



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS/ UAEMa**



**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PLASMA DE Ar e H₂ NAS PROPRIEDADES
DE MATERIAIS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA**

Lúcia Helena Marques de Almeida Lima

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook - UAEMa/UFCG

Campina Grande – PB

Junho/2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS/ UAEMa**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PLASMA DE Ar e H₂ NAS PROPRIEDADES
DE MATERIAIS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA**

Lúcia Helena Marques de Almeida Lima

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito parcial à Obtenção do título
de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook - UAEMa/UFCG

Campina Grande – PB

Junho/2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L732e

Lima, Lúcia Helena Marques de Almeida.

Estudo da influência do plasma de Ar e H₂ nas propriedades de materiais cerâmicos para aplicação odontológica / Lúcia Helena Marques de Almeida Lima. — Campina Grande, 2011.

165 f. : il. col.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) — Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof^o. Dr^o. Marcus Vinícius Lia Fook.

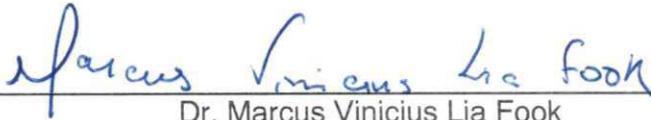
1. Cerâmicas. 2. Microestrutura. 3. Plasma. 4. Óxido de Alumínio. I. Título.

CDU-666.3(043)

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PLASMA DE Ar e H₂ NAS PROPRIEDADES DE
MATERIAIS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA.**

Lúcia Helena Marques de Almeida Lima

Tese Aprovada em 27/06/2011 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Orientador
UAEMa - UFCG



Dr. Clodomiro Alves Júnior
Examinador Externo
CT - UFRN



Dr^a. Luci Cristina de Oliveira Vercik
Examinadora Externa
FZEA - USP



Dr^a. Edilane Laranjeira
Examinadora Externa
CCT - UEPB



Dr. Gelmires de Araújo Neves
Examinador Interno
UAEMa - UFCG

Aos meus filhos Tomás Lúcio, Vítor Lúcio e Nádia, pela compreensão, carinho e amor compartilhados durante os anos de elaboração deste estudo, sentimentos que me ajudaram de forma intensa e que são impossíveis de descrever.

*A minha amada mãe **Geni**, cujo amor e solidariedade são indescritíveis.*

*E ao meu **Deus** que não cansou de me escutar em todos os momentos...*

AGRADECIMENTOS

À minha amada mãe Geni, que com palavras não consigo expressar a importância de tê-la ao meu lado nos momentos alegres e tristes, sempre ajudando de forma incansável durante estes anos.

Aos meus amados filhos Tomás Lúcio, Vítor Lúcio e Nádia, que trazem tanta luz e sentido para minha vida, e fonte do sentimento mais profundo de amor.

Ao meu pai querido, Fernando, pelo seu apoio, ensinamentos de honestidade, dignidade, fraternidade e tantas outras lições de vida capazes de me orientar durante os caminhos na minha vida.

À minha irmã Vera Lúcia, pelo apoio mesmo que distante, escutando os desabafos das dificuldades, mas sempre com palavras de paz transmitidas.

Ao irmão Dionísio, pela compreensão e ajuda nos problemas do dia a dia.

À Marcelino, pelos filhos que tivemos juntos.

Ao orientador Marcus Vinícius Lia FooK, que soube conduzir a minha orientação de forma inteligente, com argumentações científicas e sugestões “provocantes” para o desenvolvimento do conhecimento microestrutural das cerâmicas odontológicas.

À empresa Cemat/ sistema cerâmico *Alglass*, que acreditou no nosso estudo, disponibilizando todo o material necessário para realização deste trabalho.

À professora Iracilda Zeppone Carlos, pela orientação nos ensaios de citotoxicidade e utilização do Laboratório de Imunologia Clínica e Biologia Molecular do Departamento de Análises Clínicas da UNESP/ Araraquara.

Ao Prof. Clodomiro Alves Junior pelas orientações na realização do tratamento com Plasma, assim como, pelo uso dos equipamentos do Labplasma.

Ao corpo docente de Engenharia de Materiais, em especial a Profa. Lisiane Navarro de Lima Santana e Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pela gentileza e contribuições.

Aos membros da banca examinadora, pela colaboração, disposição e correções indispensáveis.

À Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, pela liberação das atividades de docente durante a realização deste trabalho.

Aos colegas do grupo de biomateriais da UFCG, em especial a Carol, Thiago, Rosseberg, Rita, Adriana, Márcio, Eriberto e Andreas, que tiveram participação efetiva neste trabalho.

Aos colegas Wladymyr, Greyce e Isabel, pela convivência harmoniosa durante o tempo que passamos juntos em Araraquara.

Aos colegas do curso de Engenharia Mecânica, nas pessoas de Rômulo e Zoroastro, pela ajuda na execução dos ensaios mecânicos.

As amigas Alcione, Zilda, Linalda e Nadja, pelos momentos de estudo compartilhados nas etapas iniciais deste doutorado, as quais foram fundamentais para o término deste trabalho.

Aos Laboratórios DentaFix e Ero, nas pessoas de Oriel, Hygia, Elias e Geisiel por gentilmente ter disponibilizado o uso dos seus equipamentos para realização deste trabalho.

As minhas secretárias do consultório Sueli e Carol pela coordenação nos momentos ausentes.

Aos funcionários de Engenharia de Materiais : Márcia, Violeta, André, Emanuel, Geraldo e Sr. Fernandes e todos os outros.

Aos pacientes pela confiança e compreensão em tantos desmarques ocorridos, sabendo esperar pacientemente pelo meu retorno de forma admirável.

À todos aqueles que por ventura possa ter esquecido neste momento, mas que estão marcados no meu coração eternamente.

Por fim, fica o agradecimento a quem utilizar essa tese da melhor forma, pois é isso que faz todo esse trabalho valer à pena.

Que a felicidade não dependa do tempo, nem da paisagem, nem da sorte, nem do conhecimento, nem do dinheiro. Que ela possa vir com toda a simplicidade, de dentro para fora, de cada um para todos. Que as pessoas saibam falar, calar, e acima de tudo ouvir. Que tenham amor ou então sintam falta de não tê-lo. Que tenha ideal e medo de perdê-lo. Que amem ao próximo e respeitem sua dor, para que tenhamos certeza de que viver vale a pena.

