



**PRÓ-REITORIA ACADÊMICA
DIRETORIA DE PESQUISA, EXTENSÃO E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM ODONTOLOGIA**

JOÃO VESSELOVCZ JUNIOR

**EFEITO DO ÁCIDO FLUORÍDRICO APLICADO PREVIAMENTE A UM
SILANO AUTOCONDICIONANTE NA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE
E RESISTÊNCIA DE UNIÃO EM UMA CERÂMICA REFORÇADA POR
DISSILICATO DE LÍTIO**

**Maringá
2020**



**PRÓ-REITORIA ACADÊMICA
DIRETORIA DE PESQUISA, EXTENSÃO E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM ODONTOLOGIA**

JOÃO VESSELOVCZ JUNIOR

**EFEITO DO ÁCIDO FLUORÍDRICO APLICADO PREVIAMENTE A UM
SILANO AUTOCONDICIONANTE NA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE
E RESISTÊNCIA DE UNIÃO EM UMA CERÂMICA REFORÇADA POR
DISSILICATO DE LÍTIO**

Dissertação em formato artigo apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Odontologia, do Centro Universitário Ingá UNINGÁ, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Odontologia, área de concentração Prótese Dentária.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Sundfeld Neto

**Maringá
2020**

JOÃO VESSELOVCZ JUNIOR

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÁCIDO FLUORÍDRICO APLICADO PREVIAMENTE A UM SILANO AUTOCONDICIONANTE NA CARACTERÍSTICA DA SUPERFÍCIE E RESISTÊNCIA DE UNIÃO EM UMA CERÂMICA VÍTREA REFORÇADA POR DISSILICATO DE LÍTIO.

Dissertação em formato artigo apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Odontologia, do Centro Universitário Ingá UNINGÁ, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Odontologia, área de concentração Prótese dentária.

Maringá, ____ de _____ de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Sundfeld Neto
UNINGÁ

Prof. Dr. Lucas Silveira Machado
UFRGS

Profa. Dra. Fernanda Ferruzzi Lima
UNINGÁ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

A Deus- o grande arquiteto do universo, por me conceder saúde, e sempre estar ao meu lado guiando meus passos diariamente e me dando forças e nos momentos que mais precisei.

A família, por sempre me apoiarem nas minhas decisões e aguentarem firmemente os momentos em que precisei me ausentar em busca do conhecimento.

*“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará
ao seu tamanho original”*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Daniel Sundfeld Neto, eternamente grato pelos seus ensinamentos e agradeço por toda confiança a mim conferida e por sempre estar de prontidão para o auxílio na elaboração do trabalho tanto na parte escrita quanto na laboratorial.

Ao meu nobre amigo João Fagan Jr, companheiro de pesquisa, inúmeros finais de semana desenvolvendo os testes laboratoriais, com um empenho e dedicação singular. Ao colega Diego Hortkoff pela confecção das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Aos demais amigos e colegas de classe, sou grato por fazer parte dessa turma, onde cada módulo havia troca de conhecimento e experiências profissionais e pessoais, sempre podendo contar com o apoio mútuo. Aos professores do programa de mestrado em odontologia da Uningá, em especial às queridas Fernanda Ferruzi, Nubia Pini e Aline Mori por dispensarem seus conhecimentos e ensinamentos com muito amor, paciência e carinho em favor do crescimento profissional e acadêmico de cada um dos alunos dessa turma

Ao laboratório de prótese Rogalla, situado na cidade de Ponta Grossa –Pr, sempre atendo as novidades no mundo odontológico e um grande apoiador da pesquisa e desenvolvimentos de novos materiais no meio odontológico. O meu muito obrigado ao meu grande amigo Celso Rogalla e toda a sua equipe que nos disponibilizou as amostras do dissilicato de lítio para o desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

O objetivo no presente estudo foi avaliar a resistência de união pelo microcisalhamento ($RU_{\mu}C$) entre o cimento resinoso e a superfície cerâmica após diversos modos de tratamento de superfície. Cento e sessenta amostras de IPS e.max Press (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foram incluídas em uma matriz acrílica e distribuídas em 5 grupos ($n=30$) de acordo com o seu condicionamento de superfície: 1) MBEP; 2) HF 1% + MBEP; 3) HF 2,5% + MBEP; 4) HF 5% + MBEP; 5) HF 10% + MBEP, sendo o grupo controle ($n=10$) HF 5%, seguido da aplicação de um silano convencional (S) e adesivo (AD). Cada grupo distribuiu-se novamente em 3 subgrupos ($n=10$) conforme seu tratamento subsequente: S; S + AD. O cimento resinoso fotoativável (Variolink Esthetic, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foi inserido em uma matriz de elastômero de modo à formar cilindros de cimento resinoso com 1 mm de diâmetro, sendo posteriormente submetido ao teste $RU_{\mu}C$. Os resultados foram submetidos ao teste estatístico 2-way ANOVA e teste de Tukey ($\alpha=5\%$). Amostras representativas foram avaliadas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a caracterização da superfície ($n=1$). O grupo controle apresentou valores de resistência de união estatisticamente semelhante ao grupo em que somente o MBEP foi aplicado ($p>0,05$). A aplicação de qualquer concentração de ácido fluorídrico previamente à aplicação do MBEP não resultou em maiores valores de união em comparação ao grupo controle. Não houve efeito positivo da aplicação do silano e adesivo na resistência de união ($p>0,05$). Em todos os grupos, o padrão de fratura foi predominantemente adesiva. Encontrou-se um condicionamento mais superficial para G1 (MBEP) em relação ao G5 (AF 10%); G2 (AF 1%) e G3 (AF 2,5%) apresentaram uma superfície menos condicionada, porém houve pequeno aumento no grau de condicionamento após a aplicação de MBEP; G5 (AF 10%) demonstrou ser condicionamento mais eficaz por remover a matriz vítrea e expor os cristais de dissilicato de lítio. A aplicação do ácido fluorídrico previamente à aplicação do MBEP não resultou em maiores valores de união em comparação ao grupo controle, sendo que o grupo controle apresentou valores de resistência de união estatisticamente semelhantes ao grupo que foi condicionado apenas com o MBEP. A aplicação de silano e adesivo após o MBEP não resultou em maiores valores de união.

Palavras-chave: Monobond Etch & Prime, ácido fluorídrico, Dissilicato de lítio, resistência de união.

ABSTRACT

The objective of the present study was to evaluate the bond strength by microcutting (RUC) between the resin cement and the ceramic surface after several modes of surface treatment. One hundred and sixty samples of IPS e.max Press (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) were included in an acrylic matrix and distributed in 5 groups (n=30) according to their surface conditioning: 1) MBEP; 2) 1% HF + MBEP; 3) 2.5% HF + MBEP; 4) 5% HF + MBEP; 5) HF 10% + MBEP, with the control group (n=10) HF 5%, followed by the application of a conventional silane (S) and adhesive (AD). Each group was again divided into 3 subgroups (n=10) according to their subsequent treatment: S; S + AD. The photoactivable resin cement (Variolink Esthetic, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) was inserted into an elastomer matrix to form cylinders of resin cement with 1 mm in diameter, being subsequently submitted to the RUC test. The data was submitted to 2-way ANOVA and Tukey's test ($\alpha=5\%$). Representative samples were evaluated using scanning electron microscopy (SEM) to characterize the surface (n=1). The control group showed values of bond strength statistically similar to the group in which only MBEP was applied ($p > 0.05$). The application of any concentration of hydrofluoric acid prior to the application of MBEP did not result in higher values of union compared to the control group. There was no positive effect of the application of silane and adhesive on the bond strength ($p > 0.05$). In all groups, the fracture pattern was predominantly adhesive. More superficial conditioning was found for G1 (MBEP) compared to G5 (10% AF); G2 (AF 1%) and G3 (AF 2.5%) presented a less conditioned surface, however there was a small increase in the degree of conditioning after the application of MBEP; G5 (10% AF) proved to be more effective conditioning by removing the vitreous matrix and exposing the lithium disilicate crystals. The application of hydrofluoric acid prior to the application of MBEP did not result in higher bond values compared to the control group, and the control group showed values of bond strength statistically similar to the group that was conditioned only with MBEP. The application of silane and adhesive after MBEP did not result in higher bond values.

