálicas se volvieron populares al paso del tiempo. Sin embargo, su proceso de fabricación involucra muchas variables y un número considerable de pasos y ciclos de cocción, que hacen que la calidad final de las restauraciones dependa altamente de la técnica. Finalmente, es importante destacar que la estructura metálica y la capa de porcelana necesaria para enmascarar el color gris del metal resulta en limitaciones estéticas debido a la ausencia de translucidez, pues estas restauraciones solo pueden absorber o reflejar la luz, mientras que los tejidos dentales muestran un alto grado de translucidez. A partir de los años 1980 aumentó la cantidad de pacientes que buscaban restauraciones altamente estéticas y de apariencia natural, lo que llevó de nuevo al desarrollo de materiales completamente cerámicos, que con el paso de los años habían sido mejorados dramáticamente para proveer una longevidad adecuada y problemas técnicos menores (Zarone, et al. 2011).

Actualmente las restauraciones que han sido más utilizadas para prótesis fijas son las coronas completas. Este tipo de restauraciones se mantienen en la boca por mayor tiempo cuando se respetan los principios de retención y resistencia descritos por Shillinburg. Estos principios se basan principalmente en un análisis mecánico donde para lograr la integración de la restauración al diente se utilizaban cementos convencionales (Shillinburg, 1987).

La odontología actual ha resultado en el desarrollo y mejoras significativas de materiales cerámicos estéticos, pero también el desempeño clínico depende ampliamente en los agentes de unión entre diente y restauración. Anteriormente se utilizaban cementos para lograr la retención física y mecánica de las restauraciones, como el fosfato de zinc y el ionómero de vidrio. Ahora se prefiere medios adhesivos y químicos para obtener características deseadas como propiedades ópticas similares a los dientes, propiedades mecánicas mejoradas para fortalecer la restauración final y la capacidad de éstos de unirse a múltiples sustratos. Los primeros cementos a base de resina requerían el uso de adhesivos dentales para promover la unión a esmalte y dentina, estos contienen monómeros con características hidrofóbicas e hidrofílicas, también llamados metacrilatos (Manso.,2017).

Buonocore (1954) publicó estudios acerca de la modificación de la superficie del esmalte dental por medio del acondicionamiento con una solución de ácido ortofosfórico al 85% para incrementar la adhesión, generando superficies más susceptibles a los metacrilatos física y químicamente. Desde ese entonces, ya suponía que logrando una adhesión del material restaurador con la superficie del esmalte eliminaría la necesidad de dar retención y resistencia al preparar una cavidad y se podría realizar un sellado efectivo, a este proceso también se le conoce como grabado ácido (Buonocore, 1955).

Sin embargo, el concepto de Buonocore no tuvo gran impacto en su época debido a las resinas altamente hidrofóbicas y la gran contracción por polimerización que tenían los materiales entonces (Swift, 1995).

Años más adelante se introdujo el concepto de “capa híbrida” explicando la penetración de los monómeros funcionales, presentes en los materiales de restauración directa, dentro de los túbulos dentinarios previamente tratados con ácido ortofosfórico formando una nueva estructura compuesta de una matriz de resina reforzada con fibras colágena (Nakabayashi et al, 1982).

Las investigaciones antes mencionadas y sus observaciones dieron pie a lo que hoy conocemos como odontología adhesiva. Hoy en día la odontología adhesiva es la base de una serie de materiales desarrollados para restaurar dientes de manera directa en el consultorio odontológico con resinas compuestas, y para cementar restauraciones indirectas de cerámica, las cuales se adhieren a la estructura dental por medio de cementos a base de resina (Helvey, 2014).

Actualmente existe una amplia gama de materiales cerámicos de los cuales se distingue por su composición principalmente dos tipos de cerámicas, las cerámicas vítreas y las policristalinas. Las primeras son tratadas tradicionalmente con ácido fluorhídrico, el cual modifica la superficie interna atacando la fase vítrea de la cerámica creando micro rugosidades y predisposición química a los metacrilatos (Mokhtarpour, 2017).

Las cerámicas policristalinas no tienen componentes vítreos lo que se traduce en dificultad para grabar con ácido fluorhídrico, requiriendo tiempos largos o aumento de temperatura y fuerzas de adhesión pobres (Kim, 2020).

A lo largo de los últimos años se han estudiado diferentes formas de acondicionar y tratar las cerámicas policristalinas para logran adhesión a los metacrilatos o cementos a base de resina, sin embargo, no se ha identificado un protocolo de cementación adhesiva estandarizado (Scaminaci, 2019).

Recientemente las investigaciones se han enfocado en la funcionalización de las superficies, la cual se ha logrado utilizando cementos de resina, adhesivos e imprimadores (primers) con fosfato. La unión química entre la superficie de la zirconia y los monómeros fosfatos se ha reportado como una reacción con los grupos OH superficiales en la cerámica. No obstante, la zirconia tiene poca concentración de grupos OH en su superficie, aproximadamente 5.4%, lo cual es insuficiente para formar unión química (Lohbauer, 2008).

Se han reportado técnicas de fluorinación que mejoran a humectabilidad superficial y la unión química de la zirconia, estas técnicas consisten en la adición

de fluoruro al óxido de zirconia, para formar una superficie oxyfluorada, que a su vez es susceptible a la hidroxilación. Cuando la superficie contiene grupos OH puede reaccionar con los grupos ésteres fosfato contenidos en los adhesivos y demás productos, formando enlaces hidrógeno como se puede observar en la Figura 1 (Piascik, 2012).

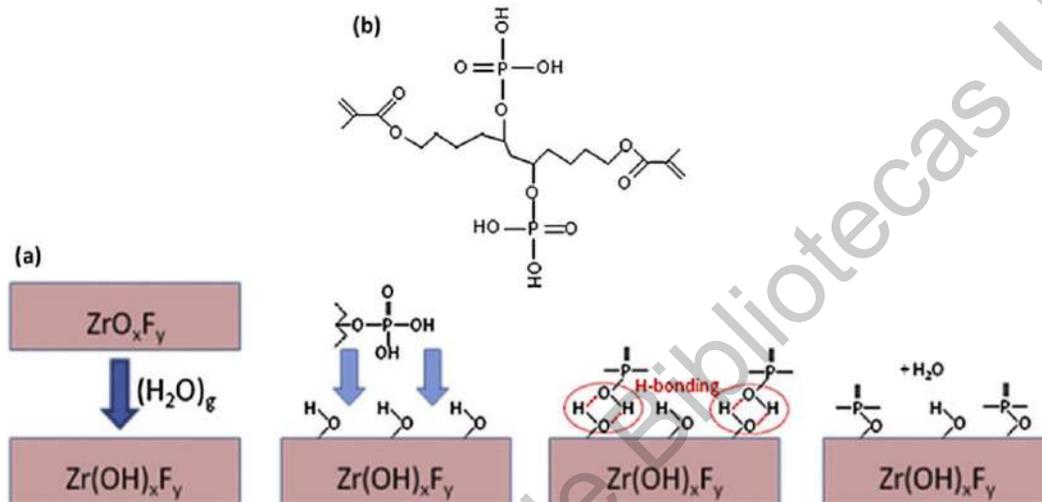


Figura 1. a) Ilustración que propone la unión química a una superficie de zirconia modificada con fluoruro: la estructura (hidr)oxifluorada reacciona químicamente con los grupos éster de los monómeros. b) Monómero fosfato (Piascik, 2012).

Recientemente se publicó una nueva técnica para el tratamiento superficial de la zirconia, la cual es una cerámica policristalina. Esta técnica ha sido nombrada “melt-etch” debido a que incluye la aplicación de fluoruros de baja fusión que se llevan a temperaturas moderadas y se “derriten” para fusionarse con la finalidad de originar una interacción con la superficie de óxido de zirconia. Se ha comprobado que esta técnica ofrece resultados similares al tratamiento de las cerámicas vítreas, puesto que se ha observado que modifican la superficie química y físicamente (Ruyter, 2017).

I. ANTECEDENTES

Clasificación de cerámicas

Actualmente, la selección de los materiales restauradores indirectos está influenciada por factores estéticos, composición, capacidad para ser grabados o acondicionados, métodos de procesado, temperaturas de cocción, microestructura, translucidez, resistencia a la fractura y desgaste antagonista (Helvey, 2014). Por esto clasificar las cerámicas es una herramienta de gran utilidad que tiene como finalidad homogeneizar criterios y entre profesionales de la salud bucal y técnicos dentales. De manera paralela, tiene propósitos educativos para permitir la comprensión de la plétora de opciones disponibles en esta gama de materiales (Gracis et al, 2016).

Como punto de partida hay dos conceptos muy útiles para organizar la comprensión de las cerámicas descritos por Kelly y Benetti (2011). El primer concepto es que existen tres tipos principales de cerámicas (1) predominantemente vítreas, (2) vítreas con relleno de partículas y (3) cerámicas policristalinas (ver Figura 2) (Kelly y Benetti, 2011).

El segundo concepto es que una cerámica puede ser considerada como un compuesto formado por dos entidades distintas, (1) fase vítrea y (2) fase cristalina. Como ejemplo de la aplicación de estos conceptos se incluyen dos declaraciones:

1. Las cerámicas dentales altamente estéticas son predominantemente vítreas y las cerámicas altamente resistentes son generalmente cristalinas.
2. Históricamente el desarrollo de las cerámicas más resistentes consiste en el incremento del contenido cristalino a completamente policristalino.

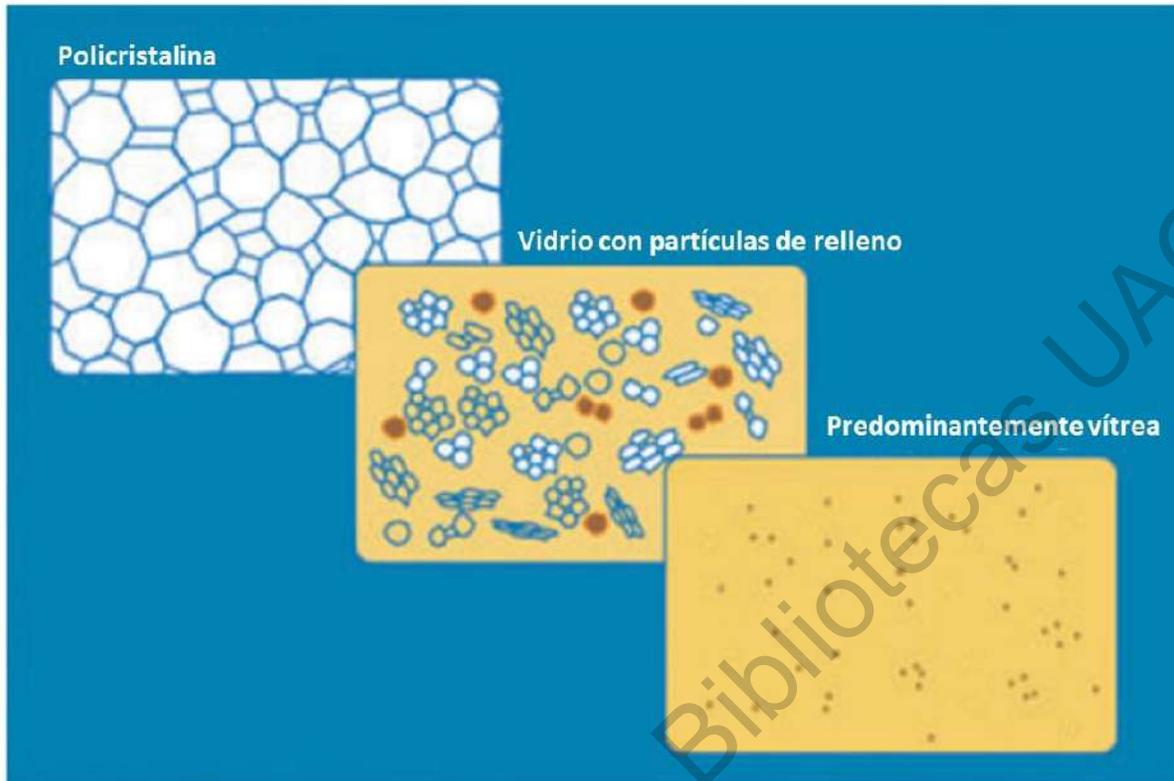


Figura 2. Tres tipos de cerámica básicas según su microestructura (Kelly and Benetti, 2011)