Flávia C. Nery

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PLASMA DE Ar e H₂ NAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

RESUMO

Atualmente o desenvolvimento das pesquisas com material cerâmico de infraestrutura visa produzir cerâmicas resistentes, tenazes, com adesão físico-química entre as interfaces de infraestrutura e recobrimento estético, como também, na interface de cimentação, visando obter uma aparência estética adequada e desempenho confiável para aplicações odontológicas. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do plasma de Argônio e Hidrogênio, nas propriedades de cerâmicas à base de alumina infiltrada com vidro de aluminosilicato de lantânio por sinterização convencional e plasma para aplicação odontológica. Inicialmente, as matérias primas foram caracterizadas quimicamente e a seguir foram confeccionados corpos de prova de acordo com o método preconizado pelo sistema cerâmicos utilizado no estudo e pela Norma ISO 6872, para infraestrutura cerâmica. Os substratos foram submetidos a caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de FOURIER (FTIR), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Molhabilidade pelo ângulo de contato e gota sésil, Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Resistência à flexão de três pontos, Microdureza Vickers, Densidade e Porosidade Aparente e Ensaio de Citotoxicidade. Os resultados por FTIR apresentaram informações estruturais das bandas dos grupamentos característicos da molécula em estudo. Na análise feita no MEV observou-se uma microestrutura composta de alumina, vidro de aluminosilicato de lantânio, confirmados através da análise por EDS. Pelo DRX a confirmação dos composto químicos presentes, sem variação significativa da cristalinidade, tamanho do cristalito e microdeformação. A molhabilidade permitiu classificar as superfícies analisadas em hidrofóbicas ou hidrofílicas. As amostras com plasma e vidro (284,14 MPa ± 10,86), foram as que apresentaram média mais elevada para o teste de resistência à flexão em três pontos, seguido da amostra convencional (257,82 MPa ± 12,42), plasma (221,06 MPa ± 15,25) e sinterizadas sem vidro (32,98 MPa ± 6,66). Os maiores valores medios de microdureza Vickers foram para as amostras com plasma e vidro (1505,40 ± 199,42). A análise estatística aplicada foi o teste F(ANOVA) com comparações pareadas de Tukey e teste t-Student, com diferença significativa a nível de 5% e p< 0,001. Os corpos de prova cerâmicos apresentaram modificação físico-química da superfície, com aumento de 10,20% na resistência à flexão e 28,53% de microdureza Vickers, quando comparados aos com tratamento convencional.

Palavras-chave: 1 Cerâmicas. 2 Microestrutura. 3 Plasma. 4 Óxido de Alumínio.

INFLUENCE OF Ar AND H₂ PLASMA ON THE PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS FOR ODONTOLOGICAL APPLICATION

ABSTRACT

Currently the development of research on ceramic materials aims to produce resistant, tenacious ceramics, with physical-chemical adhesion at the interfaces of infrastructure and aesthetic covering, as well as, at the cement interface, aiming to get an adequate aesthetic appearance and a trustworthy performance for odontological applications. This work had as objective to evaluate the influence of the plasma of Argon and Hydrogen, on the properties of the alumina based ceramics infiltrated with lanthanum aluminosilicate glass obtained by conventional sintering and plasma treatment for odontological application. Initially, the starting substances were chemically characterized and test bodies were manufactured in accordance to with the method recommended for the utilized ceramic system according to the Norm ISO 6872, for ceramic infrastructure. The substrates were submitted to FT-IR spectroscopy, Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), the contact angle adhesion and sessile drop adhesion, X-ray diffraction (DRX), X-ray Fluorescence, Resistance to three point deformation, Microhardness Vickers, Mercury Porosimetry and cell toxicity. The FT-IR results presented structural information via characteristic bands of functional groups of molecules considered in study. By Electron microscopy, a composite microstructure of alumina, glass and lanthanum aluminosilicate was observed, which was confirmed through EDS analysis. From X-ray diffraction, the chemical compounds were confirmed, without significant variation of the cristallinity, crystal size and microdeformations. The adhesion allowed to classify the surfaces in hydrophilic or hydrophobe ones. The samples with plasma and glass (284,14 MPa \pm 10,86), presented the highest values for the deformation resistance test at three points, followed by the conventional sample (257,82 MPa \pm 12,42), plasma (221,06 MPa \pm 15,25) and the sintered ones without glass (32,98 MPa \pm 6,66). The biggest average values of microhardness Vickers were found for the samples with plasma and glass (1505,40 \pm 199,42). The applied statistical method was the F test (ANOVA) with comparisons of Tukey and the t-Student test, with significant differences in the confidence levels of 5% and $p < 0,001$, respectively. The ceramic test bodies presented physical-chemical modifications of the surface, with increase of 10,20% in the deformation resistance and 28,53% in microhardness Vickers, when compared to those with conventional treatment.

Keywords: 1 Ceramics. 2 Microstructure. 3 Plasma. 4 Aluminum Oxide.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
MENSAGEM	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
SUMÁRIO	vi
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE QUADROS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIações	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3 REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1 CERÂMICA ODONTOLÓGICA	8
3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	15
3.3 CERÂMICAS À BASE DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO	24
3.4 SISTEMAS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA	29
3.4.1 Cerâmicas Feldspáticas.....	32
3.4.2 Sistema IPS Empress	33
3.4.3 Sistema IPS Empress 2	35
3.4.4 InCeram	38
3.4.4.1 <i>InCeram Alumina</i>	39
3.4.4.2 <i>InCeram Spinell</i>	41
3.4.4.3 <i>InCeram Zircônia</i>	43
3.5 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE POR PLASMA.....	46
3.5.1 Sinterização	53
3.5.2 Técnicas de sinterização.....	57
3.5.3 Sinterização por plasma.....	57
3.6 MOLHABILIDADE	59

3.7 BIOCMPATIBILIDADE	62
3.7.1 Testes de Biocompatibilidade	64
3.7.1.1 <i>Teste de Citotoxicidade</i>	65
4 MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1 MATERIAIS.....	69
4.1.1 Sistema Cerâmico.....	69
4.1.2 Animais	70
4.1.3 Gases: Argônio e Hidrogênio.....	70
4.2 MÉTODOS	70
4.2.1 Confecção do Molde em Aço Inox (1040)	71
4.2.2. Sistema Cerâmico AL (Barbotina).....	72
4.2.3 Conformação dos Corpos de Prova	72
4.2.4 Sinterização Convencional do Sistema Cerâmico.....	76
4.2.5 Infiltração do Vidro de Aluminosilicato de Lantânio.....	76
4.2.6. Processo de tratamento a Plasma	78
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	79
4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de FOURIER (FTIR)	79
4.3.2 Difração de Raios X (DRX)	80
4.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	81
4.3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	82
4.3.5 Caracterização Microestrutural	82
4.3.5.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	82
4.3.5.2 <i>Microscopia Ótica (MO)</i>	83
4.3.6 Caracterização Físico-Química	84
4.3.6.1 <i>Tensão Superficial / Molhabilidade</i>	84
4.3.6.2 <i>Densidade e Porosidade Aparente</i>	86
4.3.7 Caracterização Mecânica.....	87
4.3.7.1 <i>Resistência à fratura por flexão de três pontos</i>	87
4.3.7.2 <i>Microdureza Vickers</i>	89
4.3.8 Determinação da Citotoxicidade pelo MTT	91

4.3.8.1 <i>Preparo das amostras para o Teste de Citotoxicidade</i>	92
4.3.8.2 <i>Esterilização do Material para o Teste de Citotoxicidade</i>	92
4.3.8.3 <i>Obtenção das células do Exsudato Peritoneal</i>	93
4.3.8.4 <i>Avaliação da viabilidade celular das células peritoneais aderentes</i>	97
4.3.8.5 <i>Determinação da produção de Óxido Nítrico</i>	99
4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS DADOS.....	100
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	102
5.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	105
5.3 MICROSCOPIAS ÓTICAS.....	107
5.4 MICROSCOPIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)	111
5.5 MOLHABILIDADE	118
5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	123
5.7 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA: Microdureza Vickers.....	126
5.8 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA: Resistência à Flexão de 3 pontos	129
5.9 DENSIDADE E POROSIDADE(Porosimetria de Mercúrio).....	131
5.10 ENSAIO DE CITOTOXICIDADE	135
5.10.1 Avaliação da Viabilidade Celular de Macrófagos	135
5.10.2 Determinação da produção de óxido nítrico	138
6 CONCLUSÕES	141
REFERÊNCIAS	144