Keywords: Monobond Etch & Prime, hydrofluoric acid, lithium disilicate, bond strength.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-** A) Condicionamento com ácido fluorídrico; B) Aplicação do agente de ligação silano; C) Aplicação do adesivo; D) Fotoativação.....**20**
- Figura 2-** A) Condicionamento com MBEP; B) Aplicação ativa por 20 segundos e aguardar reagir por 40 segundos; C) lavar por 20 segundos sprays ar e água; D) Superfície seca com ar comprimido.....**22**
- Figura 3-** A) Molde de elastômero posicionado sobre a amostra cerâmica; B) Orifícios sendo preenchidos com cimento resinoso; C) Fotoativação do cimento resinoso; D) Amostra posicionada na máquina de ensaio com fio de aço em torno do cilindro para teste de resistência de união.....**23**
- Figura 4-** Superfície condicionada após a aplicação do Monobond Etch & Prime por 20 segundos + 40 segundos de repouso.....**26**
- Figura 5-** A) superfície condicionada com ácido fluorídrico 1% durante 20 segundos. B) condicionada com ácido fluorídrico 1% por 20 segundos + Monobond Etch & Prime 20 segundos aplicando + 40 segundos de repouso.....**27**
- Figura 6-** A) Tratamento de superfície com ácido fluorídrico 2,5% durante 20 segundos. B) tratamento de superfície com ácido fluorídrico 2,5% por 20 segundos + Monobond Etch & Prime 20 segundos aplicando ativamente com micro aplicador descartável + 40 segundos reagindo.....**27**
- Figura 7-** Tratamento de superfície IPS E.max com ácido fluorídrico 10% durante 20 segundos..... **28**
-
-

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Divisão das amostras em grupos. G1- tratamento de superfície com Monobond Etch & Prime. G2 – tratamento de superfície com HF 1%. G3 – tratamento de superfície com HF 2,5%. G4 – tratamento de superfície com HF 5%. G5 – tratamento de superfície com HF 10%.....	18
Tabela 2- - Padrão de fratura em %.....	24
Tabela 3 Média da resistência de união (MPa) e desvio padrão (DP) de diferentes protocolos de tratamento de superfície e concentrações de ácido fluorídrico.....	25

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	PROPOSIÇÃO	14
3	MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1	Confecção dos espécimes e preparação da superfície cerâmica.....	17
3.2	Divisão das amostras em grupos	17
3.3	Grupos Controle	19
3.4	Distribuição dos Grupos Experimentais.....	20
3.5	Teste de resistência de união pelo microcisalhamento (RU _μ C).....	21
3.6	Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	22
3.7	Análise Estatística	22
4	RESULTADOS	23
4.1	Resistência de união pelo microcisalhamento.....	24
4.2	Padrão de fratura.....	24
4.3	Microscopia eletrônica de varredura	27
5	DISCUSSÃO	29
6	CONCLUSÃO	34
7	REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Na busca pelo desenvolvimento de materiais restauradores indiretos que atendam às necessidades como biocompatibilidade, estabilidade química e com satisfatória durabilidade, desenvolveram-se as cerâmicas vítreas reforçadas por leucita e dissilicato de lítio (JOHNSON et al., 2018; HARADA et al., 2016). Dentre os materiais mais recentes, destaca-se o sistema IPS e.max (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), sendo caracterizadas por conter aproximadamente 70% de fase cristalina (cristais de dissilicato de lítio e ortofosfato de lítio), aumentando consideravelmente as suas propriedades mecânicas (NISHIOKA et al., 2018), além de apresentarem estabilidade química e excelente qualidade estética (SIQUEIRA et al., 2016). São encontrados na forma de pastilhas para injeção ou prensagem pela técnica de cera perdida, também como em blocos para fresagem em CAD-CAM para peças monolíticas caracterizadas (PIEGER, SALMAN, BIDRA, 2014).

O sucesso das restaurações cerâmicas inicia-se no estabelecimento de uma forte união entre o material cerâmico e a estrutura dental (SUNDFELD et al., 2018), em especial para restaurações não retentivas tais como faceta, onlays, e endocrowns (EL-DAMANHOURY, GAINANTZOPOULOU, 2018; PIEGER, SALMAN, BIDRA, 2014). Para uma adesão ideal, deve-se condicionar a face interna da cerâmica com ácido fluorídrico (HF), o que aumenta a rugosidade superficial por dissolver parcialmente a fase vítrea, expondo a matriz cristalina, criando microporosidades e aumentando a energia de superfície (SUNDFELD NETO et al. 2015 SUNDFELD NETO et al. 2016; PUPPIN-RONTANI et al. 2017). Em seguida, a aplicação do silano, um monômero bifuncional que possui radicais orgânicos reativos, é capaz de criar uma ligação química entre a fase inorgânica da cerâmica e a fase orgânica dos materiais resinosos, ou seja, a adesão química à superfície da cerâmica por meio de uma ligação de siloxano, melhorando a molhabilidade do adesivo e cimento resinoso (TIAN et al., 2014; GOMEZ, DIBB, GOES, 2018; MARUO et al., 2016; GUIMARÃES et al., 2018; SIQUEIRA et al., 2016; PUPPIN-RONTANI et al., 2017; BRUM et al., 2011; BARATTO et al., 2015). O protocolo de aplicação do ácido fluorídrico seguido da aplicação do silano é reconhecido como o tratamento de superfície mais aceito para as cerâmicas vítreas (TIAN et al., 2014).

O tempo de exposição/condicionamento depende da concentração do ácido fluorídrico, temperatura, sua diluição que geralmente varia entre 2,5 a 10% e da microestrutura da cerâmica (PUPPIN-RONTANI et al., 2017). O fabricante do IPS e.max Press (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) recomenda que a cerâmica deve ser condicionada com uma concentração de 4,8% durante 20 segundos. No entanto, o ácido fluorídrico é tóxico e volátil e representa perigo à saúde, especialmente quando entra em contato com a pele desprotegida (SIQUEIRA et al., 2016). Sundfeld Neto et al. 2015 pesquisou concentrações de HF menores que 5%, o que demonstrou menor qualidade de união em comparação às maiores concentrações que são tóxicas ao entrar em contato com área desprotegida (5%, 7,5%, 10% e 15%).

Recentemente, um auto-condicionante cerâmico foi lançado no mercado (Monobond Etch & Prime - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), contendo em um único frasco o seu condicionador cerâmico e o agente silano. De acordo com o fabricante, este novo material reduz o potencial tóxico do HF, diminuição do tempo do procedimento e a sensibilidade da técnica de tratamento da superfície cerâmica, quando comparado com os métodos convencionais. O padrão de condicionamento com o MBEP apresentou uma superfície menos “condicionada” em comparação com o ácido fluorídrico (SIQUEIRA et al., 2016; EL-DAMANHOURY, GAINANTZOPOULOU, 2018; MAIER et al., 2019).