Con la llegada de nuevos materiales cerámicos con distintas variaciones en su composición y su aplicación, como los polímeros infiltrados con cerámica, la clasificación de cerámicas de Kelly y Bennetti ha quedado obsoleta por la falta de claridad al tratar de cuantificar la cantidad de fase vítrea de una cerámica para poder clasificarla. Aunado a esto, dentro de las cerámicas policristalinas se han desarrollado formulaciones con mejor translucidez y resistencia, lo que les confiere ser empleadas para la confección de coronas completas (Kim et al., 2013).

Actualmente existen materiales a base de una matriz de resina con relleno cerámico también conocidos como polímeros infiltrados con cerámica, como Vita Enamic®, los cuales se han desarrollado como alternativas de tratamientos estéticos. La Asociación Dental Americana las ha codificado como cerámicas ya

que muestran propiedades parecidas (“CDT: Code on Dental Procedures and Nomenclature. H,” 1989).

Con base en lo mencionado previamente, en 2016 Stefano Garcis propone una nueva clasificación dividida en tres familias como se observa en la Figura 3:



Figura 3: Nueva clasificación de las cerámicas (Garcis et al, 2016).

Cerámicas policristalinas

La principal configuración de este tipo de cerámicas es una estructura cristalina de grano fino que confiere fuerza y resistencia a la fractura y tiende a tener una traslucidez limitada, la ausencia de fase vítrea se traduce en dificultad para grabar con ácido fluorhídrico, requiriendo tiempos largos o aumento de temperatura.

- 1. Alúmina:** Consiste en un material con una alta pureza de óxido de alúmina (99.5%). Fue un introducido por NobelBiocare® a mediados de los 90's, presentando alta dureza 17 a 20 GPa, módulo de elasticidad de 300 GPa. Luego se introdujeron los materiales con propiedades mecánicas mejoradas como la zirconia estabilizada, esto llevó al desuso de la alúmina.

2. Zirconia estabilizada: La zirconia pura se puede encontrar en tres formas alotrópicas, monoclinica que es estable hasta 1170°C y se transforma a tetragonal y después a cúbica superando los 2370 °C llegando a su punto de fusión a 2680°C (Xin, 2019). La transformación de tetragonal a monoclinica se acompaña de una deformación y un incremento de volumen del 4%, este incremento de volumen puede cerrar grietas incrementando la resistencia a la fractura del material.

Para reforzar la zirconia con la transformación alotrópica se requiere estabilizar a temperatura ambiente con la adición de óxidos tales como itrio, magnesio, calcio y cerio. Estos elementos pueden estabilizar parcial o completamente (Picconi, 1999).

Se ha propuesto una clasificación de la zirconia de acuerdo con la estabilización de su microestructura.

2.1 Zirconia completamente estabilizada (FSZ): Se encuentra en su forma cúbica y contiene más de 8% mol de óxido de itrio.

2.2 Zirconia estabilizada parcialmente (PSZ): Formada por nanopartículas tetragonales o monoclinicas en una matriz cúbica

2.3 Zirconia tetragonal policristalina (TZP): material monolítico conformado por zirconia tetragonal estabilizado con itrio o con cerio.

Las zirconias utilizadas en odontología son tetragonales policristalinas parcialmente estabilizadas con itria (Y-TZP) ya que esta estructura es la que tiene más fuerza y resistencia a la fractura después del maquinado y sinterizado (Garcis, 2016).

La zirconia estabilizada con itrio ofrece una variedad de aplicaciones, pues posee propiedades mecánicas favorables en comparación con otras cerámicas de

alta resistencia con fuerzas flexurales de 900 a 1200 MPa, resistencia a la fractura de más de 2000 N y dureza de 9 a 10 GPa que es casi el doble de las cerámicas reforzadas con alúmina y casi tres veces el valor demostrado por el disilicato de litio (Yenisey et al, 2016).

Esta cerámica ha sido usada históricamente como subestructura, pero hoy en día puede ser utilizada como restauración monolítica, puede ser monocromática y si es necesario se pigmenta por infiltración. También puede ser policromática en bloques y discos de CAD/CAM hechos para imitar la variación de color de dentina y esmalte, por ejemplo, Katana Zirconia ML, Kuraray.

Zirconia reforzada con alúmina o alúmina reforzada con zirconia: En 1976 Claussen describió por primera vez la adición de zirconia no estabilizada a la alúmina para incrementar su resistencia a la fractura. El porcentaje de alúmina o zirconia en el compuesto puede ser a medida y se puede alterar de acuerdo con la manipulación del fabricante. La última tecnología está asociada con los métodos de aplicar nanopartículas de zirconia a la alúmina antes del sinterizado. Las ventajas sobre la Y-TZP son la resistencia ante la degradación a bajas temperaturas, mayor fuerza y resistencia a la fractura y el doble de resistencia a la fatiga cíclica (Abi y Emrullahoglu, 2013).

Transformación alotrópica y fenómeno de envejecimiento

Durante la cocción el óxido de zirconia se transforma de un estado cristalino a otro. A una temperatura ambiente la zirconia tiene una estructura monoclinica, y en la cocción cambia a una estructura tetragonal. En 1980, los ingenieros aprendieron a estabilizar la forma tetragonal a temperatura ambiente agregando pequeñas cantidades de calcio y posteriormente itria (Kelly, 2008).

El proceso de arenado para aumentar la rugosidad de la superficie crea fracturas y extracción de granos, así como induce la “transformación tetragonal a monoclinica (t - m)”, que a su vez reduce la fuerza de la cerámica. Esto junto con la expansión volumétrica induce concentraciones de estrés. Por lo tanto, las partículas de alúmina en el arenado y los defectos de superficie pueden degradar el desempeño clínico a largo plazo. A este fenómeno también se le conoce como envejecimiento (Aboushelib, 2016).

Se asume que el impacto de alta energía de las partículas de óxido de aluminio sobre la superficie de la Y-TZP transforma a zirconia cúbica, elevando la temperatura local a más de 2,370 °C. La cantidad de energía liberada depende de la masa y la velocidad de las partículas y se ha calculado que da temperaturas de varios miles de grados Kelvin en los puntos de impacto (Ruyter, 2017).

Tratamientos superficiales de la zirconia

Desafortunadamente a diferencia de las cerámicas vítreas la zirconia no es susceptible al grabado lo que ha dificultado realizar procedimientos adhesivos los cuales son necesarios estandarizar como protocolos de cementación para mejorar las características mecánicas del complejo diente – prótesis. En los últimos años se han estudiado muchas técnicas de adhesión, sin embargo, no se ha identificado un protocolo de cementación adhesiva estandarizado para la zirconia (Scaminasi, 2019).

Los tratamientos para zirconia pueden dividirse en dos grandes grupos siendo el primero técnicas micromecánicas de adhesión y por otro lado técnicas químicas de adhesión como se muestra en la Figura 4.

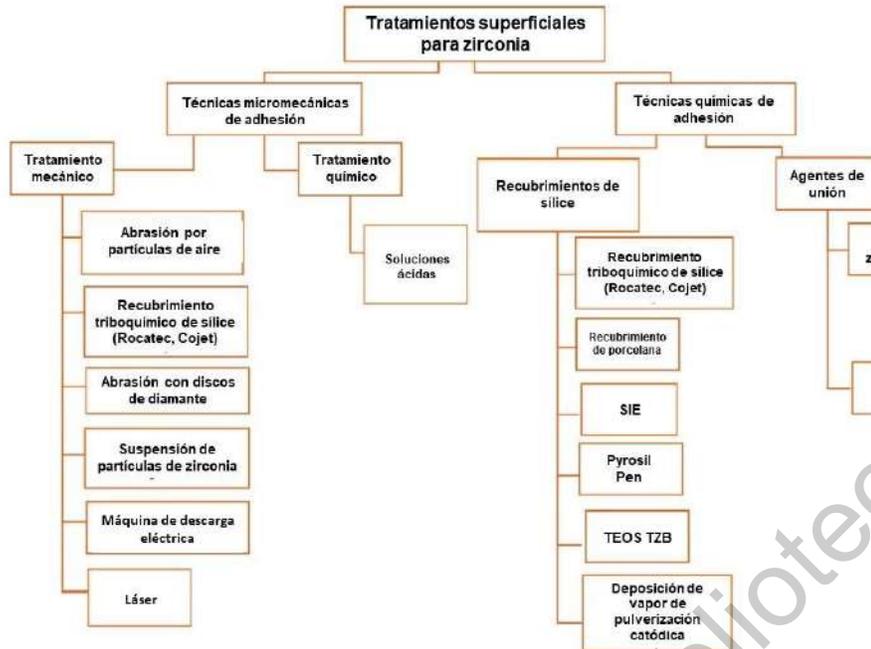


Figura 4. Tratamientos de superficie de zirconia (Scaminaci, 2019).

Grabado con ácido fluorhídrico

El ácido fluorhídrico es utilizado para el grabado de las cerámicas vítreas previo a su cementación para lograr una buena adhesión, este reacciona y remueve la matriz vítrea contenida por la sílice, creando rugosidad superficial que permite mejor penetración de los cementos de resina, sin embargo, la zirconia tiene una estructura policristalina resistente a los ácidos (Kim, 2020).

En un estudio se investigó el efecto del ácido fluorhídrico a concentraciones de 9.5% y 48% sobre la superficie de zirconia. Se encontró que los niveles de concentración, tiempos de inmersión y temperatura del HF afecta la velocidad de reacción creando cambios micromorfológicos. Se pueden observar irregularidades en la superficie de la zirconia que aumentan con mayor tiempo de exposición a ácido fluorhídrico y mayor concentración, desde un minuto hasta 24 horas con concentraciones de 9.5% y 48%. El HF puede grabar la superficie de la zirconia por corrosión de los granos. Las imágenes revelan que el tamaño del grano disminuyó resultando en un incremento del espacio entre granos de zirconia

desalojados produciendo porosidades en la superficie. Se concluyó que se puede grabar la zirconia utilizando protocolos de HF al 9.5% a 80°C por 1 minuto o a 25°C por una hora (Sriamporn, 2014).