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Ciclo de sinterização do sistema cerâmico AL.....	76
Tabela 2	Ciclo de infiltração do vidro do sistema cerâmico.....	77
Tabela 3	Concentração dos elementos químicos encontrados nas amostras cerâmicas sinterizadas sem vidro.....	105
Tabela 4	Concentração dos elementos químicos encontrados no vidro do sistema cerâmico AL.....	105
Tabela 5	Concentração dos elementos químicos encontrados no corpo de prova após o processo de sinterização convencional e infiltração do vidro a 1110°C, do sistema cerâmico AL.....	106
Tabela 6	Concentração dos elementos químicos encontrados no corpo de prova após o tratamento com plasma e infiltração do vidro a 1110°C, do sistema cerâmico AL.....	106
Tabela 7	Valores médios de cristalinidade, tamanho de cristalito e microdeformação dos corpos de prova com tratamentos convencionais e modificados por plasma.....	125
Tabela 8	Valores de microdureza Vickers das amostras sinterizadas/ infiltradas e das sinterizadas/ infiltradas/ plasma/ vidro.....	127
Tabela 9	Estatísticas do ensaio de microdureza Vickers das amostras cerâmicas.....	129
Tabela 10	Estatísticas da resistência à flexão de três pontos das amostras cerâmicas.....	130
Tabela 11	Valores médios de porosidade aparente, área total do poro e densidade aparente dos corpos cerâmicos do estudo.....	132
Tabela 12	Avaliação estatística da viabilidade celular dos blocos cerâmicos.....	137
Tabela 13	Avaliação estatística da produção de óxido nítrico dos blocos cerâmicos do estudo.....	139

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1	Composição das cerâmicas odontológicas	9
Quadro 2	Médias, desvios padrão e análise estatística de resistência à flexão(σ) módulo de elasticidade(E), dureza, densidade e volume da fase de Alumina (%Al ₂ O ₃).	23
Quadro 3	Tipos de sistemas cerâmicos disponíveis no mercado e suas características	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Unidade estrutural básica da fase vítrea.....	10
Figura 2	Os três modos de deslocamento das superfícies da trinca.....	20
Figura 3	Fratura de microestrutura cerâmica na área de conexão.....	22
Figura 4	Estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	26
Figura 5	Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento.....	49
Figura 6	Fluxograma para elaboração do estudo.....	69
Figura 7	Matriz de aço inox para confecção dos corpos de prova.....	71
Figura 8	Base de gesso para apoio da matriz.....	72
Figura 9	Isolamento da matriz com material vegetal (banha de cacau).....	73
Figura 10	Barbotina de alumina pronta para aplicação.....	74
Figura 11	Pincelamento da barbotina na matriz de aço inox.....	74
Figura 12	Utilização do secador de bancada.....	74
Figura 13	Secagem das amostras no forno.....	75
Figura 14	Remoção dos corpos de prova da matriz.....	75
Figura 15	Corpos de prova prontos para a sinterização.....	75
Figura 16	Preparo do vidro aluminossilicato de lantânio.....	77
Figura 17	Amostras com vidro de aluminossilicato de lantânio aplicado.....	77
Figura 18	Modelo esquemático do equipamento de plasma.....	79
Figura 19	Corpo de prova no tratamento por plasma.....	79
Figura 20	Tensão superficial nas interfaces das fases distintas.....	84
Figura 21	Ângulo de contato resultante das forças intermoleculares da superfície dos materiais.....	85
Figura 22	Corpo de prova posicionado para ensaio de flexão de três pontos.....	88
Figura 23	Amostra embutida em tubo de acrílico para realização do ensaio de microdureza Vickers.....	89
Figura 24	Esquema representativo de aplicação do método Vickers.....	90
Figura 25	Corpo de prova posicionado para mensurar a dureza Vickers no microdurômetro.....	91
Figura 26 a e b	Procedimento de inoculação de 3 ml de tioglicolato de sódio (3%) na cavidade peritoneal de camundongos Swiss.....	94
Figura 27	Posicionamento do camundongo Swiss, após retirada da câmara de CO_2	94
Figura 28	Exposição da cavidade peritoneal do camundongo Swiss.....	94
Figura 29	Inoculação de 5ml de PBS gelado na cavidade peritoneal.....	95
Figura 30	Massagem da cavidade peritoneal para liberação dos macrófagos.....	95
Figura 31	Aspiração do líquido peritoneal contendo macrófagos elicitados.....	95

Figura 32	Manutenção dos tubos com os macrófagos em banho de gelo	95
Figura 33	Células coletadas sendo lavadas três vezes com 5 mL de PBS, com pH 7.2, em centrífugada refrigerada.....	96
Figura 34	Após as centrifugações, as células sedimentadas no fundo dos tubos.....	96
Figura 35	Diluição das células coletadas de camundongos em Líquido de Lázarus	96
Figura 36	Distribuição das células (macrófagos) diluídas em câmara de Neubauer	96
Figura 37	Contagem das células em microscópio ótico para ajuste do número de macrófagos	97
Figura 38	Aspecto da viabilidade das células (macrófagos) peritoneais dos camundongos.....	97
Figura 39	Adição de 1,0 ml da suspensão celular em placas de cultura incubadas a 37°C por 60 min em estufa com tensão constante de 5% de CO ₂	98
Figura 40	Após a retirada da estufa, macrófagos aderidos no fundo dos poços da placa de cultura celular.....	98
Figura 41	Colocação das amostras nos poços da placa de cultura celular	98
Figura 42	Adição de 100 µL de MTT e incubação em estufa, por 3 horas	98
Figura 43	Células aderentes intensificando a cor azul dos cristais de formazan formados.....	99
Figura 44	Espectrofotômetro para leitura da densidade ótica.....	99
Figura 45	Espectro de FTIR para o líquido do sistema AL.	102
Figura 46	Espectro de FTIR para a barbotina do sistema AL.....	103
Figura 47	Espectro de FTIR para Al ₂ O ₃ sinterizada e infiltrada a 1110°C.....	104
Figura 48	Espectro de FTIR para Al ₂ O ₃ sinterizada a 1120°C e plasma.....	104
Figura 49 a e b	Micrografia ótica da alumina sinterizada sem infiltração vítrea. Aumento 100x(a) e 700x(b)	108
Figura 50 a e b	Micrografia ótica da alumina sinterizada com infiltração vítrea. Aumento 350x(a) e 700x(b).....	109
Figura 51 a e b	Micrografias dos corpos de prova cerâmico após tratamento com plasma de argônio e hidrogênio. Aumento 350x (a) e 700x (b).....	110
Figura 52 a e b	Alumina sinterizada com tratamento plasma e aplicação de vidro de lantânio. Aumento 350x (a) e 700x (b).....	110
Figura 53 a e b	Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada. (a) 500X e (b) 2000X. ...	111
Figura 54	Análise por EDX da microestrutura de alumina AL sinterizada. Aumento 2000X.	112
Figura 55 a e b	Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada. Aumento (a e b) 10000X.	112
Figura 56 a e b	Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada e infiltrada com vidro de aluminossilicato de lantânio. (a) 2000X (b) 5000X.	113