2 PROPOSIÇÃO

2 PROPOSIÇÃO

O objetivo no presente estudo foi avaliar o efeito da combinação de ácido fluorídrico em diversas concentrações (1%, 2,5%, 5% e 10%) associado com MBEP, seguido da aplicação ou não do silano e adesivo. Visto a baixa capacidade de tratamento de superfície dos ácidos fluorídricos em baixas concentrações, as seguintes hipóteses nulas foram: [1] MBEP não apresenta valores de união semelhantes ao grupo controle [2] não haveria efeito da aplicação do silano e adesivo na resistência de união após o condicionamento com MBEP; [3] a aplicação do ácido fluorídrico previamente a aplicação do MBEP não resultaria em maiores valores de união em comparação ao grupo controle

3 MATERIAL E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Confeção dos espécimes e preparação da superfície cerâmica

Cento e sessenta blocos de cerâmica vítrea reforçada por dissilicato de Lítio (10 mm diâmetro x 3 mm espessura) de IPS e.max Press (cor HTA2, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) foram fabricados usando a técnica de cera perdida, os lingotes foram injetados em um forno EP 600 (Ivoclar Vivadent AG) de acordo com as instruções do fabricante. Aguardado o resfriamento até a temperatura ambiente, as amostras foram desinvestidas e submetidas a abrasão com partículas 50 μm de Al_2O_3 por 14 segundos à uma distância de aproximadamente 10 mm. As amostras foram então incorporadas em resina acrílica com suas superfícies de união expostas, tendo como base tubos rígidos de policloreto de vinila com 20 mm diâmetro e 20 mm de altura (Plastlit, Fazenda Rio Grande, PR, Brasil). Os blocos de dissilicato de lítio foram polidos na presença de água com papéis abrasivos de carboneto de silício com granulação 400 e 800 (Norton SA, São Paulo, SP, Brasil) em polidor automático (Metaserv 250, Buehler, Lake Bluff, Illinois, EUA) para obter uma superfície plana e polida. Em seguida, todos os blocos de IPS e.max foram limpos em cuba ultrassônica (Cristófoli, Campo Mourão, Paraná, Brasil) por 10 minutos em água deionizada e secos com ar comprimido.

3.2 Divisão das amostras em grupos

Cento e sessenta amostras foram divididas aleatoriamente por sorteio, sendo 10 amostras para o grupo controle. Cinco grupos ($n=30$) (tabela 1) foram criados sendo que cada grupo dividiu-se em 3 subgrupos para cada método de condicionamento ($n=10$).

Tabela 1 – Distribuição das amostras em grupos. 1) MBEP; 2) HF 1% + MBEP; 3) HF 2,5% + MBEP; 4) HF 5% + MBEP; 5) HF 10% + MBEP.

Grupo controle n=10	HF 5% + Silano + Adesivo + Cimento resinoso
	cimento resinoso (n=10)
MBEP	Silano + Cimento resinoso (n=10)
	Silano + Adesivo + cimento resinoso (n=10)
	cimento resinoso (n=10)
HF 1% + MBEP	Silano + Cimento resinoso (n=10)
	Silano + Adesivo + cimento resinoso (n=10)
	cimento resinoso (n=10)
HF 2,5% + MBEP	Silano + Cimento resinoso (n=10)
	Silano + Adesivo + cimento resinoso (n=10)
	cimento resinoso (n=10)
HF 5% + MBEP	Silano + Cimento resinoso (n=10)
	Silano + Adesivo + cimento resinoso (n=10)
	cimento resinoso (n=10)
HF 10% + MBEP	Silano + Cimento resinoso (n=10)
	Silano + Adesivo + cimento resinoso (n=10)

3.3 Grupos Controle

Após a padronização e polimento dos blocos de dissilicato de lítio (DL), as amostras foram condicionadas com ácido fluorídrico a 5% (figura 1A) (Condac porcelana 5% - FGM, Joinville, SC, Brasil) por 20 segundos, lavadas com spray de ar e água por 30 segundos e secas com jato de ar comprimido; aplicação de um agente de ligação silano (figura 1B) (Monobond N - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) com o emprego de pincel descartável (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) por 20 segundos, deixando reagir 1 minuto e seca com ar comprimido. As amostras do grupo controle receberam uma fina camada de um adesivo Scotchbond MultiPurpose (figura 1C) (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) que foi fotoativada por 20 segundos usando uma fonte de LED (figura 1D) (Bluephase N - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein; 1,200 mw/cm²) na distância padronizada de 1mm.

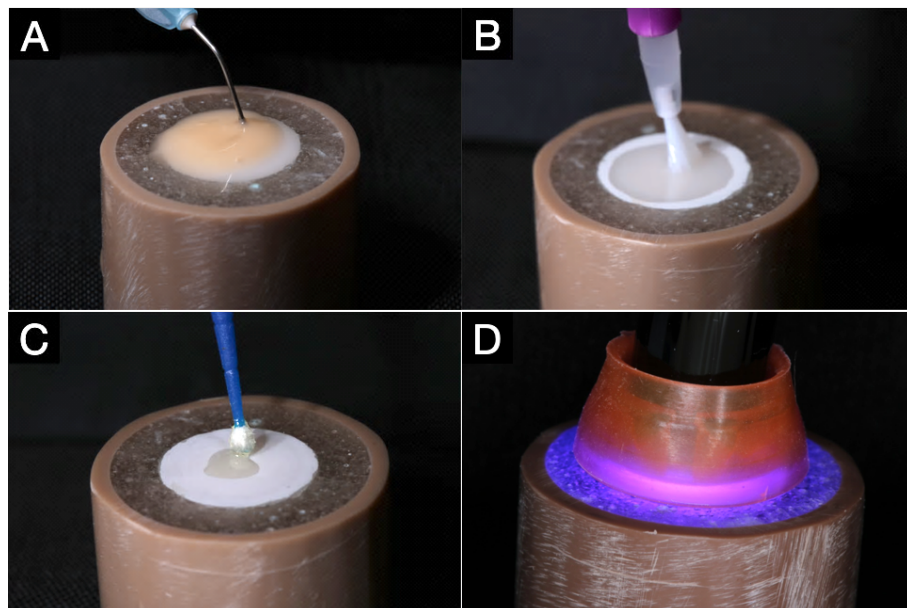


Figura 1 – A) Condicionamento com ácido fluorídrico; B) Aplicação do agente de **união** silano; C) Aplicação do adesivo; D) Fotoativação.

3.4 Distribuição dos Grupos Experimentais

As amostras foram distribuídas aleatoriamente em cinco grupos de acordo com a aplicação prévia, ou não, de diferentes concentrações de ácido fluorídrico: (n=30) (Tabela 1). O MBEP foi aplicado ativamente sobre a superfície da cerâmica durante 20 segundos (Figura 2B) e deixado reagir 40 segundos. Em seguida, lavou-se a superfície com spray de ar e água por 20 segundos (figura 2C), sendo posteriormente secada com ar comprimido (figura 2D). Para os demais grupos, o ácido fluorídrico foi aplicado sobre a superfície da cerâmica durante 20 segundos previamente à aplicação do MBEP, posteriormente lavado com spray de ar água e secada com jato de ar.