Actualmente se siguen realizando estudios acerca del tratamiento superficial de la zirconia con HF y se sabe que si es posible grabarla siempre y cuando se utilice el compuesto en las condiciones adecuadas. Al aumentar la temperatura a su punto de fusión, la cual va de 70 a 80 °C, el compuesto se vuelve más reactivo y ataca los cristales en sus átomos periféricos. La influencia de este tratamiento sobre la fuerza de adhesión es positiva cuando se utilizan concentraciones del 20 al 40% a temperatura ambiente y a 70 - 80°C durante 10 minutos, mostrando valores de fuerza de adhesión desde 17 – 20 MPa.

Además, se ha demostrado que si bien este tratamiento si induce la transformación tetragonal a monoclinica lo hace en menor cantidad que la abrasión por partículas transportadas por aire o arenado. No obstante, a pesar del bajo punto de fusión del ácido fluorhídrico este puede evaporarse rápidamente y ser muy dañino para el cuerpo humano, así como el peligro que representa manipular concentraciones elevadas de ácido, por lo tanto, no vale la pena el riesgo según los resultados obtenidos (Kim, 2020).

En un estudio se concluyó que el tratamiento con ácido fluorhídrico incremento la transformación estructural de tetragonal a monoclinica (transformación t-m) conocido como envejecimiento en la superficie y se redujo la fuerza flexural de la zirconia (Flamant, 2016).

Abrasión por partículas transportadas por aire o arenado

También conocido como arenado este método consiste en dar rugosidad a la superficie del material por medio del impacto a altas velocidades de partículas

de óxido de alúmina Al_2O_3 con tamaños que van desde 50 a 250 μm (Xie et al., 2016). Es uno de los métodos o tratamiento de superficie más popular ya que mejora la retención micromecánica del agente de adhesión. Sin embargo, también sirve para limpiar la superficie, remover impurezas, modificar la energía superficial y la humectabilidad (Hallmann et al, 2012).

La dureza de la zirconia está relacionada a su tolerancia al daño a través de su proceso de transformación de fases (tetragonal-monoclínica), que está acompañada de una expansión de volumen de 3-4%, induciendo un estrés compresivo que cierra las líneas de fractura y evita su propagación también conocido como endurecimiento de la transformación. Los protocolos de abrasión sobre la zirconia han mostrado la inducción de tensiones compresivas de estrés residual, de este modo inicialmente incrementa la fuerza flexural del material (Ruyter,2017).

Sin embargo, los tratamientos de superficie que generan estrés también han mostrado una alteración de la estabilidad estructural del material, incrementando la susceptibilidad a la degradación a largo plazo, promoviendo fracturas y dañando la zona cercana a la superficie (Aurélio et al, 2016).

Por otra parte, se propone un concepto aplicable para realizar el acondicionamiento y adhesión de la zirconia conocido como "Concepto APC", este consiste en abrasión por partículas de aire, seguido de la utilización de un primer especial para zirconia y un cemento a base de resina de polimerización dual o auto. En su publicación se reconoce que se han buscado diferentes formas para lograr adhesión en cerámicas policristalinas y respalda su concepto con dos décadas de investigación previas. Asimismo, distingue el fenómeno de transformación tetragonal a monoclínica o envejecimiento argumentando que siempre y cuando se utilice un tamaño de partícula pequeño (50 a 60 μm) se proporciona un efecto de refuerzo también conocido como endurecimiento de la transformación (Blatz, 2016).

Adhesión a dentina

La adhesión a dentina está dada por la penetración de los monómeros funcionales, presentes en los materiales adhesivos, dentro de los túbulos dentinarios formando una estructura compuesta de una matriz de resina reforzada con fibras colágena de la dentina, este concepto es conocido como “capa híbrida” descrito por Nakabayashi en 1982. Este concepto explica la unión física y química de los materiales hacia la dentina.

Se realizó un estudio en 2019 acerca de la fuerza de adhesión de zirconia monolítica a dentina, donde se argumenta que existen múltiples estudios donde se mide la fuerza de adhesión de la zirconia a los metacrilatos de los cementos, pero no se agrega la variable de la dentina, además, hoy en día se cuenta con protocolos de acondicionamiento de la dentina que se ha demostrado que aumentan los valores de adhesión como el sellado dentinario inmediato. De igual manera, existen en el mercado múltiples cementos y marcas comerciales que varían en cuanto a sus componentes. En los resultados de este estudio se concluyó que tanto el tipo de cemento, el tratamiento superficial de la zirconia y el método de acondicionamiento de la dentina afecta significativamente la fuerza de adhesión de la zirconia monolítica a la dentina (Rigos, 2019).

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Ruyter et al. (2017) publicaron un estudio donde se propuso grabar la zirconia con fluoruros de baja fusión relativa, bajo la premisa de la disolución del óxido de zirconio (ZrO_2) en hidróxido de potasio fundido (KOH) con la formación de fluorozirconatos y la afinidad del fluoruro por la zirconia (Zr^{4+}). Específicamente los agentes utilizados fueron difluoruro de potasio hidrógeno (KHF_2) y difluoruro de amonio hidrógeno (NH_4HF_2), logrando de esta manera un tratamiento de superficie para favorecer la interacción química.

El procedimiento consiste en colocar los compuestos de fluoruro sobre la superficie de zirconia, esta puede ser en forma de polvo (previamente molidos en un mortero de ágata) o pasta (la cual se obtiene únicamente mezclando el polvo molido con agua destilada) con la finalidad de lograr la aplicación del componente en superficies curvas, posteriormente se colocan las restauraciones de zirconia en un horno y se eleva la temperatura sobrepasando el punto de fusión de cada compuesto. El punto de fusión del difluoruro de potasio hidrógeno (KHF_2) es de $239^{\circ}C$ y de $125^{\circ}C$ para el difluoruro de amonio hidrógeno (NH_4HF_2), para ambos componentes se eleva la temperatura a $280^{\circ}C$ y a $170^{\circ}C$ respectivamente durante 10 minutos. Por último, las restauraciones se limpian con vapor, se enjuagan en ultrasonido 15 minutos y se secan con aire (Ruyter et al. 2017). A partir de este principio de elevar la temperatura más allá de su punto de fusión es donde nace el nombre del procedimiento, también llamado en inglés “melt etching procedure”.

Un aspecto muy importante y que no debe quedar sin aclarar, es la importancia de la limpieza con vapor de las restauraciones después de realizar el grabado con difluoruros, la cual tiene la finalidad de remover óxidos, barrillo y precipitados. De esta manera la superficie de la zirconia que en un principio está “fluorizada” se hidroliza al realizar la limpieza formando grupos hidroxilo. Estos grupos hidroxilo pueden reaccionar con los grupos hidroxilo de los silanos (3-metracriloyloxypropiltrimetoxisilano). Esta reacción crea uniones de hidrógeno, que

con el tiempo se convierten en enlaces covalentes de oxígeno entre el sílice del organopolisiloxano y los átomos de zirconia (Haller, 2013; Lohbauer et al., 2008).

El componente de micro retención también está presente al utilizar esta técnica, en el estudio de Ruyter se evaluó la superficie con microscopía electrónica de barrido y se observó una superficie rugosa con agregados homogéneos de 0.3 μm como tamaño promedio logrando morfología similar a la que se obtiene en las cerámicas policristalinas grabadas con ácido fluorhídrico (Ruyter et al. 2017, Sriamporn et al., 2014).

Se sabe que la zirconia sufre de transformaciones alotrópicas en su estructura las cuales se dan como respuesta a estímulos de temperatura. Se ha observado que al utilizar este método, la transformación de tetragonal a monocíclica es limitada, y se da en menor cantidad comparada con el arenado (Ruyter et al., 2017).

Se han realizado más estudios acerca de la técnica de fluoruros de baja fusión melt etch, recientemente Kvam (2019) puso a prueba la técnica de fluoruros de baja fusión y la comparó con arenado, cementando coronas de zirconia en pilares de cromo – cobalto y posteriormente realizando pruebas de fuerza tensil de adhesión, concluyendo que los especímenes tratados con la técnica melt etch mostraron valores de adhesión superiores (Kvam,2019).

Por otro lado, se compararon las mismas técnicas mencionadas anteriormente. En este estudio se utilizaron sistemas adhesivos con 10 – MDP para cementar las muestras arenadas y únicamente silano para las muestras tratadas con difluoruro de potasio hidrógeno y se realizaron pruebas de fuerza de adhesión al cizallamiento. Se concluyó que el tratamiento de superficie con KHF_2 no mejora la capacidad de adhesión. Sin embargo, en la metodología de este estudio no se realizó la limpieza con vapor después del tratamiento de fluoruros, lo

cual es muy importante para hidrolizar la superficie y obtener fluorozirconatos con grupos hidroxilo reactivos a los silanos (Hjerppe, 2020).

La técnica melt etch ha sido llevada a cabo únicamente en estudios in vitro controlados en laboratorio, principalmente realizando adhesión a sustratos tales como zirconia, cromo – cobalto, resina compuesta, cemento a base de resina. Incluso se ha comprobado su efectividad para procedimientos de adhesión para cerámicas de recubrimiento a subestructuras de zirconia (Kutsuma, 2020).

Monómero funcional 10 – MDP

10 metacryloyloxy-decil-dihidrógeno-fosfato (10 – MDP) es un monómero funcional presente en algunos adhesivos, silanos y cementos capaz de interactuar con la hidroxiapatita de dentina mejorando la durabilidad de la adhesión. La interacción química ocurre a través de enlaces iónicos formando sales de monómero de calcio que son estables ante la degradación, por otro lado, las fibras de colágeno que contienen grupos amino o hidroxilo pueden interactuar con los monómeros ácidos de los sistemas adhesivos, ya que estos contienen grupos anhídridos o aldehído que reaccionan entre sí y establecen enlaces covalentes (Oliveira, 2018).

Este monómero funcional que contiene grupos fosfato también es capaz de formar enlaces covalentes con la zirconia por medio del oxígeno (P – O – Zr) los cuales aumentan la humectabilidad de la zirconia disminuyendo su ángulo de contacto ($<10^\circ$) dando más hidrofiliidad ante los solventes y los monómeros y a su vez mejorando la interfase adhesiva (Chuang, 2017) (Xie, 2016).

En un estudio sobre el 10 - MDP se encontró por medio de resonancia magnética nuclear que los grupos OH tienen un gran potencial para promover la unión química ya que pueden ser absorbidos por la superficie de la zirconia

formando enlaces Zr – OH. El monómero funcional 10 MDP contiene grupos fosfato P – OH que pueden reaccionar con la superficie de la zirconia. Por lo tanto, se observó que cuando la concentración de 10 – MDP es mayor también aumenta la fuerza de adhesión.

La superficie del óxido de zirconia hidrolizada es capaz de reaccionar químicamente al monómero 10 - MDP formando enlaces iónicos puesto que la Zr tiene valencias positivas y el oxígeno valencias negativas que forman dicho enlace (ver Figura 5) (Nagaoka, 2017).