Figura 57	Análise por EDS da microestrutura de alumina AL sinterizada e infiltrada com o vidro de aluminosilicato de lantânio. Aumento 2000X	113
Figura 58 a e b	Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada e infiltrada com vidro de aluminosilicato de lantânio e tratamento a plasma. (a)2000X (b) 5000X.....	114
Figura 59	Espectroscopia dispersiva de raios X das amostras com tratamento com plasma.	114
Figura 60 a e b	Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada e infiltrada com vidro de aluminosilicato de lantânio, tratamento a plasma e adição do vidro. (a)2000X (b)5000X.....	116
Figura 61 a e b	Espectroscopia dispersiva de raios X das amostras com tratamento com plasma e vidro, avaliadas de forma pontual	117
Figura 62	Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada e infiltrada com vidro de aluminosilicato de lantânio, tratamento a plasma e adição do vidro aumento 10000X.	117
Figura 63	Espectroscopia dispersiva de raios X das amostras com tratamento com plasma e vidro, avaliadas de forma pontual no aumento de 10000X.	118
Figura 64	Molhabilidade das amostras de alumina sinterizadas a 1120°C, sem o vidro de aluminosilicato de lantânio.....	119
Figura 65	Valores de ângulo de contato obtidos a partir de uma gota de água destilada gotejada, nas diferentes superfícies cerâmicas.	120
Figura 66	Difratogramas de raios X para ASAL, AIAL e AIP	124
Figura 67	Difratograma das amostras cerâmicas sinterizadas e vidro sem tratamento por plasma, com varredura da superfície em ângulos menores.....	126
Figura 68	Difratograma das amostras cerâmicas sinterizadas e vidro comm tratamento por plasma, com varredura da superfície em ângulos menores.	126
Figura 69	Porosimetria de mercúrio do corpo de prova sinterizado sem vidro.....	134
Figura 70	Porosimetria de mercúrio do corpo de prova sinterizado com vidro.....	134
Figura 71	Porosimetria de mercúrio do corpo de prova sinterizado com vidro e plasma.....	135
Figura 72	Porosimetria de mercúrio do corpo de prova sinterizado com vidro, plasma e vidro.....	135
Figura 73	Viabilidade celular dos macrófagos por meio do ensaio do MTT na presença de blocos cerâmicos.....	136
Figura 74	Produção de óxido nítrico por macrófagos de camundongos Swiss na presença de blocos cerâmicos tratados com plasma, plasma e vidro e do sistema convencional.	139

SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	Ampere, unidade de medida de intensidade de corrente elétrica
AIAL	Alumina sinterizada infiltrada da Alglass
AIP	Alumina sinterizada infiltrada e plasma
AIPV	Alumina sinterizada infiltrada plasma e vidro
Alglass	Alumina comercial da Celmat, Brasil
Ameia	Parte de cima de qualquer coisa, elevado
ANOVA	Análise de variância
Ar	Argônio
ASAL	Alumina sinterizada da Alglass.
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD/CAM	Computer – aided – desing/ Computer – aided – manufacturing.
CCT	Centro de Ciências Tecnológicas
cm	Centrímetros.
DRX	Difração de Raios X
E	Módulo de elasticidade.
Edêntulo	Sem elementos dentarios.
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
EEO	Espectroscopia de Emissão Ótica
e ⁻	Elétron
<i>et al</i>	e outros (de <i>et alli</i>)
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier
GPa	Giga Pascal
G	Átomo do gás no estado fundamental
G ⁺	íon do gás
H	Medida de dureza
Hv	Dureza Vickers
<i>InCeram</i>	Cerâmica infiltrada
<i>Inlays</i>	Restaurações indiretas sem recobrimento de cúspides

ISO	International Organization for Standardization
JCPDS	Internacional Center for Diffraction Data
JEOL	Marca do fabricante do microscópio eletrônico de varredura – IME
Labplasma	Laboratório de Processamento de Materiais a Plasma
LaMMEA	Laboratorio Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas
LPS	Lipopolissacarídeo
Mbar	Milibar, unidade de pressão
Metal free:	Coroa total em porcelana, sem metal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Min	minuto
ml	mililitro
mm	milímetros
MO	Microscópio Óptico
MPa	Mega Pascal.
MTT	Brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil-tetrazólio)
N	Nitrogênio
NO	Óxido Nítrico
<i>Onlays</i>	Restaurações indiretas com recobrimento de cúspides
PAT1	Tempo de permanência inicial
PAT2	Tempo de permanência final
PBS	Solução salina tamponada de fosfatos (<i>Phosphate- buffered saline</i>)
PPFs	Próteses Parciais Fixas
s	segundo
SBCAL	Sociedade Brasileira de Ciências em Animais de Laboratório
sccm	Centímetro cúbico por minuto padrão
SFB	Soro Fetal Bovino
T1	Temperatura inicial
T2	Temperatura final
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia e Materiais
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte

UNESP	Universidade Estadual Paulista Prof. Júlio de Mesquita Filho
V	Voltagem
V1	Taxa de aquecimento inicial
V2	Taxa de aquecimento final
Vita	Companhia alemã patente do <i>In-Ceram</i>
α	Alfa
γ	Gama
σ	Tensão
σ_{Max}	Tensão máxima
γ_{LG}	Tensão superficial líquido/vapor
γ_{LS}	Tensão superficial líquido/sólido
γ_{SG}	Tensão superficial sólido/vapor
°C	Graus Celsius
μm	Micrômetros

1 INTRODUÇÃO

A busca crescente por reabilitações mais estéticas tem exigido dos estudiosos da ciência dos materiais, indústria odontológica e dos profissionais de odontologia, o aprofundamento de suas pesquisas a fim de desenvolver técnicas e tecnologias que consigam atender a esses anseios sem que haja comprometimento na qualidade funcional da restauração final (GARCIA; LANDESMAN, 2000).

As restaurações metalo-cerâmicas têm sido usadas na Odontologia para a confecção de próteses parciais fixas há muito tempo e com excelentes resultados. Entretanto, a presença do metal como infraestrutura induz a alta condutibilidade térmica e excessiva radiopacidade, fatores que resultam em sensibilidade térmica com maior potencial de irritação pulpar e impedem a transmissão de luz, que inviabiliza a excelência estética de ser alcançada (NISHIOKA; CARVALHO; ALMEIDA, 2002, FRANCISCHONE; CONEGLIAN; CARVALHO, 2004).

As cerâmicas dentárias vêm sendo amplamente utilizadas na odontologia em decorrência da biocompatibilidade, estabilidade química, resistência à compressão, resistência à abrasão, baixa condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica próximo ao da estrutura dental, integridade marginal, estabilidade de cor e, principalmente, elevado potencial para simular a aparência dos dentes devido à translucidez e opalescência, além de reter menos biofilme (MIRANDA, 2005).

Apesar destas características, a sua aplicabilidade é limitada em função das suas propriedades mecânicas serem, em muitos aspectos, inferiores às dos metais, tendo como principal desvantagem a disposição à fratura catastrófica (de forma frágil) com muito pouca absorção de energia quando expostas às tensões de tração ou flexão. Não obstante, as ligas metálicas odontológicas são, geralmente, mais tenazes e resistentes à fratura quando submetidas a diferentes tipos de tensões (CALLISTER, 2002; ANUSAVICE, 2005).