Após o protocolo de aplicação do HF e MBEP, o segundo subgrupo utilizou o agente de união silano (Monobond N - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) com o emprego do micropincel descartável por 20 segundos, deixando reagir 1 minuto e seca com ar comprimido (n=10). Terceiro subgrupo (n=10), repetiu-se os passos do segundo subgrupo, adicionando uma fina camada do adesivo Scotchbond MultiPurpose (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) fotoativada por 20 segundos usando uma fonte fotopolimerizadora (Bluephase N - Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), para posteriormente aplicar o teste de resistência de união pelo microcisalhamento.

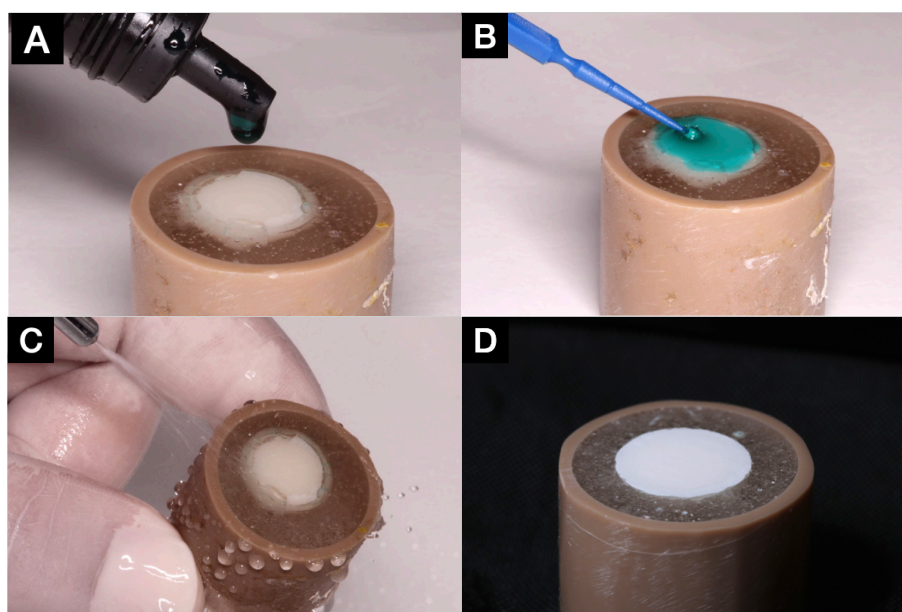


Figura 2 – A) Condicionamento com MBEP; B) Aplicação ativa por 20 segundos e aguardar reagir por 40 segundos; C) lavar por 20 segundos sprays ar e água; D) Superfície seca com ar comprimido.

3.5 Teste de resistência de união pelo microcisalhamento (RU μ C)

Moldes de elastômero (Orawash, Zhermack – Badia Polesine, Roma, Itália) padronizados por meio de uma matriz com 1 mm de espessura e contendo três orifícios em forma de cilindro (1 mm de diâmetro) foram colocados nas superfícies dos blocos cerâmicos (figura 3A) após o seu condicionamento, permitindo a delimitação da área de união. Os orifícios foram preenchidos com cimento resinoso (figura 3B) (Variolink Esthetic, Neutral; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), e uma tira de poliéster transparente e lâmina de vidro foram colocadas sobre o molde preenchido. A carga de cimentação de 250g foi aplicada por dois minutos. A placa de vidro foi removida e o cimento resinoso foi ativado por 40 segundos usando uma fonte de LED (figura 3C) (Bluephase, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). As amostras foram então armazenadas em água deionizada a 37°C por 24 horas. Três cilindros foram construídos em cada bloco cerâmico, com 30 cilindros testados para cada grupo.

Para o teste de resistência de união pelo microcisalhamento, um fio de aço fino (0,2 mm de diâmetro) foi posicionado em torno de cada cilindro e alinhado com a interface de união cerâmica-cimento resinoso (figura 3D). O teste de resistência de união pelo microcisalhamento foi realizado em uma máquina de ensaio universal (EMIC DL 500, Emic, São José dos Pinhais, PR, Brasil) à uma velocidade vertical de 1mm/min.

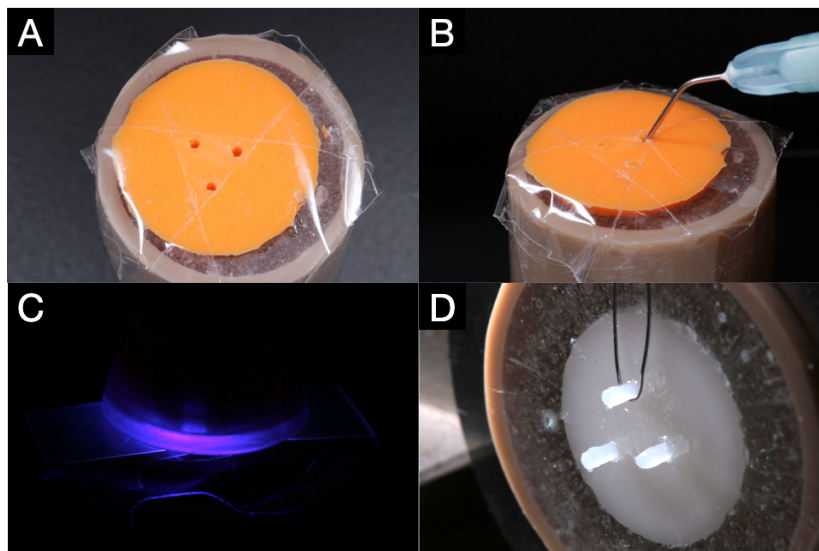


Figura – 3 A) Molde de elastômero posicionado sobre a amostra cerâmica; B) Orifícios sendo preenchidos com cimento resinoso; C) Fotopolimerização do cimento resinoso; D) Amostra posicionada na máquina de ensaio com fio de aço em torno do cilindro para teste de resistência de união.

3.5 Padrões de fratura

As amostras fraturadas foram examinadas a olho nú com o auxílio de um instrumental de ponta afiada e os padrões de fratura foram classificados como: adesiva; fratura coesiva na cerâmica; coesiva no cimento resinoso; e misto, envolvendo cimento resinoso, cerâmica e compósito (Tabela 2).

3.6 Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar a superfície da cerâmica após os métodos de condicionamento sobre a superfície cerâmica, amostras representativas de cada grupo (n=1) foram recobertas com uma liga de ouro (Balzers SCD 050, Sputter Coater, Bal-Tec, Alemanha) durante 120 segundos a 40 mA. Em seguida, os espécimes foram posicionados em dispositivos de alumínio identificáveis e analisados em MEV-FEG (Mira 3, Tescan, República Tcheca), empregando voltagens de aceleração à 15 kV por uma única operadora com aumento de 10.000x.

3.7 Análise Estatística

Os valores de $RU_{\mu C}$ foram calculados e os dados fornecidos em MegaPascal. Para cada grupo, dez amostras foram testadas e o valor médio dos três cilindros de resina foi registrado como a força de união de cada amostra. A normalidade dos dados foi verificada pelo teste de Shapiro-Wilk. Os dados de $RU_{\mu C}$ foram submetidos à Análise de variância (2-way ANOVA) e teste de Tukey ($\alpha=5\%$) foram usadas para comparação dos dados a partir dos grupos. Foi utilizado o programa estatístico SigmaPlot v14.0 (Systat Software, San Jose, CA, EUA).

4 RESULTADOS

4 RESULTADOS

4.1 Resistência de união pelo microcisalhamento

O grupo controle (AF 5% + silano + adesivo) apresentou valores de resistência de união estatisticamente semelhante ao grupo em que somente o MBEP foi aplicado ($p > 0,05$). A aplicação de qualquer concentração de ácido fluorídrico previamente à aplicação do MBEP não resultou em maiores valores de união em comparação ao grupo controle, exceto para o grupo HF 5% em que houve uma queda nos valores de união em relação ao grupo controle (Tabela 2) ($p < 0,05$).