Comprendiendo estos mecanismos de adhesión se puede explicar cómo es que funcionan algunos tratamientos superficiales de la zirconia, por ejemplo, cuando se realiza la fluorinación de la zirconia lo que se busca es una superficie rica en grupos OH que se unen al oxyfluoruro y a su vez son afines a los monómeros de los adhesivos y cementos como describe en la introducción de este documento (Piascik, 2012).

Por otro lado, el tratamiento triboquímico y arenado busca crear una superficie rugosa útil para la microretención y a su vez la introducción de partículas de sílice sobre la superficie de la zirconia, de esta manera es posible que el sílice reaccioné químicamente con los organosilanos que se han utilizado convencionalmente para cementar cerámicas vítreas.

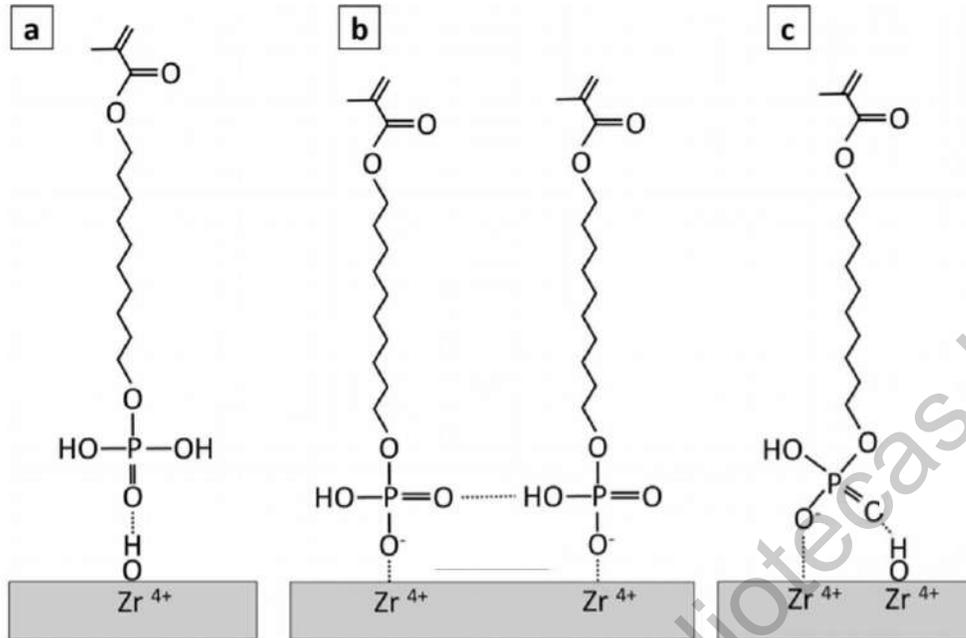


Figura 5. Esquema que explica la interacción del 10-MDP con la zirconia. a) El monómero se absorbe en la zirconia por medio de uniones de hidrógeno entre $P = O$ y $Zr - OH$, b) el monómero interactúa por medio de enlace iónico con la zirconia, c) un grupo $P - O$ (oxifosfato) y un grupo $P - OH$ (hidroxifosfato) interactúa con enlaces hidrógeno a la zirconia o a un grupo fosfato vecino (Nagaoka, 2017).

II. JUSTIFICACIÓN

Es importante realizar este estudio puesto que existen múltiples técnicas para el tratamiento superficial de la zirconia, las cuales presenta ventajas y desventajas, por lo que no se ha establecido un consenso en la actualidad en la comunidad odontológica acerca de cual es el método más adecuado.

Este estudio se realiza con dentina humana debido a que los estudios que existen donde se utiliza la técnica “melt-etch” se realiza la adhesión de zirconia a zirconia. Al incluir el componente del tejido dentinario la investigación se acerca más a su aplicación real.

Dirección General de Bibliotecas UJAQ

III. HIPÓTESIS

En esta investigación se obtendrán valores más elevados de fuerza de adhesión de zirconia a dentina humana comparado con el tratamiento considerado estándar de oro que es el arenado, también en comparación con la nueva técnica “melt-etch” descrita por medio de la variación en los tiempos de aplicación del tratamiento superficial.

Entonces, ¿Se logrará aumentar los valores de fuerza de adhesión de zirconia a dentina por medio de la aplicación de una nueva técnica que utiliza fluoruros de baja fusión afines a los monómeros presentes en los agentes adhesivos y cementantes que también son afines a la dentina, variando sus tiempos de aplicación?

El tratamiento de superficie de la zirconia con difluoruro de potasio ó difluoruro de amonio durante 7 minutos muestra mayor fuerza de adhesión durante pruebas de cizallamiento comparado con el mismo tratamiento durante 10 minutos.

El tratamiento de superficie de la zirconia con difluoruro de potasio ó difluoruro de amonio durante 12 minutos muestra mayor fuerza de adhesión durante pruebas de cizallamiento comparado con el mismo tratamiento durante 10 minutos.

IV. OBJETIVOS

Objetivo General

Determinar la fuerza de adhesión a dentina, de zirconia tratada con el método de tratamiento de superficie “melt-etch” a diferentes tiempos.

Objetivos específicos

- Determinar la fuerza de adhesión a dentina de zirconia con arenado.
- Evaluar fuerza de adhesión a dentina de zirconia acondicionada con ácido fluorhídrico al 9.5 %.
- Determinar la fuerza de adhesión de zirconia a dentina tratada con difluoruro de potasio durante 7 minutos.
- Evaluar fuerza de adhesión a dentina de zirconia con difluoruro de amonio durante 7 minutos.

MATERIAL Y MÉTODOS

VI.1 Tipo de investigación

Estudio experimental comparativo, *in vitro*.

VI.2 Población o unidad de análisis

Especímenes que constaron de dientes naturales con dentina expuesta adheridos a discos de zirconia monolítica (IPS e.max ZirCAD, Ivoclar Vivadent) con un diámetro de 2.5 ± 0.1 mm y altura de 2 ± 0.1 mm por medio de un cemento a base de resina dual (RelyX U200, 3M ESPE).

VI.3 Muestra y tipo de muestra

Se mandaron maquinar un total de 80 especímenes de zirconia, con las características arriba descritas, los cuales se dividieron en 8 grupos experimentales ($n=10$), los cuales fueron tratados en su superficie a adherir por medio de distintas técnicas, las cuales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Distribución de los diferentes tratamientos de acondicionamiento de superficie en los grupos experimentales.

Grupos control	Grupos intervención
Arenado con Al_2O_3 de 25 a 70 μm a 2.5 bar	KHF_2 a 280 °C durante 7 minutos
HF al 9.5% a 80°C durante 1 minuto	KHF_2 a 280 °C durante 12 minutos
KHF_2 a 280 °C durante 10 minutos.	NH_4HF_2 a 170 °C durante 7 minutos.
NH_4HF_2 a 170 °C durante 10 minutos	NH_4HF_2 a 170 °C durante 12 minutos.

Al_2O_3 : óxido de aluminio, HF: ácido fluorhídrico, KHF_2 : difluoruro de potasio, NH_4HF_2 : difluoruro de amonio.

VI.3.1 Criterios de selección

Criterios de inclusión

- Dientes completos
- Discos de zirconia que cumplan con las dimensiones
- Dientes almacenados adecuadamente
- Dientes humanos hidratados
- Dientes libres de caries

Criterios de exclusión

- Discos de zirconia mal cortados
- Discos de zirconia cementados a diente con excedentes de cemento
- Discos de zirconia que no cumplan con las dimensiones

Criterios de eliminación

- Especímenes con que tengan falla adhesiva antes de la prueba

VI.3.2 Variables estudiadas

Variable dependiente

Fuerza de adhesión: Se define como la fuerza intermolecular de unión entre dos superficies calculada en Megapascales (MPa).

Variables independientes

Tratamiento de superficie con arenado: Consiste en arenar la superficie a adherir de la zirconia con partículas de óxido de aluminio Al_2O_3 de 25 a 70 μm a 2.5 bar.

Tratamiento de superficie con HF 9.5% a 80 °C: Consiste en colocar ácido fluorhídrico al 9.5% en la superficie a adherir de la zirconia y colocarlo en un horno precalentado a 80 °C durante 1 minuto.

Tratamiento de superficie con KHF_2 durante 7 minutos: Consiste en colocar difluoruro de potasio amonio en la superficie a adherir de la zirconia y colocarlo en un horno precalentado a 280 °C durante 7 minutos.

Tratamiento de superficie con KHF_2 durante 10 minutos: Consiste en colocar difluoruro de potasio amonio en la superficie a adherir de la zirconia y colocarlo en un horno precalentado a 280 °C durante 10 minutos.

Tratamiento de superficie con KHF_2 durante 12 minutos: Consiste en colocar difluoruro de potasio amonio en la superficie a adherir de la zirconia y colocarlo en un horno precalentado a 280 °C durante 12 minutos.

Tratamiento de superficie con NH_4HF_2 durante 7 minutos: Consiste en colocar difluoruro de amonio hidrógeno en la superficie a adherir de la zirconia y colocarlo en un horno precalentado a 170 °C durante 7 minutos.

Tratamiento de superficie con NH_4HF_2 durante 10 minutos: Consiste en colocar difluoruro de amonio hidrógeno en la superficie a adherir de la zirconia y colocarlo en un horno precalentado a 170 °C durante 10 minutos.

Tratamiento de superficie con NH_4HF_2 durante 12 minutos: Consiste en colocar difluoruro de amonio hidrógeno en la superficie a adherir de la zirconia y colocarlo en un horno precalentado a 170 °C durante 12 minutos.

VI.4 Técnicas e instrumentos

- Arenadora (Modelo: Basic eco, Marca: Renfert)
- Baño ultrasónica (Modelo: S10H Elmasonic, Marca: Elma)
- Balanza de laboratorio (Modelos: EH, Marca: Gram)
- Base personalizada de posicionamiento

- Campana de gases (Modelo: NFPA45, Marca: Premier)
- Fresadora (modelo: PM7, Marca: Ivoclar Vivadent)
- Lámpara de fotocurado (Modelo: Valo Grand Marca: Ultradent)
- Máquina de pruebas universal (Modelo: CMS-5SCTSUTM, Marca: CMS Metrology)
- Micropipetas (Modelo: Pipet-Lite Marca: Transferpette)
- Mortero de ágata
- Mufla (Modelo: FE 341, Marca: felisa)
- Prensa personalizada para cementar
- Vaporizador para limpieza (Modelo: Steamer X3, Amann girrbach)

VI.5 Procedimientos

Discos de zirconia

Los discos de zirconia utilizados en el presente estudio, se diseñaron previamente con la ayuda de un software (OpenSCAD by Marius Kintel) con forma de cilindros con un diámetro de 2.5 ± 0.1 mm y una altura de 2 ± 0.1 mm. Los archivos para estereolitografía (STL) obtenidos se enviaron a una fresadora (PM7, Ivoclar Vivadent) para su fabricación en zirconia monolítica estabilizada parcialmente con itria (Y-TZP) en discos IPS e.max ZirCAD MO, Ivoclar Vivadent. Se sinterizaron durante 8 horas a 1500 °C según las indicaciones del fabricante.