A biocompatibilidade e estética favorável incentivam o uso de restaurações cerâmicas sem a presença de metal (*metal-free*), e essas características têm levado a substituição progressiva da infraestrutura metálica

pela infraestrutura cerâmica em resposta ao desenvolvimento de novos materiais cerâmicos e aperfeiçoamento dos sistemas de processamento laboratoriais (JORGE, 2007).

A grande popularidade das cerâmicas se dá nas indicações clínicas de substituições unitárias de dentes da região anterior da boca, por conta das principais falhas serem encontradas na região posterior, particularmente nos casos de indicação de próteses parciais fixas múltiplas. O uso de próteses odontológicas totalmente cerâmicas em regiões de dentes posteriores exige consideravelmente mais do desempenho do aparelho protético. O sistema mecânico de forças e tensões na região posterior é bem mais complexo que na região anterior da boca e fatores como os níveis de carga mastigatória são duas vezes a três vezes maiores na região posterior do que na região anterior (BAKKE, 1993). Desta forma, a mastigação nesta região impõe uma constante alternância de tensões compressivas ao longo das três dimensões do sistema dentário (FERNANDES et al., 2003).

O surgimento da odontologia adesiva e de cerâmicas reforçadas, que apresentam resistência superior à feldspática, possibilita a confecção de elementos unitários, assim como de próteses fixas posteriores de extensão limitada, dependendo do sistema cerâmico. Portanto, a tecnologia das cerâmicas odontológicas tem se desenvolvido rapidamente no campo das pesquisas, visando associar a redução da contração de sinterização, o aumento da resistência com a manutenção das propriedades óticas e estéticas (CONCEIÇÃO, 2005).

A aderência de recobrimento estético cerâmico com outros materiais tem sido objetivo de várias pesquisas na tentativa de avaliar o comportamento mecânico destas interfaces (DIAS et al., 2005). Fato este verificado por Malhotra e Maickel (1980) que relatam que a presença de elementos químicos adequados nas superfícies dos materiais envolvidos pode promover aderência química que geralmente é mais eficaz do que a mecânica. Baseado nas superfícies de fraturas próximas ou na região das interfaces, Dias et al., (2005) verificaram que o tipo de fratura está relacionado com o grau de aderência dos materiais estudados.

A tecnologia do plasma vem sendo largamente utilizada em tratamentos de superfície de uma grande variedade de materiais sólidos, resultando em grandes alterações, desde o ponto de vista físico-químico e até de sua microestrutura. Em anos recentes, o campo de aplicações da descarga gasosa a plasma tem se expandido rapidamente. Isto devido, dentre outras razões, a grande flexibilidade química oferecida pelos aspectos do plasma em equilíbrio (GUERRA et al, 2007). O tratamento por plasma pode ser empregado para modificar as superfícies carbonosas e vítreas como as superfícies de grafite, de cerâmicas, fibras de carbono entre outros (VALENTE, 2001).

As carências descritas nas próteses metalo-cerâmicas poderiam ser reparadas com restaurações fabricadas exclusivamente com materiais cerâmicos com melhores propriedades mecânicas, obtendo-se melhoria do ponto de vista estético e de biocompatibilidade. Há algum tempo novas tecnologias dentais têm experimentado um contínuo desenvolvimento. Apesar disso, nenhuma delas chegou a se impor realmente, pela falta de resistência mecânica.

Na literatura são citadas manobras para aumentar a resistência mecânica das modalidades restauradoras cerâmicas como: troca iônica, cristalização controlada, confecção de rede microcristalina, uso de cimentos adesivos e utilização de infraestrutura metálica (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2004). Tomando-se como referência estas modalidades de estudo e na busca por melhorias das propriedades dos materiais cerâmicos, bem como, o aumento do uso de materiais compósitos na odontologia, faz com que se avalie uma técnica inovadora na tentativa de solucionar em parte essa exigência: a técnica de tratamento de superfície por plasma.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do plasma de Argônio e Hidrogênio nas propriedades de materiais cerâmicos convencionais à base de alumina infiltrada com vidro aluminossilicato de lantânio para aplicação odontológica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar quimicamente as matérias primas;
- Avaliar a superfície dos materiais nas diversas condições pesquisadas;
- Classificar o grau de molhabilidade da superfície dos compostos cerâmicos com tratamento convencional e tratados a plasma;
- Verificar a influência do plasma de Argônio e Hidrogênio sobre as propriedades mecânicas e químicas;
- Comparar as propriedades mecânicas dos compostos cerâmicos obtidos nas diversas condições pesquisadas;
- Avaliar a Citotoxicidade do material cerâmico convencional e tratado a plasma;
- Em função dos resultados obtidos avaliar a modificação por plasma.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CERÂMICA ODONTOLÓGICA

Cerâmicas odontológicas são materiais compostos por elementos metálicos e não-metálicos que apresentam, quando comparados aos metais e compósitos utilizados em restaurações odontológicas, vantagens como a alta capacidade de mimetizar os dentes naturais devido à capacidade de reproduzir as características óticas observadas nos dentes naturais, boa biocompatibilidade, estabilidade química e física, mantendo a cor e a textura por períodos prolongados, além de resistência à abrasão. Entretanto, as cerâmicas odontológicas apresentam características que fazem com que seu uso seja restrito a casos clínicos específicos. Dentre estas características destacam-se a baixa tenacidade à fratura em relação aos metais e dureza elevada que pode provocar desgaste do esmalte do dente antagonista quando sua superfície encontra-se rugosa ou quando o paciente apresenta alguma parafunção, como por exemplo, o bruxismo (CRAIG; POWERS, 2004; ANUSAVICE, 2005).

Nas três últimas décadas a preocupação com a estética odontológica passou a ocupar lugar de grande destaque na humanidade. O tratamento odontológico estético teve um avanço com a introdução de novas tecnologias e modalidades de tratamento. A odontologia evoluiu para a inclusão da arte, com finalidade de alcançar resultados visivelmente melhores, e a cerâmica foi fundamental neste processo (ROMANO, 2006).

A porcelana convencional é uma cerâmica baseada em uma rede de sílica (SiO₂) e óxido de potássio, feldspato (K₂O. Al₂O₃. 6SiO₂) ou soda-feldspato (Na₂O. Al₂O₃. 6SiO₂), ou ambos e com proporções em média entre 75 e 85% de feldspato, 12 a 22% de quartzo ou sílica e de 3 a 5% de caulim (ALVAREZ-FERNANDES et al., 2003). Os feldspatos são relativamente puros e sem cor, sendo que a quantidade de óxidos de sódio e de potássio pode variar consideravelmente. Para uso odontológico prefere-se o feldspato com alto conteúdo de potássio, devido a sua resistência ao escoamento sob altas temperaturas (FERNANDES NETO; SIMAMOTO Jr., 2006). Pigmentos, opacificadores e vidros são adicionados para controlar a temperatura de fusão,

temperatura de sinterização, coeficiente de contração térmica e solubilidade. Os feldspatos usados são relativamente puros e sem cor. Os pigmentos constituem porcentagem pequena da mistura e são adicionados para produzir os matizes dos dentes naturais ou aparência dos materiais restauradores estéticos que possam estar presentes nos dentes adjacentes. (ANUSAVICE, 2005). No quadro 1 pode-se observar a proporção aproximada da composição das cerâmicas odontológicas.