Não houve efeito positivo da aplicação do silano e adesivo na resistência de união ($p > 0,05$), exceto para o grupo HF 10%, em que houve uma queda nos valores de união com a aplicação de silano e adesivo ($p < 0,05$).

Tabela 2. Média da resistência de união (MPa) e desvio padrão (DP) de diferentes protocolos de tratamento de superfície e concentrações de ácido fluorídrico.

CONCENTRAÇÃO HF	TRATAMENTO		
	MBEP+C	MBEP+S+C	MBEP+S+A+C
0%	17,9 ($\pm 8,3$) Aa	17,1 (± 7) Aa	18,1 ($\pm 6,8$) ABa
1%	17,7 (± 6) Aa	16,9 ($\pm 5,2$) Aa	19,2 ($\pm 6,1$) Aa
2,5%	16,5 ($\pm 8,2$) ABa	13,7 ($\pm 5,8$) Aa*	15,3 ($\pm 6,7$) ABa
5%	12,9 ($\pm 4,9$) Ba*	13,4 ($\pm 3,5$) Aa*	13,8 ($\pm 6,5$) BCa*
10%	19,8 ($\pm 6,5$) Aa	14,7 ($\pm 7,9$) Ab	11,3 (± 5) Cc*
CONTROLE	18.86 (± 6.6)		

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística ($p < 0,05$) na coluna. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística na linha. O asterisco (*) indica diferença estatística quando comparado ao controle (teste de Dunnett).

MBEP: Monobond Etch & Prime; **C:** cimento resinoso; **S:** agente de ligação silano; **A:** adesivo convencional;

Controle: HF 5% + S + A + C.

4.2 Padrão de fratura

As análises dos padrões de fratura foram realizadas e as falhas classificadas como: coesiva no cimento resinoso, adesiva e coesiva na cerâmica. Os resultados obtidos dos padrões de fratura, estão representados na Tabela 3. A falha adesiva teve uma prevalência em relação aos outros tipos em todos os grupos.

Tabela 3: Padrão de fratura em %.

CONCENTRAÇÃO	TIPO DE FRATURA	TRATAMENTO		
		MBEP+C	MBEP+S+C	MBEP+S+A+C
0.0%	Coesiva no cimento	0%	0%	0%
	Adesiva	93,3%	93,3%	96,7%
	Coesiva na cerâmica	6,7%	6,7%	3,3%
1.0%	Coesiva no cimento	0%	0%	0%
	Adesiva	96,7%	100%	100%
	Coesiva na cerâmica	3,3%	0%	0%
2.5%	Coesiva no cimento	0%	0%	0%
	Adesiva	96,7%	100%	96,7%
	Coesiva na cerâmica	3,3%	0%	3,3%
5.0%	Coesiva no cimento	0%	0%	6,7%
	Adesiva	100%	100%	93,33%
	Coesiva na cerâmica	0%	0%	0%
10.0%	Coesiva no cimento	0%	0%	0%
	Adesiva	96,7%	90%	100%
	Coesiva na cerâmica	3,3%	10%	0%
CONTROLE	Coesiva no cimento	6,7%	0%	0%
	Adesiva	93,3%	93,3%	93,3%
	Coesiva na cerâmica	0%	6,7%	6,7%

4.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens resultantes da análise de microscopia eletrônica de varredura estão nas figuras 4, 5, 6 e 7. Observou-se uma pequena remoção da matriz vítrea quando condicionada apenas com o MBEP (Figura 4), resultando em um padrão de condicionamento mais superficial.

O condicionamento com ácido fluorídrico 1% mostrou uma remoção parcial da fase vítrea, expondo pouca fase cristalina (Figura 5A). Quando aplicado o MBEP após o condicionamento com HF 1%, há um padrão de condicionamento

mais pronunciado (Figura 5B) comparando com o HF 1% (Figura 5A). O mesmo foi evidenciado pelo condicionamento com HF 2,5% (Figura 6A), seguido da aplicação do MBEP (Figura 6B).

As superfícies condicionadas pelo ácido fluorídrico 10% (Figura 7) resultaram em uma maior remoção da fase vítrea, descrevendo um padrão mais pronunciado.

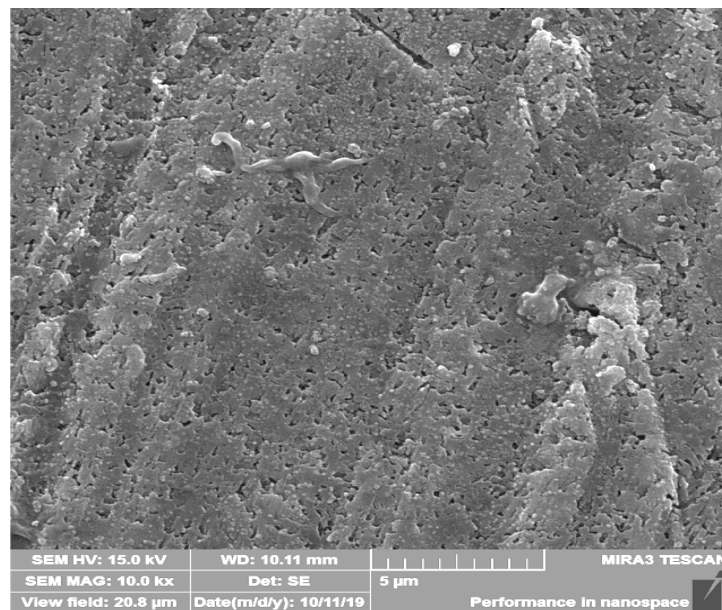


Figura – 4 Superfície condicionada após a aplicação do Monobond Etch & Prime por 20 segundos + 40 segundos de repouso.

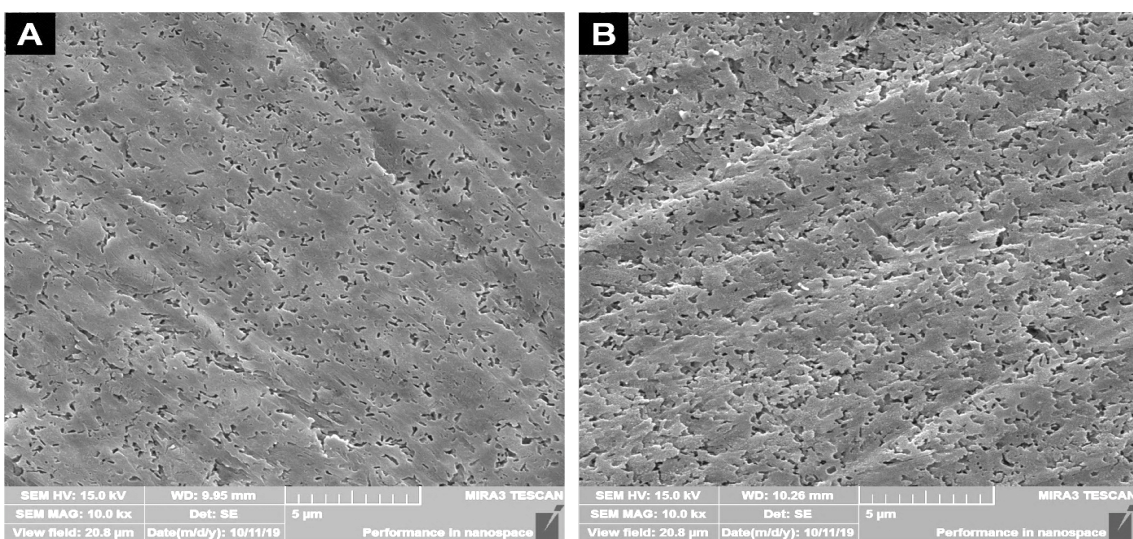


Figura – 5 A) superfície condicionada com ácido fluorídrico 1% durante 20 segundos. B) Condicionada com ácido fluorídrico 1% por 20 segundos + Monobond Etch & Prime 20 segundos aplicando + 40 segundos de repouso.