Todos los discos en su superficie a adherir fueron lijados con papel de lija (3M) de 1000, 1200 y 1500 irrigados continuamente con agua desmineralizada, posteriormente se introdujeron en un baño ultrasonido durante 15 minutos y luego se secaron con aire a presión libre de aceite.

Dentina

Para el estudio se emplearon terceros molares extraídos en la clínica odontológica de pregrado UAQ, los cuales se mantuvieron en solución fisiológica y almacenados en refrigeración a 4 °C hasta el momento de su utilización. Los

dientes fueron cortados con discos de diamante e instrumentos rotatorios con irrigación continua por la mitad, transversalmente y eliminando la porción radicular. Posteriormente se realizó un desgaste sobre la cara vestibular y lingual para eliminar el esmalte que las recubre y así exponer la dentina.

Los bloques de dentina se colocaron en el fondo de un molde para luego ser encapsulados en acrílico autopolimerizable formando cilindros con diámetro de 4 cm y 2.5 cm de altura. Después la superficie del cilindro con el fragmento de diente se desgastó con papel de lija de 600 bajo irrigación continua. Los cilindros se colocaron en un baño ultrasónico con agua desmineralizada durante 15 minutos y se almacenaron en este mismo tipo de agua.

Tratamiento con arenado

Los discos de zirconia previamente lijados fueron arenados con óxido de aluminio de 25 a 70 μm colocando el chorro de arena a un ángulo de 45° y a una distancia de 10 mm durante 10 segundos a 2.5 bar de presión.

Los discos fueron colocados en una rejilla de acero inoxidable para posteriormente ser limpiados con vapor durante 15 segundos y luego secados con aire a presión libre de aceite.

Tratamiento con ácido fluorhídrico

El ácido fluorhídrico se colocó directamente de la jeringa dispensadora sobre la superficie de los discos de zirconia previamente lijados y se transfirieron a una caja de Petri.

Se programó una mufla de laboratorio a una temperatura de 80°C. Una vez alcanzada la temperatura se introdujeron los discos con ácido fluorhídrico y se incubaron durante 1 minuto. Pasado este tiempo, se extrajeron los discos del horno y se dejaron enfriar a temperatura de cuarto.

Después los discos se colocaron en una rejilla de acero inoxidable, se limpiaron con vapor durante 15 segundos y luego se secaron con aire a presión libre de aceite.

Tratamiento de superficie con NH_4HF_2

El compuesto bifluoruro de amonio hidrógeno grado reactivo se pesó en una balanza granataria para posteriormente ser molido en un mortero de ágata con agua desmineralizada hasta obtener una solución con la proporción reportada por Ruyter y col. (2017) 4.2 mg/mL. Se prepararon los discos de zirconia previamente lijados sobre una caja de Petri y se les colocó una gota de 10 μL en su superficie.

Se precalentó una mufla a 170°C y se introdujo la caja de Petri con los discos y la solución antes descrita durante 7, 10 y 12 minutos para cada uno de los grupos tratados con este compuesto. Transcurridos los tiempos respectivos se retiraron los discos y se dejaron enfriar en el ambiente.

Los discos fueron colocados en una rejilla de acero inoxidable para posteriormente ser limpiados con vapor durante 15 segundos y luego secados con aire a presión libre de aceite.

Tratamiento de superficie con KHF_2

El compuesto bifluoruro de potasio hidrógeno grado reactivo se pesó en una balanza granataria para posteriormente ser molido en un mortero de ágata con agua desmineralizada hasta obtener una solución con la proporción reportada por Ruyter y col. (2017) 4.0 mg/mL. Se prepararon los discos de zirconia previamente lijados sobre una caja de Petri y se les colocó una gota de 10 μL en su superficie.

Se precalentó una mufla a 280°C y se introdujo la caja de Petri con los discos y la solución antes descrita durante 7, 10 y 12 minutos para cada uno de los grupos tratados con este compuesto. Transcurridos los tiempos respectivos se retiraron los discos y se dejaron enfriar en el ambiente.

Los discos fueron colocados en una rejilla de acero inoxidable para posteriormente ser limpiados con vapor durante 15 segundos y luego secados con aire a presión libre de aceite. Los pasos descritos anteriormente se muestran en la Figura 6.



Figura 6. Técnica melt-etch.

Protocolo de adhesión

La dentina se acondicionó con ácido ortofosfórico al 37% durante 15 segundos y se enjuagó con agua durante 30 segundos, se secó parcialmente con aire libre de aceite para posteriormente colocar una capa de adhesivo universal (Single Bond Universal, 3M) la cual se frotó durante 20 segundos y luego se adelgazó con aire.

Los discos de zirconia fueron silanizados para todos los grupos con una capa para humectar la superficie y se dejó volatilizar durante 1 minuto. Posteriormente se colocó una capa de cemento dual autoadhesivo (RelyX U200,3M) y se unió a la dentina con una presión manual constante de 20 N y se fotopolimerizó con una lámpara Valo (Ultradent) durante 20 segundos por cada cara.

Fuerza de adhesión

Los especímenes fueron colocados en una base especial para cilindros en una máquina de pruebas universal CMS Metrology. Los especímenes se situaron con la porción oclusal del diente apuntando hacia abajo para tener una correcta disposición de los túbulos dentinarios, en el mismo sentido hacía donde se aplicó la fuerza.

Se programó la velocidad de la cruceta a 1.0 mm por minuto creando una fuerza de cizallamiento. Los valores obtenidos en N fueron aplicados a la siguiente fórmula: $MPa = \text{Fuerza (N)} / \text{área (mm}^2\text{)}$. Los resultados se capturaron en una base de datos para su posterior análisis estadístico.

Microscopia de barrido electrónico

Sobre los discos de zirconia se evapora una capa de oro (Desk II, Denton Vacuum) y posteriormente se montaron en el microscopio de barrido electrónico (Evo 50, Carl Zeiss), se obtuvieron imágenes a 5000 x al alto vacío como se muestra en la Figura 7.

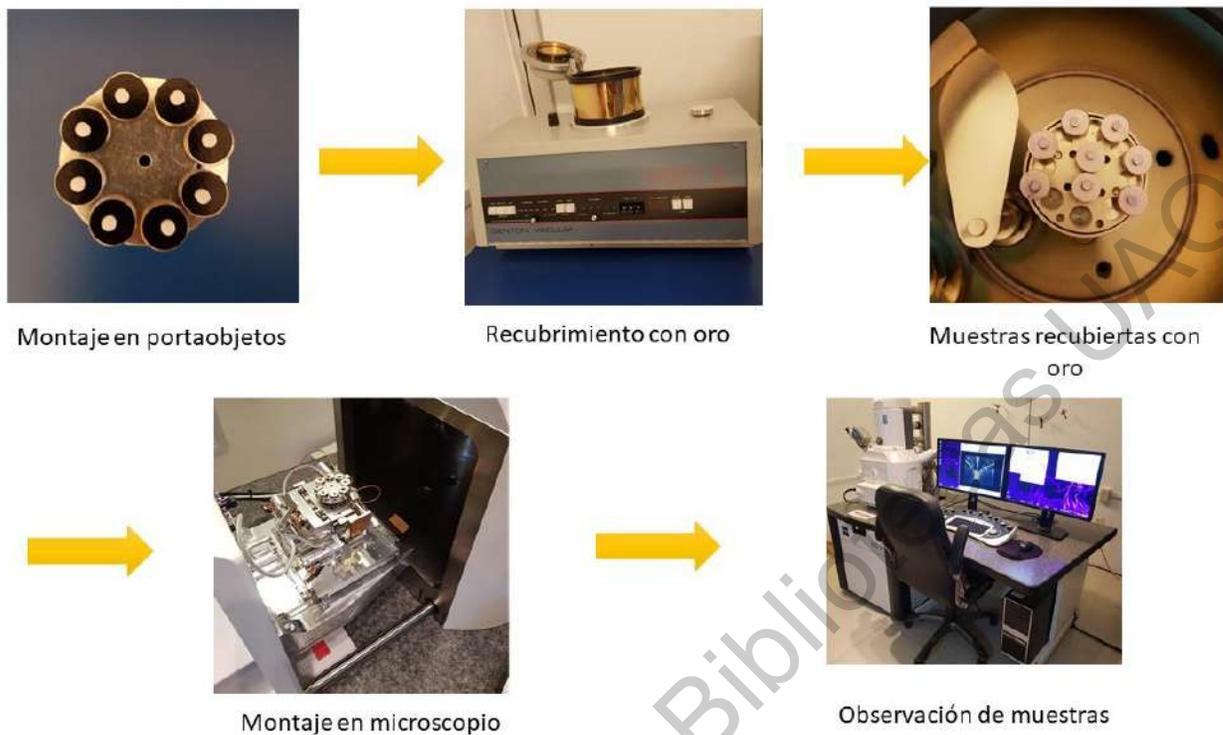


Figura 7. Técnica para observar muestras en microscopio de barrido electrónico.

VI.5.1 Análisis estadístico

Se realizó un análisis descriptivo donde se obtuvieron medias y desviación estándar de cada grupo.

Para evaluar las diferencias en los valores de fuerza de adhesión se compararon estadísticamente utilizando análisis de varianza ANOVA de una vía.

RESULTADOS

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de la prueba de fuerza de adhesión, media y desviación estándar de cada grupo. Los valores en MPa muestran la fuerza de adhesión que se obtuvo dividiendo la fuerza en N arrojada por la máquina entre el área adherida de los discos de zirconia (4.9 mm²).

Como se puede ver en la tabla 2 las muestras se comparan por grupos HF: ácido fluorhídrico, KHF7 difluoruro de potasio 7 minutos, KHF10 difluoruro de potasio 10 minutos, KHF12 difluoruro de potasio 12 minutos NHHF7: difluoruro de amonio por 7 minutos, NHHF10: difluoruro de amonio por 10 minutos, NHHF12: difluoruro de amonio por 12 minutos.

Tabla 2. Media y desviación estándar de fuerza de adhesión por grupos

Grupos	Media \pm DS (MPa)	Media (N)
Ar (n=10)	12.46 \pm 5.25	60.21
HF (n=10)	5.16 \pm 2.34	25.93
KHF7 (n=10)	14.26 \pm 3.83	66.48
KHF10 (n=10)	15.92 \pm 4.05	66.18
KHF12 (n=10)	13.75 \pm 1.65	68.10
NHHF7 (n=10)	13.29 \pm 2.61	68.65
NHHF10 (n=10)	12.16 \pm 5.69	67.28
NHHF12 (n=10)	13.88 \pm 1.97	68.05

En la Figura 8 se muestra la gráfica de los valores de fuerza de adhesión en MPa para cada grupo con los diferentes tratamientos superficiales. No hubo diferencias estadísticamente significativas entre los grupos control con tratamiento de superficie con difluoruro de amonio hidrogeno y difluoruro de amonio hidrógeno durante 10 minutos con los grupos de 7 y 12 minutos ($P > 0.05$). Entre los grupos tratados, no hubo diferencias estadísticamente significativas con los grupos tratados con difluoruro de amonio hidrógeno ($P > 0.05$).