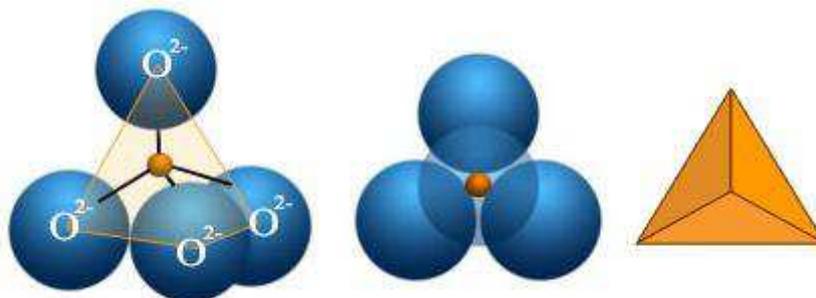
Quadro 1. Composição das cerâmicas odontológicas.

Composto	Proporção Aproximada	Função
Feldspato	75-85%	Forma a fase vítrea da porcelana/ Translucidez Feldspato de potássio - aumenta à viscosidade, /controla a manipulação/melhora a translucidez/ funde o caulim e o quartzo. Feldspato de sódio – diminui a temperatura de fusão/ dificulta a manipulação.
Quartzo	12-22%	Forma a fase cristalina.
Caulim	3- 5%	Maleabilidade a massa / Opacidade.
Fundentes	Variável	Bórax / carbonatos/ oxido de zinco - diminuem o ponto de fusão.
Pigmentos/Corantes	Variável (<1%)	Dá cor e textura. Óxidos metálicos de cobre, cromo, magnésio, cobalto, titânio, níquel.
Maquiadores	Variável	Caracterização e individualização.
Opacificadores	Variável	Mascarar zonas subjacentes

Fonte: Alvarez-Fernandes et al., 2003.

Os vários componentes da porcelana combinados resultam em duas fases principais: fase cristalina, ou mineral e a fase vítrea, ou matriz de vidro baseada na estrutura de sílica. Esta estrutura é caracterizada por tetraedro Si e O, no qual um cátion de Si⁺⁺ é posicionado ao centro, com ânions de O²⁻ em cada uma das quatro extremidades. Esta estrutura resultante não é compacta, possuindo características tanto covalentes quanto iônicas. A Figura 1 representa o tetraedro SiO₄ que constitui a unidade estrutural básica da fase vítrea (TRAITTEL, 2006). A fase vítrea é formada durante o processo de queima e possuem propriedades típicas de um vidro, como friabilidade, padrão de fratura não direcional e alta tensão superficial no estado líquido. A fase cristalina inclui sílica ou quartzo e alguns óxidos metálicos (PARREIRA; SANTOS, 2005).

Figura 1. Unidade estrutural básica da fase vítrea



Fonte: www.visionlearning.com/library/modules/mid140 - Capturado em 19 de abril 2009.

As cerâmicas odontológicas possuem uma série de características intrínsecas desejáveis, como biocompatibilidade, resistência a compressão e abrasão, radiopacidade, quimicamente estável, condutividade térmica e coeficiente de expansão linear similares aos da dentina e esmalte dentário, com percolação mínima quando há boa adaptação marginal, assim como, estabilidade de cor, com excelente potencial para simular a aparência dos dentes naturais (BALDISSEROTTO et al., 2003; ROCHA; ANDRADE; SEGALLA, 2004; KINA, 2005).

A primeira coroa totalmente cerâmica a recobrir o elemento dentário em toda sua extensão de sua coroa clínica foi a coroa conhecida como jaqueta de porcelana e durante décadas, esta foi a restauração mais estética que a

odontologia poderia oferecer. As cerâmicas empregadas nas coroas de jaqueta eram porcelana convencional feldspáticas de médio e alto ponto de fusão ou porcelana aluminizada de baixa resistência (RIZKALLA; JONES, 2004). A adaptação das coroas de jaqueta de porcelana aluminizadas era limitada pelo uso de matrizes de lâmina de platina e pela contração de queima das porcelanas (PIDDOCK; QUALTROUGH, 1990). Apesar de uma interação de reflexão ótica muito semelhante às estruturas dentárias, inércia química, propriedades de solubilidade e corrosão adequadas e tolerância ao meio bucal, suas propriedades mecânicas, entretanto, apresentavam comportamento pouco plástico, tenacidade precária, baixa maleabilidade e sensivelmente friável, contra-indicando sua utilização em regiões de suporte de carga ou estresse mastigatório (KINA, 2005).

Diferentes mecanismos foram introduzidos para melhorar as características das cerâmicas, reduzindo seu potencial de falhas sobre estresse oclusal, e um dos métodos mais efetivos envolve o fortalecimento das estruturas cerâmicas através de um suporte interno metálico (coping metálico) sobre as quais a cerâmica é aplicada. Este sistema metal + cerâmica ou metalocerâmica parece ser o sistema mais bem sucedido na construção de restaurações resistentes (KINA, 2005).

Durante anos, refinamentos no sistema metalocerâmico dominaram a pesquisa em cerâmica dental e resultaram na melhoria de ligas, adesão da porcelana ao metal e diferentes porcelanas (KELLY; CAMPBELL; BOWEN, 1989). Embora as restaurações metalocerâmicas venham sendo empregadas com boa margem de sucesso clínico, preocupações quanto às limitações em relação à biocompatibilidade e qualidades óticas apresentam um desafio na obtenção de resultados estéticos satisfatórios (SADOWSKY, 2006).

A crescente preocupação da população com a estética, transformando-a em um referencial de saúde, e a baixa resistência das coroas de jaqueta de porcelana direcionou esforços para que, nos anos 60, McLean e Huges (1965) desenvolvessem uma vitro-cerâmica reforçada por alumina (para inibir a propagação de trincas) fortalecendo, assim, a infraestrutura de cerâmica sobre a qual esta cerâmica vítrea dental era aplicada. Essas coroas reforçadas por

alumina eram produzidas por pré-fritagem do componente cristalino com a matriz vítrea. A quantidade de alumina que pode ser, geralmente, incorporada é limitada por conta da ocorrência de porosidade na porcelana. Todavia, mesmo que tais cerâmicas fossem consideradas como fornecedoras de melhor estética para os dentes anteriores, quando comparadas as metalocerâmicas, elas exibiam uma pobre resistência à flexão (130 MPa), a qual limitava seu uso para dentes posteriores (LEE et al., 2003; RIZKALLA; JONES, 2004).

McClean (2001) realizou uma importante revisão da evolução das cerâmicas odontológicas no século XX, descrevendo o desenvolvimento dos vários tipos de cerâmicas disponíveis no mercado. Segundo este, o grande marco da estética na prótese foi a possibilidade de união da porcelana com o metal e o desenvolvimento da técnica metalocerâmica, e somente a partir de 1970, com o aparecimento das cerâmicas reforçadas por cristais de alumina, possibilitou que estes materiais apresentassem o dobro da resistência (180 MPa) quando comparados as cerâmicas feldspáticas convencionais, sendo possível confeccionar coroas livres de metal em seu término.