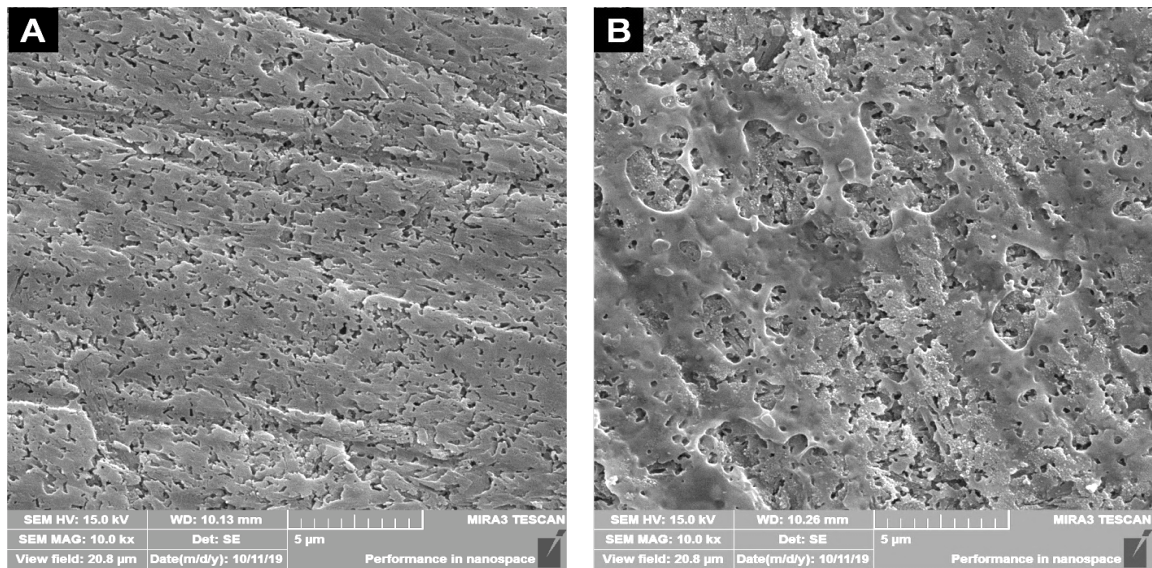


Figura – 6 A) Tratamento de superfície com ácido fluorídrico 2,5% durante 20 segundos. B) tratamento de superfície com ácido fluorídrico 2,5% por 20 segundos + Monobond Etch & Prime 20 segundos aplicando ativamente com micro aplicador descartável + 40 segundos reagindo.

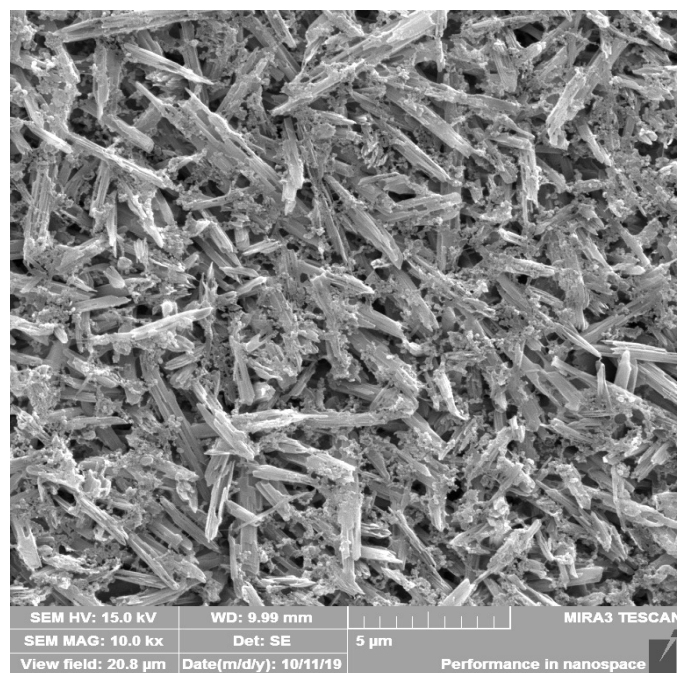


Figura 7 – Tratamento de superfície IPS E.max com ácido fluorídrico 10% durante 20 segundos.

5 DISCUSSÃO

5 DISCUSSÃO

Diferentes protocolos de tratamento de superfície de cerâmicas vítreas foram relatados na literatura, buscando um protocolo simples, seguro, rápido e barato que resultasse em altos valores de resistência de união entre cerâmica vítrea e cimentos resinosos. No presente estudo, avaliou-se o efeito de um novo produto considerado “silano autocondicionante” para cerâmicas vítreas associado, ou não, à aplicação prévia do ácido fluorídrico em diferentes concentrações, também como a aplicação de uma nova camada de silano e adesivo após a aplicação do MBEP.

O Monobond Etch & Prime é um condicionante para cerâmicas vítreas em frasco único que em sua formulação contém tetrabutílamônio trifluoreto de di-hidrogenofostato, éster de ácido fosfórico metacrilato, fluoreto acidulado fosfato, tetrafluoreto de titânio, polifluoreto de amônio atuando como agente de condicionamento e depositando uma fina camada de metacrilato trimetoxipropil, atuando como agente de sinalização (KELLY, BENETTI, 2011; LOPES et al., 2019). O MBEP promoveu uma superfície menos condicionada em comparação ao HF (PRADO et al., 2018; LOPES et al., 2019; STRASSER et al., 2018; TRIBST et al., 2018). No entanto, alguns estudos *in vitro* relataram valores de união semelhantes do MBEP à associação de HF + silano (SIQUEIRA et al., 2016; TRIBST et al., 2018; EL-DAMANHOURY, GAINANTZOPOULOU, 2018).

Apesar de apresentarem valores de resistência de união semelhantes, o MBEP promove um padrão de condicionamento mais superficial (menos pronunciado em relação à remoção de matriz vítrea) em relação ao grupo controle, sendo que utiliza o polifluoreto de amônio, uma fonte de fluoreto à base de bifluoreto de amônio, que é um sal ácido que pode ser usado para condicionar a superfície cerâmica, levando à uma superfície rugosa e retenção micromecânica (EL-DAMANHOURY, GAINANTZOPOULOU, 2018; GOMEZ GÓMEZ, DIBB, GOES, 2018; PRADO et al., 2018; WILLE, LEHMANN, KERN, 2017). A adoção do MBEP diminui o número de passos no procedimento clínico, mantendo ao mesmo tempo os valores de resistência de união, e reduzindo a toxicidade inerente ao AF (RODRIGUEZ, et al., 2017; LIEBERMANN, DETZER, STAWARCZYK, 2019), o que caracteriza uma grande vantagem desse produto. Uma outra vantagem do MBEP em relação ao AF é sua menor profundidade de condicionamento, favorecendo a sua

utilização em restaurações cerâmicas ultrafinas (MURILLO-GÓMEZ et al., 2018). O MBEP apresentou padrão de fratura predominante adesiva em todos os grupos, sendo que uma baixa porcentagem das amostras resultaram em coesiva na cerâmica e nenhuma coesiva no cimento (tabela 3).