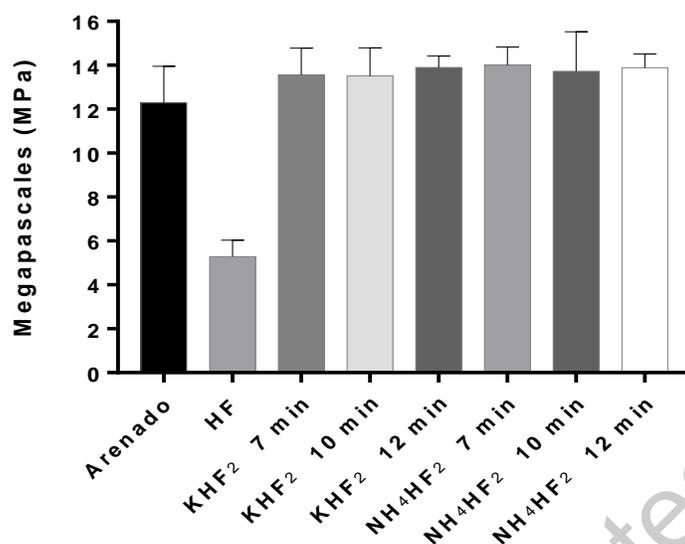


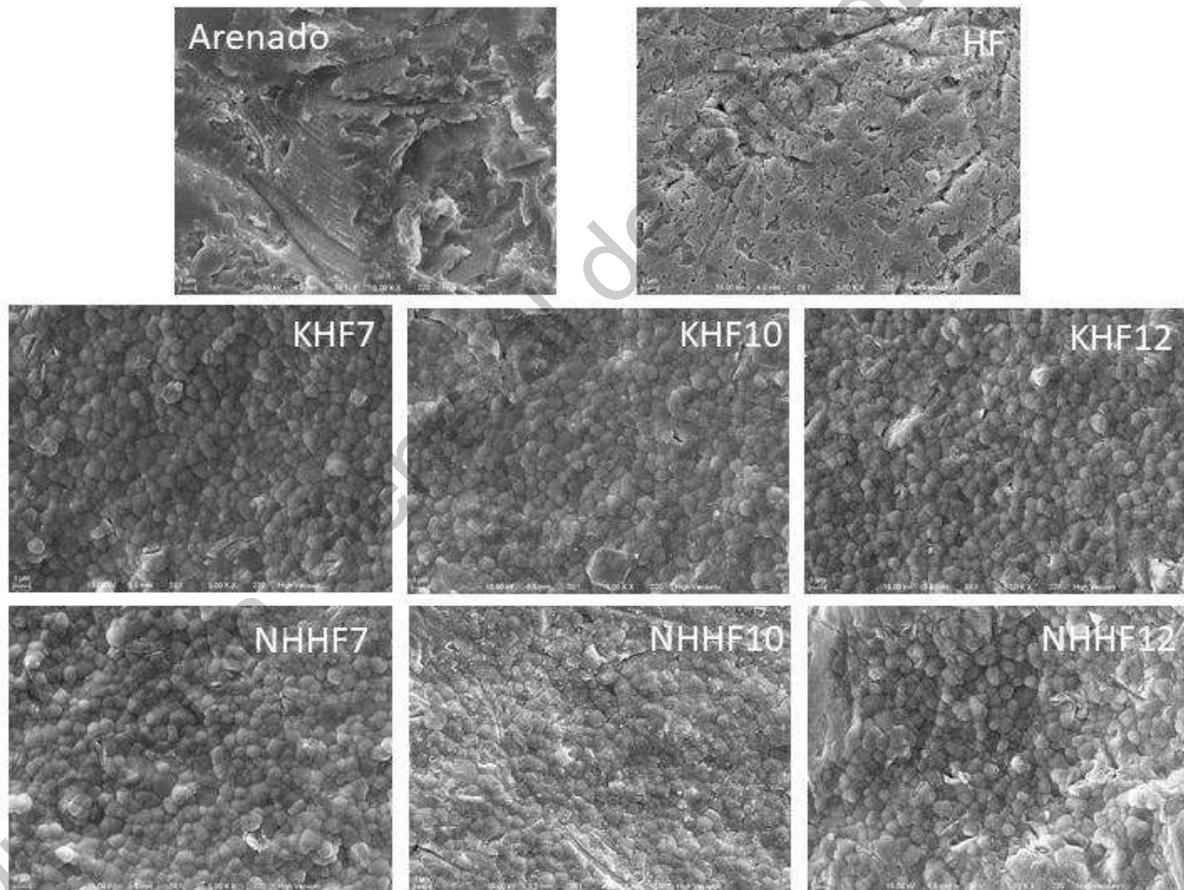
Figura 8. Fuerza de adhesión (MPa) de los diferentes grupos

HF: ácido fluorhídrico, KHF₂: Difluoruro de potasio, NH₄HF₂: Difluoruro de amonio.

Se observaron diferencias estadísticamente significativas entre el grupo tratado con ácido fluorhídrico 9.5% a 80°C durante 1 minuto en comparación con todos los demás grupos ($P < 0.05$). Entre los grupos tratados con difluoruro de amonio hidrógeno y difluoruro de potasio hidrógeno no hubo diferencias estadísticamente significativas entre ellos ($P > 0.05$).

No se observaron diferencias estadísticamente significativas entre el grupo tratado con arenado y los grupos tratados con difluoruro de amonio hidrógeno y difluoruro de potasio hidrógeno ($P > 0.05$). Sin embargo, los valores de fuerza de adhesión para el grupo de arenado fueron inferiores. En la Figura 9 se muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido con los diferentes tratamientos de acondicionamiento de la zirconia, KHF7 difluoruro de potasio 7 minutos, KHF10 difluoruro de potasio 10 minutos, KHF12 difluoruro de potasio 12 minutos NH₄HF₂: difluoruro de amonio por 7 minutos, NH₄HF₂10: difluoruro de amonio por 10 minutos, NH₄HF₂12: difluoruro de amonio por 12 minutos.

La primera imagen es de una muestra arenada con surcos irregulares que se forman al impacto de las partículas dependiendo su fuerza y su dirección. Se muestra también especímenes tratados con ácido fluorhídrico (HF) donde se observan surcos irregulares, pero bien definidos en su mayoría una topografía muy superficial donde se da un incremento en el tamaño entre cristales. En las muestras tratadas con difluoruros de amonio y de potasio se observan superficies que han sido descritas como rugosas donde se exponen los cristales de zirconia con surcos profundos. Los resultados son coincidentes con los de otros estudios (Kim, 2020, Ruyter, 2017)



KHF7: difluoruro de potasio 7 minutos, KHF10: difluoruro de potasio 10 minutos, KHF12: difluoruro de potasio 12 minutos NHHF7: difluoruro de amonio por 7 minutos, NHHF10: difluoruro de amonio por 10 minutos, NHHF12: difluoruro de amonio por 12 minutos.

DISCUSIÓN

La odontología restauradora actual tiene fundamento en el uso de agentes adhesivos que son funcionales para adherirse al diente y a la cerámica, el principio de una adhesión fuerte y confiable depende del entrelazamiento micromecánico (Thompson, 2011).

Desde hace ya décadas se confirmó la capacidad de lograr este entrelazamiento entre los tejidos dentales y las resinas acrílicas. Por otra parte, las cerámicas que se han utilizado tradicionalmente en la odontología son tratadas con ácido fluorhídrico de 5 a 10%, este último ataca la fase vítrea de la cerámica y crea una rugosidad obteniendo de esta manera entrelazamiento micromecánico sin embargo, al paso del tiempo y con la mejora de los materiales se desarrolló la zirconia, la cual es una cerámica que por su estructura molecular policristalina y carente de fase vítrea, no es posible utilizar ácido fluorhídrico para su acondicionamiento superficial (Buonocore, 1955, Nakabayashi et al. 1982)

En los resultados del presente estudio se observó una fuerza de adhesión muy pobre para el grupo tratado con ácido fluorhídrico al 9% a 80°C durante 1 minuto, este fue el grupo con los valores más bajos en comparación de todos los demás con apenas una media de fuerza de adhesión de 5.16 MPa. Esto coincide con los resultados de otro estudio, donde se grabó con ácido fluorhídrico durante 10 minutos a concentraciones de 10, 20 y 40% elevando la temperatura hasta 80°C. En las pruebas posteriores de fuerza de adhesión se obtuvieron valores de 17 MPa en concentraciones de 5 a 20%, en concentraciones de 40% se obtuvieron valores de 20 MPa con diferencia estadísticamente significativa a comparación de concentraciones más bajas. Los valores del estudio de Kim fueron más elevados que en el presente, pero hay que tomar en cuenta que existe una discrepancia en la metodología puesto que el tiempo de tratamiento fue menor en este estudio.

Por otro lado, en la investigación de Kim se presentan imágenes de microscopia electrónica de barrido mostrando similitudes con las obtenidas en este trabajo. Describe la topografía de la zirconia tratada a bajas concentraciones descritas como surcos irregulares incrementando el tamaño entre agregados y una porosidad que reduce el tamaño de dichos agregados (Kim, 2020).

Por encima, el grupo tratado con arenado mostró resultados de fuerza de adhesión más elevados con una media de 15 MPa. Se sabe que el arenado genera una rugosidad importante que aumenta la energía superficial y la humectabilidad, aunado a esto la adición de silanos con monómero funcionales son un factor importante para lograr mejor fuerza de adhesión. Como se observó en el estudio de Ruyter las muestras arenadas sin adición de silanos mostraron un valor de fuerza de adhesión de apenas 5.4 MPa. Es importante mencionar que el arenado por si solo si aumenta la humectabilidad, pero en el estudio antes mencionado y en el presente se realizó limpieza con vapor y baño ultrasónico que posiblemente hidrató la superficie haciéndola inactiva ante los silanos.

Los resultados de este estudio son coincidentes con otro que comparó el tratamiento con difluoruro de potasio contra arenado y silanizado con MDP, pues concluye que el método convencional no fue superado por el tratamiento con difluoruros. Sin embargo, en la metodología de este estudio después del tratamiento con difluoruros no se realizó una limpieza con vapor, la cual es importante para hidrolizar la superficie, los grupos hidroxilo reaccionan con los silanos formando enlaces más resistentes con el tiempo (Hjerppe, 2021).

A lo largo de los años la odontología ha evolucionado, en los principios se utilizaban cementos convencionales como lo es el ionómero de vidrio, el cual en combinación de tratamientos superficiales de la zirconia puede alcanzar alrededor de 2 MPa de fuerza de adhesión, al utilizar este tipo de cementos el éxito del tratamiento y la permanencia de las prótesis en boca dependía más del diseño de la preparación sobre el diente, así como su correcto diseño para mejor retención. En cambio en con las técnicas de cementación adhesivas se han reportado

valores de adhesión de hasta 30 MPa con la combinación de tratamientos químicos y mecánicos (Gerdzhikov,2021)(Asadzadeh, 2019).