No tocante ao aumento da resistência, a porcelana teve a sua resistência melhorada pela introdução de fornos a vácuo, que minimizam a porosidade interna, com maior translucidez, melhora da estética e aumento da resistência flexural. Entretanto, as melhorias procuradas não foram alcançadas, incentivando a continuação de pesquisas para um material de infraestrutura que proporcionasse a resistência necessária e a dureza para conter a propagação de trincas (ANUSAVICE, 2005).

Vários sistemas inovadores para a fabricação de restaurações dentária totalmente cerâmica foram introduzidos no final do século XX. O primeiro a ser desenvolvido foi um sistema vidro-cerâmico, no qual a restauração era fundida utilizando-se a técnica de cera perdida, dando um produto vítreo que era depois tratado termicamente para transformar-se em um vidro-cerâmico. Este sistema foi abandonado devido às dificuldades de processamento e à alta incidência de fraturas (CRAIG; POWERS, 2004).

Nas últimas duas décadas, diversos métodos foram introduzidos visando o aumento da resistência das cerâmicas. Esses métodos através da

manipulação microestrutural, têm conduzido à cerâmicas tenazes, cuja característica em comum é uma considerável fase cristalina numa matriz vítrea, a qual resulta numa substancial contribuição às propriedades físicas, químicas e mecânicas. O tamanho, a distribuição, a natureza e a quantidade da fase cristalina afetam a mecânica da fratura dessas cerâmicas, assim como as diferenças de coeficientes de expansão térmica entre as várias fases, com tensões localizadas que, por sua vez, geram um aumento da tenacidade (SEGHI; DENRY; ROSIESTIEL, 1995).

Mesmo com as vantagens apresentadas pelas restaurações totalmente cerâmicas, incluindo estética, biocompatibilidade, durabilidade, capacidade de ser condicionada e resistência em meio oral por longo tempo sem se deteriorar, percebe-se clinicamente que estes materiais apresentam algumas desvantagens. Seu potencial para fratura catastrófica e desgaste abrasivo dos dentes antagonistas é considerado um ponto problemático quanto ao seu uso (BINDL; MORMANN, 2002), como também a presença de microporosidades na superfície, desenvolvidas durante o estágio de sinterização. Estas microporosidades podem predispor o material a iniciação e propagação de trincas, que podem levar ao insucesso da restauração (BROCHU; EL-MOWAFY, 2002).

Vidros são muito sensíveis à presença de microtrincas na superfície, onde durante o processo de resfriamento, a porcelana da superfície irá se resfriar mais rápido que a do interior e, quando a camada interna inicia a contração encontrará a camada superficial completamente rígida, ou seja, incapaz de escoar, desta forma, a superfície externa ficará submetida a uma tensão de compressão, enquanto que a superfície interna estará em tração. Sendo a resistência à compressão alta (350 a 500 MPa), a sua tensão de ruptura é muito baixa (20 a 60 MPa), com alongamento de menos de 0,1%, o que caracteriza um material frágil (CACKO, 2007).

Os defeitos podem ser internos e/ou superficiais e são representados por poros, inclusões, aglomerados de partículas e microtrincas superficiais devidas ao processo de usinagem. Os poros são deletérios para a resistência da cerâmica porque reduzem a área de secção transversal sobre a qual a

carga é aplicada, além de atuarem como concentradores de tensão (DENRY, 1996). As inclusões são tipos de falhas decorrentes de contaminações presentes no pó da cerâmica, ou introduzidas no processamento, que reagem ou não com a matriz, o que leva ao desenvolvimento de tensões residuais durante o resfriamento. Dependendo da forma como essas tensões são geradas, pode haver a formação de trincas radiais na matriz ou o deslocamento da inclusão, gerando poros. Os aglomerados são conseqüências do maior adensamento de regiões contendo partículas finas e esses defeitos apresentam uma retração maior e mais rápida que o resto da cerâmica durante os estágios iniciais da sinterização, podendo levar a formação de poros e trincas ao seu redor (FREIMAN, 1996). As microtrincas superficiais são geralmente introduzidas nas cerâmicas pelos processos de usinagem ou durante o uso do material, por conta de erosões, impacto e desgaste (DENRY, 1996; GREEN, 1998).

A literatura especializada reporta que normalmente os sistemas cerâmicos livres de metal combinam um núcleo ou infraestrutura cerâmica resistente e uma porcelana de recobrimento frágil, com as melhores propriedades óticas (ISGRÒ et al., 2005). Além dos fatores de microestrutura, há outros fatores que podem afetar as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos tais como a técnica de fabricação, o acabamento superficial e as condições de armazenamento antes do ensaio mecânico (ATTIA; KERN, 2004).

Embora o emprego rotineiro de cerâmicas em odontologia restauradora seja um fenômeno recente, o desejo por um material estético e durável é antigo. A introdução da arte de fundir porcelana, cerca de 200 anos atrás, deve ser vista como um dos desenvolvimentos históricos mais importantes e significantes na ciência dos materiais dentários. A cerâmica, portanto, desempenha importante papel na odontologia restauradora e não há dúvidas de que melhorias nas propriedades mecânicas e físicas virão, e com elas, sua aplicação sob parâmetros mais confiáveis (KELLY; NISHIMURA; CAMPBELL, 1996).

3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS

Os sistemas cerâmicos foram desenvolvidos em resposta à crescente preocupação da Odontologia com uma estética mais plausível na busca da naturalidade e com uma adequada biocompatibilidade. Entretanto, ao eliminar-se a infraestrutura metálica, a resistência destas restaurações passa a tornar-se um fator importante. As tradicionais metalocerâmicas preenchem adequadamente os requisitos de alta resistência e longa sobrevida em meio bucal, mas a presença da infraestrutura metálica pode acarretar problemas estéticos em algumas situações (GOMES et al., 2004).

Um aspecto problemático nas próteses parciais fixas totalmente cerâmicas é o seu limitado potencial de carregamento mecânico. Isto é crítico para próteses com maior extensão entre os pilares e especial no exemplo de uma ponte posterior, onde as forças mastigatórias são maiores na região de molares do que na região anterior. Esta limitação no carregamento é causada pela limitada resistência flexural e baixa tenacidade a fratura de materiais cerâmicos (FISCHER; WEBER; MARX, 2003).

Basicamente dois fatores influenciam a resistência mecânica de um material cerâmico: tenacidade à fratura característica do material e falhas estruturais presentes. A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, definida como a energia necessária para iniciar e propagar uma falha no material até que ocorra a sua fratura. Nas cerâmicas convencionais esta propriedade, de modo geral, apresenta valores baixos, quando comparados aos metais. As falhas estruturais ocorrem principalmente devido às características químicas e físicas e aos tipos de processamento utilizados para obtenção do pó e da cerâmica sinterizada (FERKEL; HELLMIG, 1999). A medida de absorção da energia de deformação de um material frável é fator crítico de intensidade do estresse (“tenacidade à fratura”), também conhecido como fator k . A tenacidade à fratura de um material está relacionada ao nível de tensão elástica, a qual pode ser alcançada em torno da extremidade da fissura, antes do processo de fratura ser iniciado. Ou seja, é a capacidade elástica de resistir a tensões antes de gerar a fratura. Propriedades diversas

como resistência mecânica, resistência ao choque térmico e susceptibilidade ao desgaste erosivo são todas fundamentalmente controladas por este parâmetro. A tenacidade determina todos os aspectos do comportamento mecânico de materiais frágeis. Assim, o conhecimento da tenacidade das cerâmicas dentais é um ponto inicial fundamental para a melhoria dos materiais cerâmicos utilizados em prótese odontológica (MORENA et al., 1986).