A utilização do ácido fluorídrico pode ser considerada uma modalidade eficaz, uma vez que dissolve a fase vítrea devido à maior afinidade do fluoreto (presente no AF) reagindo com a sílica quando em comparação com o oxigênio, o que permite que o AF ionizado dissolva as ligações silício-oxigênio (silanol) presentes nas cerâmicas vítreas (SUNDFELD NETO et al., 2016). Como resultado, há remoção da matriz vítrea e consequente exposição dos cristais de dissilicato de lítio, resultando em uma microporosidade adequada para a cimentação adesiva e facilitando a infiltração da resina em seu interior (AHRARI et al., 2017; SUNDFELD NETO et al., 2015). As imagens obtidas pelo MEV descritas ilustraram uma remoção significativamente maior de matriz vítrea utilizando AF 10% em relação à superfície condicionada com AF 1% e 2,5% (figuras 5A e 6A). A razão para isto é que as concentrações baixas apresentam menores quantidades de AF ionizado para reagir na matriz vítrea, sendo que padrões de condicionamento semelhantes foram observados por Puppini-Rontani et al. 2017 e Sundfeld Neto et al. 2015. Essa diferença no padrão de condicionamento superficial resultou em menores valores de resistência de união quando HF 1% foi utilizado (SUNDFELD NETO et al., 2015).

Alguns estudos (TRIBST et al., 2018; KIMMICH, STAPPERT, 2013; PRADO et al., 2018; OZCAN M, ALLAHBEICKARAGHI A, & DÜNDAR M, 2012) mostraram que o AF em concentrações mais elevadas é extremamente tóxico e danoso ao entrar em contato com os tecidos. Kimmich e Stappert (2013) relataram algumas abordagens para a realização de reparo em cerâmicas vítreas fraturadas, indicando que deveriam ser condicionadas com AF e silanizadas. Sundfeld Neto et al. (2015) avaliou o uso do AF em menores concentrações (1% e 2,5%), seguido de aplicação de silano + adesivo, mostraram baixos valores de resistência de união, uma diferença estatisticamente significativa quando comparada com os valores associados com as concentrações de AF 10%. Com base nesse estudo, associou-se a utilização dos ácidos em concentrações mais baixas (1% e 2,5) juntamente com a aplicação do MBEP, buscando um aumento no grau de condicionamento de superfície, incrementando a retenção micromecânica entre a cerâmica vítrea e

cimento resinoso (EL-DAMANHOURY, GAINANTZOPOULOU, 2018; PRADO et al., 2018). Houve um aumento na remoção de matriz vítrea quando MBEP foi aplicado após o HF 1% e 2,5% (Figuras 5 e 6). O mesmo se deu na concentração de 2,5% (figuras 6A e 6B).

Segundo Prado et al., 2018, a adesão estável do MBEP é possível devido ao seu mecanismo de reação. O polifluoreto de amônia reage com a cerâmica de forma a condicionar a superfície, e acoplando os componentes silanos do seu próprio sistema (metacrilato de trimetoxissililpropil). Após o tempo de reação, a superfície cerâmica é enxaguada com spray ar-água sendo que, após a superfície ser seca, o silano condensa sobre a superfície da cerâmica e forma uma camada estável com grupos de metacrilatos ativos (EL-DAMANHOURY, GAINANTZOPOULOU, 2018; SIQUEIRA et al., 2019; SOUZA et al., 2019); assim, forma-se uma ligação química com o metacrilato do cimento resinoso (PRADO et al., 2018). A aplicação de uma camada adicional de silano, não proporcionou nenhuma melhora em valores da resistência de união em relação as amostras condicionadas apenas com MBEP (tabela 2). Após o condicionamento, a matriz vítrea é dissolvida e a densidade de grupos hidroxila aumenta. Os grupos hidroxila foram reagidas pelo trimetoxipropil metacrilato presente na composição do MBEP, não deixando grupos hidroxilas livres para interação com a camada extra de silano (SIQUEIRA et al., 2019). Assim, a presença de silano na composição do auto-condicionante MBEP é o suficiente para promover uma camada de silano funcional na superfície do dióxido de lítio.

A utilização de um adesivo hidrófobo após a silanização vem sendo empregado, e demonstram resultados semelhantes ao “padrão ouro” HF + S (GUIMARÃES et al., 2018; MAIER et al., 2019). O uso do silano após o condicionamento com AF é indispensável, porém a utilização de adesivos ainda é controversa (GUIMARÃES et al., 2018). O fabricante do MBEP não recomenda a aplicação de adesivo após o seu condicionamento. Alguns estudos demonstram uma melhora nos valores quando o adesivo foi aplicado (GUIMARÃES et al., 2018; MAIER et al., 2019; SUNDFELD NETO et al. 2015). Constatamos valores mais elevados de união quando aplicamos o adesivo convencional em relação aos subgrupos do MBEP (MBEP; MBEP/Silano), sendo igual ao grupo controle. Embora os valores de resistência de união em comparação ao grupo controle, os grupos

MBEP, 1% + MBEP e 2,5% + MBEP não apresentaram diferença estatística. Em contrapartida, os grupos 5% + MBEP e 10% + MBEP obtiveram uma queda significativa nos valores de resistência de união, sendo constatado diferença estatística significativa. No entanto, o uso de uma camada adesiva em superfícies condicionadas e silanizadas tem sido questionável (PASSOS et al. 2008) - especificamente em termos de se a viscosidade de um agente adesivo é suficiente para se infiltrar completamente nas irregularidades da superfície da cerâmica (NOGUEIRA, et al. 2020).

6 CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou que a utilização do “silano autocondicionante” MBEP produziu um condicionamento superficial na superfície de uma cerâmica vítrea reforçada por dissilicato de lítio. Além disso, concluímos que:

- A aplicação do ácido fluorídrico previamente à aplicação do MBEP não resultou em maiores valores de união em comparação ao grupo controle.
- O grupo MBEP apresentou valores de resistência de união estatisticamente semelhantes ao grupo controle.
- A aplicação de silano e adesivo após o MBEP não resultou em maiores valores de união.

7 REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

1. Johnson GH, Lepe X, Patterson A, & Shafer O (2018) Simplified cementation of lithium disilicate crowns: Retention with various adhesive resin cement combinations. *The Journal Of Prosthetic Dentistry* **119(5)** 826-832.
 2. Harada K, Raigrodski AJ, Chung KH, Flinn BD, Dogan S, & Mancl LA (2016) A comparative evaluation of the translucency of zirconias and lithium disilicate for monolithic restorations. *The Journal Of Prosthetic Dentistry*, **116(2)**,257-263.
 3. Nishioka G, Prochnow C, Firmino A, Amaral M, Bottino MA, Valandro LF, & Melo RM (2018) Fatigue strength of several dental ceramics indicated for CAD-CAM monolithic restorations. *Brazilian Oral Research*, **(32)**, 1-8.
 4. Siqueira FS, Alessi RS, Cardenas AF, Kose C, Souza-Pinto SC, Bandeca MC, Loguercio AD, & Gomes JC (2016) New single-bottle ceramic primer: 6-month case report and laboratory performance *Journal of Contemporary Dental Practice* **17(12)** 1033-1039.
 5. Pieger S, Salman A, & Bidra AS (2014) Clinical outcomes of lithium disilicate single crowns and partial fixed dental prostheses: A systematic review. *The Journal Of Prosthetic Dentistry*, **112(1)**, 22-30.
 6. Sundfeld D, Palialol ARM, Fugolin APP, Ambrosano GMB, Correr-Sobrinho L, Martins LRM, & Pfeifer CS (2018) The effect of hydrofluoric acid and resin cement formulation on the bond strength to lithium disilicate ceramic *Brazilian Oral Research* 32-43.
 7. El-Damanhoury H, & Gaintantzopoulou MD (2017) Self-etching ceramic primer versus hydrofluoric acid etching: etching efficacy and bonding performance *Journal of Prosthodontic Research* **62(1)** 75-83.
-