Desafortunadamente como se ha descrito anteriormente, el arenado es un tratamiento agresivo que genera energía al impacto contra la zirconia, dicho tratamiento eleva la temperatura por encima de los 2370°C, induciendo la transformación alotrópica debido a que desestabiliza la estructura tetragonal, la cual es metaestable a temperatura ambiente y se logra estabilizar parcialmente con la adición de óxidos. Se habla de un fenómeno llamado endurecimiento por transformación que consiste en el cierre de grietas por incremento volumétrico del 4%, sin embargo, a largo plazo existe el fenómeno de envejecimiento que deteriora la cerámica y por lo tanto el éxito clínico de la restauración es mermado. Para medir lo anterior en otras investigaciones se realizaron análisis de difracción de rayos X que permite determinar las fases. Después del arenado la zirconia cambio a fase monoclinica hasta un 15% (Ruyter, 2017).

Los grupos tratados con difluoruro de amonio y difluoruro de potasio mejoraron su fuerza de adhesión ligeramente a comparación de los tratados con arenado, todos los grupos fueron superiores a excepción del grupo tratado con difluoruro de amonio durante 10 minutos. Sin embargo, estadísticamente no existieron diferencias significativas entre todos los grupos antes mencionados. Todos los grupos mostraron diferencias estadísticamente significativas con el grupo tratado con ácido fluorhídrico.

En el presente estudio los especímenes tratados con compuestos difluoruros mostraron cierta similitud morfológica con los tratados con ácido fluorhídrico con concentraciones por encima del 40% en otros estudios, las superficies han sido descritas como rugosas con cristales de zirconia expuestos con surcos profundos. La morfología es propicia para la retención micromecánica de los cementos resinosos ya que los monómeros pueden fluir dentro de los surcos (Ruyter, 2017).

Al realizar el tratamiento con difluoruros y elevarlos a su punto de fusión estos se fusionan con la superficie de la zirconia formando fluorozirconatos los cuales son afines a los grupos hidroxilo presentes en los silanos. De igual manera la técnica indica que se debe realizar una limpieza con vapor y baño ultrasónico que tiene un efecto secundario eliminando óxidos, precipitados y barrido, además de la capacidad de los fluorozirconatos hidrolizados con grupos hidroxilo superficiales para reaccionar con el 10 MDP por enlaces de hidrógeno (Nagaoka, 2017).

El objetivo de este estudio fue determinar la fuerza de adhesión de dentina a zirconia variando los tiempos de aplicación en los tratamientos superficiales realizados con difluoruros de amonio y de potasio. Al no existir diferencias estadísticamente significativas al aumentar o disminuir el tiempo de aplicación, se puede concluir que éste es un factor menos importante que la temperatura. Se menciona que el difluoruro de potasio es estable hasta que alcanza su punto de fusión a diferencia del difluoruro de amonio el cual se descompone a medida que se derrite. La influencia del tratamiento melt-etching a diferentes tiempos sobre la fuerza de adhesión es poca, en un futuro se recomienda realizar estudios que disminuyan considerablemente el tiempo de aplicación.

También se puede observar en las imágenes de microscopía electrónica de barrido que las diferencias morfológicas entre los grupos tratados con difluoruros de amonio y de potasio no son significativas entre ellas, pues entre los grupos con menor tiempo de aplicación y los de mayor tiempo de aplicación hay una diferencia de 5 minutos, la cual no parece manifestarse en la morfología superficial de la zirconia, de esta manera podemos correlacionar los datos obtenidos en las imágenes con el tiempo de aplicación de los tratamientos.

La presente investigación ha sido realizada de forma diferente a la mayoría de los estudios, frecuentemente las superficies de zirconia se unen a otra superficie del mismo material por medio de cementos a base de resina o se fabrican cilindros completamente de composite o del propio agente cementante.

Para este caso se han tomado dientes humanos para acercar la investigación a una situación parecida a la aplicación clínica, si bien los principios de acondicionamiento del diente natural y la manera en la que actúan los sistemas adhesivos con la dentina y el esmalte han sido ampliamente estudiados aún son aspectos que están evolucionando. El primer paso para acercar la técnica melt etching a la realidad clínica es incorporar estos elementos.

Actualmente previo a la cementación de restauraciones cerámicas indirectas se ha propuesto realizar un procedimiento en la dentina llamado “sellado dentinario inmediato”, que argumenta que la dentina recién cortada presenta proteínas y fibras colágeno en su superficie, las cuales al ser selladas y preservadas con sistemas adhesivos tienen una consecuencia directa sobre la longevidad de las restauraciones y mayor fuerza de adhesión, además el paciente percibe una menor sensibilidad postoperatoria (Magne, 2004).

En un estudio se realizó adhesión de cerámica (Lava, 3M ESPE) a dentina humana y se encontró que la mayoría de las fallas adhesivas se dieron en la interfase entre la cerámica y el cemento, con lo que se puede concluir que realizando una buena técnica de adhesión a dentina los valores de fuerza de adhesión pueden ser aún mayores (Gailani, 2021).

En otro estudio se compararon dos técnicas de tratamiento de superficie de la zirconia de abrasión por partículas transportadas por aire, el arenado convencional contra el tratamiento triboquímico que incluye partículas de sílice, en un grupo se utilizó cemento con 10 MDP y se demostró que ofrece fuerzas de adhesión mayores en comparación de los cementos que no lo contienen, además otro factor que aumenta la fuerza de adhesión es la aplicación del sellado dentinario inmediato. El 10 MDP también actúa sobre la dentina realizando una descalcificación ácida que incrementa la difusión de la resina en la dentina creando uniones químicas con iones de calcio y grupos amino de la estructura dental (Rigos, 2019).

En futuros estudios se recomienda continuar desarrollando la técnica *melt etching* para seguir probando su efectividad, y diseñar diferentes procesos para simplificarla y hacer de ella una realidad en el laboratorio dental ya que ha demostrado resultados prometedores. Esta técnica a futuro puede ser adoptada por técnicos dentales y clínicos que es donde reside la importancia de mezclar conceptos de laboratorio dental con procedimientos clínicos, derivado de lo anterior en un futuro deben hacerse estudios donde se incorpore el sellado dentinario inmediato y se realicen comparaciones.

De igual manera en este estudio se utilizaron los compuestos de difluoruro de amonio y difluoruro de potasio en una solución, en estudios anteriores se habían utilizado únicamente en presentación polvo. Sin embargo, una solución es más eficaz hasta donde se sabe actualmente ya que permite que el compuesto se disperse por toda la superficie a tratar incluso hasta los ángulos que se formen en el *intaglio* de las restauraciones. En un futuro se podrían desarrollar formulación con mas componentes de relleno para mejorar el manejo de la sustancia y disminuir los riesgos para el cuerpo humano.

Entre algunas limitaciones para la replicación de este estudio se enfatiza sobre el uso de equipos especializados que pueden estar presentes en laboratorios dedicados al estudio de la química, pero no al laboratorio dental convencional. Los equipos más complejos para este estudio son las muflas para elevar la temperatura y la campana extractora de gases.

Con los resultados de este estudio podemos corroborar la hipótesis planteada puesto que la aplicación de la técnica *melt-etching* si logró aumentar los valores de fuerza de adhesión en comparación de los obtenidos con la técnica de arenado, sin embargo, estadísticamente no hubo diferencia significativa. La investigación mostró resultados prometedores y la técnica ofrece beneficios sobre otras ya que deteriora en menor cantidad la cerámica, por lo que debe ser tomada con seriedad como una técnica que pueda sustituir los métodos actuales en un futuro.

V. CONCLUSIONES

El tratamiento superficial de la zirconia con difluoruro de potasio durante 12 minutos si generó mayor fuerza de adhesión en las pruebas de fuerza de adhesión al cizallamiento a comparación del mismo tratamiento por 10 minutos, pero no fue estadísticamente significativo.

El tratamiento superficial de la zirconia con difluoruro de amonio durante 7 minutos no generó mayor fuerza de adhesión en las pruebas de fuerza de adhesión al cizallamiento a comparación del mismo tratamiento por 10 minutos.

El tratamiento superficial de la zirconia con difluoruro de amonio y difluoruro de potasio por 7, 10 y 12 minutos generó mayor fuerza de adhesión que el tratamiento de arenado, pero no hubo diferencia estadísticamente significativa entre grupo.

BIBLIOGRAFÍA

- Abi CB, Emrullahoglu OF, Said G. 2013. "Microstructure and Mechanical Properties of MgO stabilized ZrO₂-Al₂O₃ Dental Composites." *J Mech Behav Biomed Mater* 18: 123–131.
- Aboushelib MN. Low energy surface activation of zirconia based restorations. *Eur J Prosthodont Restor Dent*. 2016;24:3–9.
- Akazawa, Nobutaka, Hiroyasu Koizumi, Hiroshi Nogawa, Akihisa Kodaira, Michael F. Bburrow, and Hideo Matsumura. 2019. "Effect of Etching with Potassium Hydrogen Difluoride and Ammonium Hydrogen Difluoride on Bonding of a Tri-n-Butylborane Initiated Resin to Zirconia." *Dental Materials Journal* 38 (4): 540–46.
- Asadzadeh N, Ghorbanian F, Ahrary F, Rajati Haghi H, Karamad R, Yari A, Javan A. Bond Strength of Resin Cement and Glass Ionomer to Nd: YAG Laser-Treated Zirconia Ceramics. *J Prosthodont*. 2019 Apr;28(4):e881-e885.
- Aurélio, Iana L., Ana Maria E. Marchionatti, Anelise F. Montagner, Liliana G. May, and Fabio Z.M. Soares. 2016. "Does Air Particle Abrasion Affect the Flexural Strength and Phase Transformation of Y-TZP? A Systematic Review and Meta-Analysis." *Dental Materials* 32 (6): 827–45.
- Buonocore M, Marsui A, Gwinnett AJ. 1968. "Penetration of Resin Dental Materials into Enamel Surfaces with Reference to Bond-Ing." *Arch Oral Biol* 13 (1): 61–70.
- Buonocore, Michael G. 1955. "A Simple Method Of Increasing The Adhesion Of Acrylic Filling Materials To Enamel Surfaces," 849–54.
- Canay S, Hersek N, Ertan A. 2001. "Effect of Different Acid Treatments on a Porcelain Surface." *J Oral Rehabil* 28: 95–101.
- "CDT: Code on Dental Procedures and Nomenclature." 1989. The Journal of the American Dental Association.
- Chuang SF, Kang LL, Liu YC, et al. Effects of silane and MDP-based primers application orders on zirconia-resin adhesion-A ToF-SIMS study. *Dent Mater*. 2017;33(8):923–933.
- D., Rondoni. 2016. "Zirconia: Some Practical Aspects from the Technologist's Point of View." *Int J Esthet Dent*. 11: 270–274.
- Deville S, Gremillard L, Chevalier J, et al. 2005. "A Critical Comparison of Methods for the Determination of the Aging Sensitivity in Biomedical Grade Yttria-Stabilized Zirconia." *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 72: 239–245.
- Flamant Q, Stanciuc AM, Pavaille H, Sprecher CM, Alini M, Peroglio M, Anglada M. Roughness gradients on zirconia for rapid screening of cell-surface interactions: Fabrication, characterization and application. *J Biomed Mater Res A*. 2016.
- Gerdzhikov I, Radeva E, Uzunov T. Possibilities of Improving the Shear Strength Between Different Type of Cement and Zirconia Ceramics: Literature Review. *J of IMAB*. 2021 Jan-Mar;27(1):3557-3563.
- Helve, GA. "Classifying Dental Ceramics: Numerous Materials and Formulations Available for Indirect Restorations. 2014. *Compend Contin Educ Dent* 35: 38–43.

- Gracis, Stefano, Van Thompson, Jonathan Ferencz, Nelson Silva, and Estevam Bonfante. 2016. "A New Classification System for All-Ceramic and Ceramic-like Restorative Materials." *The International Journal of Prosthodontics* 28 (3): 227–35.
- Green DJ, Hannink RH, Swain MV. 1989. "Transformation Toughening of Ceramics." Boca Raton, Florida: CRC.
- Haller, Bernd. 2013. "Which Self-Etch Bonding Systems Are Suitable for Which Clinical Indications?" *Quintessence International* 44 (9): 645–61.
- Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Ha"mmerle CH. 2012. "Surface Characterization of Dental Y-TZP Ceramic after Air Abrasion Treatment. ." *J Dent* 40: 723–35.
- Hjerppe J, Perea-Lowery L, Lassila LVJ, Vallittu PK. Effect of potassium hydrogen difluoride in zirconia-to-resin bonding. *Dent Mater J.* 2021 Jan 31;40(1):245-252.
- Heikkinen TT, Lassila LV, Matinlinna JP, et al. 2007. "Effect of Operating Air Pressure on Tribochemical Sil- lca-Coating." *Acta Odontol Scand.* 65: 241–248.
- Hoppe R, Mehlhorn B. 1976. "Crystal Structure of K₂ZrF₆." *Z Anorg Allg Chem.* 425: 200–208.
- Inokoshi S, Hosoda H, Harnirattisai C, Shimida Y, Tatsumi T. 1990. "A Comparative Study on the Decalcified and Undecalcified Sec- Tion and the Application of Argon Ion Beam Etching to Disclose the Resin- Impregnated Layer of Dentin." *Jpn J Conserve Dent* 33: 427–42.
- Kelly, J. R., and P. Benetti. 2011. "Ceramic Materials in Dentistry: Historical Evolution and Current Practice." *Australian Dental Journal* 56 (1): 84–96.
- Kelly JR, Denry I. 2008. "Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic: An Overview." *Dent Mater* 24: 289–98.
- Kim, Mi Jin, Jin Soo Ahn, Ji Hwan Kim, Hae Young Kim, and Woong Chul Kim. 2013. "Effects of the Sintering Conditions of Dental Zirconia Ceramics on the Grain Size and Translucency." *Journal of Advanced Prosthodontics* 5 (2): 161–66.
- KJ, Söderholm. 2007. "Dental Adhesives How It All Started and Later Evolved." *J Adhes Dent* 9 (2): 227–30.
- Lohbauer U, Zipperle M, Rischka K, et al. 2008. "Hydroxylation of Dental Zirconia Surfaces: Character- ization and Bonding Potential". *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 87: 461–467.
- Ryouhei Kutsuma, Hiroyasu Koizumi, Hiroshi Nogawa, Michael F. Burrow, Takayuki Yoneyama, Hideo Matsumura.2021.kutu Effect of surface treatment with potassium hydrogen difluoride and ammonium hydrogen difluoride on bond strength between layered veneering porcelain and zirconia, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 105.
- Kim HE, Lim MJ, Yu MK, Lee KW. 2020. Changes in Bond Strength and Topography for Y-TZP Etched with Hydrofluoric Acid Depending on Concentration and Temperature Conditions. *Medicina (Kaunas).* 2020Oct 28;56(11):568.
- Kingery WD, Vadiver PB. *Ceramics Masterpieces: Art, Structure, and Technology.* New York: Free Press, 1986:322.
- Kvam K, Irkayek A, Vangaeva E, El-Homsi F. Comparison of sandblasted, ground

- and melt-etched zirconia crowns regarding adhesion strength to resin cement. *Biomater Investig Dent*. 2019 Jun 5;6(1):1-5.
- Manso AP, Ricardo M. Carvalho. 2017. Dental Cements for Luting and Bonding Restorations: Self-Adhesive Resin Cements. *Dental Clinics of North America*. 61(4), 821 - 834.
- Blatz MB, Alvarez M, Sawyer K, Brindis M. How to Bond Zirconia: The APC Concept. *Compend Contin Educ Dent*. 2016 Oct;37(9):611-617.
- McClean JW, Kramer IRH. 1952. "A Clinical and Pathological Evaluation of a Sulphinic Acid-Activated Resin for Use in Restorative Dentistry." *Br Dent J* 93: 255-269,291-293.
- Mokhtarpour F, Alaghehmand H, Khafri S. Effect of hydrofluoric acid surface treatments on micro-shear bond strength of CAD/CAM ceramics.2017. *Electronic Physician*. 5487-5493.
- ME., Ring. 1985. *Dentistry: An Illustrated History*. Harry N Abrams Inc.
- Nakabayashi, N., Kojima, K., Matsuhara, E. 1982. "Promotion of Adhesion by Infiltration Monomers into Tooth Substrates." *J Biomed Mat Res*. 16: 265–73.
- Oliveira, B. M.B., A. L.M. Ubaldini, Francielle Sato, M. L. Baesso, L. H.C. Andrade, S. M. Lima, M. Giannini, L. Hernandez, and R. C. Pascotto. 2018. "Chemical Interaction and Interface Analysis of Self-Etch Adhesives Containing 10-MDP and Methacrylamide with the Dentin in Noncarious Cervical Lesions." *Operative Dentistry* 43 (5): E253–65.
- Özcan, Mutlu, and Mira Bernasconi. 2015. "Adhesion to Zirconia Used for Dental Restorations: A Systematic Review and Meta-Analysis." *The Journal of Adhesive Dentistry* 17 (1): 7–26.
- Plumb JH. *In the Light of History*. New York: Delta, 1971:59– 65.
- Piasek J.R, Swift E.J, Braswell K, Stoner B.R, 2012, Surface fluorination of zirconia: Adhesive bond strength comparison to commercial primers, *Dental Materials*, 28 (6), 604-608
- Piconi C, Maccauro G. 1999. "Zirconia as a Ceramic Biomaterial." *Biomaterials* 20: 1–25.
- Rigos AE, Dandoulaki C, Kontonasaki E, Kokoti M, Papadopoulou L, Koidis P. Effect of Immediate Dentin Sealing on the Bond Strength of Monolithic Zirconia to Human Dentin. *Oper Dent*. 2019 Jul/Aug;44(4):E167-E179.
- Ruyter, Eystein Ivar, Nalini Vajeeston, Torbjørn Knarvang, and Ketil Kvam. 2017. "A Novel Etching Technique for Surface Treatment of Zirconia Ceramics to Improve Adhesion of Resin-Based Luting Cements." *Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica* 3 (1): 36–46.
- Samran, Abdulaziz, Ammar Al-Ammari, Shadi El Bahra, Esam Halboub, Sebastian Wille, and Matthias Kern. 2019. "Bond Strength Durability of Self-Adhesive Resin Cements to Zirconia Ceramic: An in Vitro Study." *Journal of Prosthetic Dentistry* 121 (3): 477–84.
- Scaminaci Russo D, Cinelli F, Sarti C, Giachetti L. Adhesion to Zirconia: A Systematic Review of Current Conditioning Methods and Bonding Materials. *Dent J (Basel)*. 2019 Aug 1;7(3):74.
- Sciasci, P.; Abi-Rached, F.O.; Adabo, G.L.; Baldissara, P.; Fonseca, R.G. 2015. "Effect of Surface Treatments on the Shear Bond Strength of Luting Cements to Y-TZP Ceramic." *J. Prosthet. Dent*. 113: 212–219.

- Shillingburg, Herbert T.; Jacobi, Richard; Brackett, Susan E. *Fundamentals of Tooth Preparations for Cast Metal and Porcelain Restorations*. 1987
- Sriamporn T, Thamrongananskul N, Busabok C, et al. 2014. "Dental Zirconia Can Be Etched by Hydrofluoric Acid." *Dent Mater J* 33: 79–85.
- Steiner R, Heiss-Kisielewsky I, Schwarz V, Schnabl D, Dumfahrt H, Laimer J, Steinmassl O, Steinmassl PA. Zirconia Primers Improve the Shear Bond Strength of Dental Zirconia. *J Prosthodont*. 2020 Jan;29(1):62-68.
- Su N, Yue L, Liao Y, et al. 2015. "The Effect of Various Sand- Blasting Conditions on Surface Changes of Dental Zirco- Nia and Shear Bond Strength between Zirconia Core and Indirect Composite Resin." *J Adv Prosthodont* 7 (6): 214–223.
- Swift E Jr, Perdigao J, Heymann H. 1995. "Bonding to Enamel and Dentin: A Brief History and State of the Art." *Quintessence Int* 26: 95–110.
- Tiller HJ, Göbel R, Magnus B, Musil R, Garschke A, Lockowandt P, Odén A. Der Sandstrahlprozess und seine Einwirkung auf den Oberflächenzustand von Dentallegierungen. Sand blasting procedures and its effect on the surface properties of dental alloys (II). *Quintessenz*. 1985 Nov;36(11):2151-8. German.
- Thompson, J.Y.; Stoner, B.R.; Piascik, J.R.; Smith, R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? *Dent. Mater*. 2011, 27, 71–82.
- Valverde GB, Coelho PG, Janal MN, Lorenzoni FC, Carvalho RM, Thompson VP. 2013. "Surface Characterization and Bonding of Y-TZP Following Non Thermal Plasma Treatment." *J Dent* 41: 51–59.
- Vilas Boas Fernandes Júnior, Virgílio, Débora Cristina Barbosa Dantas, Eduardo Bresciani, and Maria Filomena Rocha Lima Huhtala. 2018. "Evaluation of the Bond Strength and Characteristics of Zirconia after Different Surface Treatments." *Journal of Prosthetic Dentistry* 120 (6): 955–59.
- Xie HF, Li Q, Zhang FM, et al. 2016. "Comparison of Resin Bonding Improvements to Zirconia between One- Bottle Universal Adhesives and Tribochemical Silica Coat- Ing, Which Is Better?." *Dent Mater* 32 (3): 403–411.
- Xin Y, Yihong L. 2019. "Influence of different surface treatments on zirconia/resin shear bond strength using one-bottle universal adhesive", *Advances in Applied Ceramics*, 118:1-2, 70-77.
- Yenisey, Murat, Doğu Ömür Dede, and Nergiz Rona. 2016. "Effect of Surface Treatments on the Bond Strength between Resin Cement and Differently Sintered Zirconium-Oxide Ceramics." *Journal of Prosthodontic Research* 60 (1): 36–46.
- Zarone, F., Russo, S., & Sorrentino, R. 2011. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: Clinical and experimental considerations. *Dental Materials*, 27(1), 83–96.