8. Tian T, Tsoi JK, Matinlinna JP, & Burrow MF (2014) Aspects of bonding between resin luting cements and glass ceramic materials *Dental Materials* **30(7)** e147-162.
 9. Gómez MF, Dibb PRG, Goes MF (2018) Effect of acid etching on tridimensional microstructure of etchable CAD/CAM materials *Dental Materials* **34(6)** 944-955.
 10. Maruo Y, Nishigawa G, Irie M, Yoshihara K, Matsumoto T, & Minagi S (2016) Does acid etching morphologically and chemically affect lithium disilicate glass ceramic surfaces? *Journal Of Applied Biomaterials & Functional Materials*, **15(01)** 93-100.
 11. Guimarães HAB, Cardoso PC, Decurcio RA, Monteiro LFE, Almeida Ln, Martins WF, & Magalhães APR (2018) Simplified Surface Treatments for Ceramic Cementation: Use of Universal Adhesive and Self-Etching Ceramic Primer. *International Journal Of Biomaterials*, **(31)**.1-7
 12. Puppini-Rontani J, Sundfeld Neto D, Costa AR, Correr AB, Puppini-Rontani RM, Borges GA, Sinhoreti M, & Correr-Sobrinho L (2017) Effect of hydrofluoric acid concentration and etching time on bond strength to lithium disilicate glass ceramic *Operative Dentistry* **42(6)** 606-615.
 13. Brum R, Mazur R, Almeida J, Borges G, & Caldas D (2011) The influence of surface standardization of lithium disilicate glass ceramic on bond strength to a dual resin cement. *Oper Dent* **(36)** 478–85.
 14. Baratto SSP, Spina DRF, Gonzaga CC, Cunha LF, Furuse AY, Baratto Filho F, Correr GM (2015) Silanated Surface Treatment: Effects on the Bond Strength to Lithium Disilicate Glass-Ceramic. *Brazilian Dental Journal* **26(5)** 474-477.
 15. Ahrari F, Boruziniat A, Mohammadipour H, & Alirezaei M (2017) The effect of surface treatment with a fractional carbon dioxide laser on shear bond strength of resin cement to a lithium disilicate-based ceramic. *Dental Research Journal* **14(3)** 195-202.
-

16. Sundfeld D, Correr-Sobrinho L, Pini NIP, Costa AR, Sundfeld RH, Pfeifer CS, & Martins LRM (2016) Heat treatment-improved bond strength of resin cement to lithium disilicate dental glass-ceramic *Ceramics International* **42(8)** 10071-10078.
 17. Sundfeld Neto D, Naves LZ, Costa AR, Correr AB, Consani S, Borges GA, & Correr-Sobrinho L (2015) The effect of hydrofluoric acid concentration on the bond strength and morphology of the surface and interface of glass ceramics to a resin cement *Operative Dentistry* **40(5)** 470-479.
 18. Maier E, Bordihn V, Belli R, Taschner M, Petschelt A, Lohbauer U, & Zorzin J (2019) New approaches in bonding to glass-ceramic: self-etch glass-ceramic primer and universal adhesives *Journal of Adhesive Dentistry* **21(3)** 209-217.
 19. Siqueira FSF, Campos VS, Wendlinger M, Muso RAC, Gomes JC, Reis A, Cardenas AFM, Loguercio AD (2019) Effect of Self-Etching Primer Associated to Hydrofluoric acid or Silane on Bonding to Lithium Disilicate. *Brazilian Dental Journal*, **30(2)** 171-178.
 20. Liebermann A, Detzer J, & Stawarczyk B (2019) Impact of recently developed universal adhesives on tensile bond strength to computer-aided design/manufacturing ceramics *Operative Dentistry* **44(4)** 386-395.
 21. Prado M, Prochnow C, Marchionatti AM, Baldissara P, Valandro LF, & Wandscher VF (2018) Ceramic surface treatment with a single-component primer: resin adhesion to glass ceramics *Journal of Adhesive Dentistry* **20(2)** 99-105.
 22. Wille S, Lehmann F, & Kern M (2017) Durability of resin bonding to lithium disilicate and zirconia ceramic using a self-etching primer *Journal of Adhesive Dentistry* **19(6)** 491-496.
 23. Rodríguez RJL, Barquero PJA, Angulo GE, Fons-Font A, & -Salvador B JL (2017) Bonding to silicate ceramics: Conventional technique compared with a simplified technique *Journal of Clinical and Experimental Dentistry* **9(3)** e384-386
-

24. Tribst JP, Anami LC, Özcan M, Bottino MA, Melo RM, & Saavedra GS (2018) Self-etching primers vs acid conditioning: impact on bond strength between ceramics and resin cement *Operative Dentistry* **43(4)** 372-379.
25. Kimmich M, & Stappert CFJ (2013) Intraoral treatment of veneering porcelain chipping of fixed dental restorations. *The Journal Of The American Dental Association*. **144(1)** 31-44.
26. Prado M, Prochnow C, Marchionatti AM, Baldissara P, Valandro LF, & Wandscher VF (2018) Ceramic surface treatment with a single-component primer: resin adhesion to glass ceramics *Journal of Adhesive Dentistry* **20(2)** 99-105.
27. Ozcan M, Allahbeickaraghi A, & Dündar M (2012) Possible hazardous effects of hydrofluoric acid and recommendations for treatment approach: a review *Clinical Oral Investigations* **16(1)** 15-23.
28. Kelly JR, & Benetti P (2011). Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Australian Dental Journal*, **(56)** 84-96.
29. Lopes GC, Perdigão J, Baptista D, & Ballarin A (2019) Does a self-etching ceramic primer improve bonding to lithium disilicate ceramics? Bond strength and FESEM analyses *Operative Dentistry* **44(2)** 210-218.
30. Strasser T, Preis V, Behr M, & Rosentritt M (2018) Roughness, surface energy, and superficial damages of CAD/CAM materials after surface treatment *Clinical Oral Investigations* **22(8)** 2787-2797.
31. Souza ROA, Silva NR, Miranda LM, Araujo GM, Moura DMD, Barbosa HAM (2020) Two-year Follow-up of Ceramic Veneers and a Full Crown Treated With Self-etching Ceramic Primer: A Case Report. *Operative Dentistry* **00-0** 1-6.
32. Passos SP, Valandro LF, Amaral R, Özcan M, Bottino MA, Kimpara ET (2008)
-
-

Does adhesive resin application contribute to resin bond durability on etched and silanized feldspathic ceramic? *Journal of Adhesive Dentistry* (10) 455-60.

33. Nogueira IO, Oliveira PFG, Magno MB, Ferreira DMTP, Maia LC, Rabello, TB (2020) Does the application of an adhesive layer improve the bond strength of etched and silanized glass ceramics to resin-based materials? A systematic review and meta-analysis. *The Journal Of Prosthetic Dentistry*, 00 1-9.