A microestrutura desenvolvida durante a sinterização da cerâmica e as propriedades mecânicas como resistência a flexão, dureza e tenacidade à fratura dependem das características do pó (forma, tamanho, distribuição de partículas, estado de aglomeração, composições químicas e fases cristalinas, da microestrutura à verde, queima ou ainda, pelo nível de habilidade do técnico em prótese dentária (XIA; DUAN; XIE, 2000; ATTIA; KERN, 2004).

A resistência à flexão é considerada, geralmente, como uma propriedade mecânica significativa para os materiais frágeis, os quais são muito mais fracos sob tração do que sob compressão. Diversos métodos de testes de flexão têm sido utilizados para avaliar esta propriedade, incluindo os testes de flexão biaxial, de três e quatro pontos (ISO 6872: 2008). Esses métodos podem ser usados para avaliar materiais monolíticos e estruturas em múltiplas camadas, como infraestruturas de cerâmicas policristalinas cobertas por vidro (DELLA BONA, 2009).

A norma ISO 6872 (INTERNACIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION), estabelece como valores mínimos de resistência à flexão: 100 MPa para infraestrutura cerâmica, 55 MPa para cerâmica de corpo (dentina), e 50 MPa para cerâmica de cobertura (esmalte).

As cerâmicas odontológicas possuem propriedades desejáveis em aplicações estruturais como a alta dureza, estabilidade química, alto ponto de fusão e a resistência à abrasão, entretanto, a fragilidade e baixa resistência à tração são seus pontos fracos (BECK, 2006). Isso ocorre pela natureza de suas ligações atômicas fortes, de caráter iônico e/ou covalente entre seus átomos e principalmente devido aos defeitos gerados durante o processamento. No entanto, essa energia de ligação forte mantém os átomos coesos, como consequência faz com que estes materiais apresentem um comportamento

mecânico de caráter frágil, quando submetidos a esforço de tração (HAHN; PADMANABHAN, 1995; YEO; YANG; LEE, 2003).

O arranjo atômico influencia as propriedades dos materiais cerâmicos (DELLA BONA, 2009). Quanto maior a organização cristalina em nível atômico, mais difícil a propagação da trinca. Os parâmetros microestruturais como fração de volume e tamanho do cristal, também são importantes para a interpretação dos processos de fratura. O tamanho dos grãos e a estrutura cristalina estão correlacionados com a resistência a propagação da trinca, independente do tipo de processamento ou da composição. Quando o tamanho dos grãos do material torna-se grande com relação ao tamanho do defeito, a trinca não abre grãos o suficiente para ser considerada policristalina, resultando na redução da tenacidade de fratura e da resistência à fratura. Entretanto, o modo dominante de fratura em qualquer material é ditado pela microestrutura: (1) microestruturas refinadas com mínima fragilidade interna tendem a exibir trincas macroscópicas e (2) microestruturas grosseiras com fragilidade interna aumentada, tendem a exibir micro-trincas ou zonas quase plásticas. Tanto as trincas quanto a quase-plasticidade podem levar à degradação das propriedades, e por fim comprometer de diferentes maneiras o tempo de vida de estruturas restauradoras (RHEE et al., 2001).

Alguns fabricantes têm usado os efeitos da cristalização como mecanismo de aumento da tenacidade nas cerâmicas vítreas, a partir de uma morfologia que dificulta a propagação de uma trinca pela requisição de mais energia. Desta forma, uma combinação de técnicas de aumento de tenacidade pode ser microestruturalmente planejada para otimizar a tenacidade e resistência de cerâmicas vítreas e de cerâmicas de alto conteúdo cristalino, tais como aquelas a base de alumina (DELLA BONA, 2009).

A principal limitação das cerâmicas para aplicação estrutural está na baixa reprodutibilidade de seus valores de resistência mecânica, devido a sua relação direta com a quantidade e distribuição de defeitos, intrínsecos e extrínsecos, presentes em sua estrutura e também com as características inerentes de um material frágil (KOHORST, 2008).

Os defeitos intrínsecos ocorrem devido à diferença nos tamanhos de grãos, a presença de grãos grandes, os contornos dos grãos, às transformações de fase, a presença de microtrincas devido à contração anisotrópica ou expansão de fases cristalinas diferentes. Os defeitos extrínsecos são decorrentes dos processos de confecção e podem ser poros, agregados, inclusões ou defeitos causados por equipamentos. Os defeitos podem ser separados em defeitos de superfície ou do volume. Os defeitos de superfícies estão sempre presentes e foram os primeiros a demonstrar seu papel na resistência mecânica do vidro e os de volume são representados pelas porosidades internas do material (THOMPSON, 2000).

Os efeitos da porosidade nas propriedades dos materiais cerâmicos vêm sendo estudado, pois como a principal rota de processamento deste material é a tecnologia do pó, que geralmente resulta em uma fração de poros residual involuntária em decorrência da limitação do processo de densificação na sinterização ou da otimização tecnológica de custo/benefício, ou proposital, quando se deseja obter materiais porosos para aplicação como suportes catalíticos ou filtros. Em geral, as propriedades mecânicas diminuem com o aumento da porosidade (YOSHIMURA et al., 2005).

A porosidade nas porcelanas odontológicas precisa ser minimizada para que se obtenha um material com boas propriedades estéticas, já que os poros são capazes de espalhar a luz, diminuindo sua translucidez. Além disso, a presença de poros pode diminuir a resistência mecânica das porcelanas, pois eles diminuem a seção transversal sobre a qual a carga é aplicada e podem agir como iniciadores de trincas, pois a tensão desenvolvida no material se concentra ao seu redor (GONZAGA, 2007).

A densidade e a porosidade de porcelanas odontológicas são sensíveis à proporção pó/líquido de mistura e devem existir proporções específicas para cada material para que se consiga atingir um valor máximo de densidade e um mínimo de porosidade. A consistência da mistura pó/líquido também parece ter influência sobre as porosidades (ZHANG; GRIGGS; BENHAM, 2004).

A porosimetria por injeção de mercúrio tem sido extensivamente utilizada como uma técnica experimental para se caracterizar vários aspectos dos

materiais porosos e dos pós. A técnica se baseia no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação à maior parte das substâncias. Por conseqüência, não penetra espontaneamente em pequenos furos ou fissuras destes materiais a menos que se aplique uma pressão sobre ele. Se uma amostra de um sólido poroso é encerrada num recipiente dotado de um capilar, sendo feito o vácuo sobre a mesma e sendo preenchido o recipiente e o capilar com mercúrio, ao se aumentar a pressão sobre o líquido este penetrará nos poros da amostra reduzindo seu nível no capilar. Registrando-se a redução do nível de mercúrio no capilar juntamente com a pressão aplicada, uma curva porosimétrica é obtida informando que volume de poros do material foi penetrado pelo mercúrio a uma dada pressão (FIGUEIREDO et al., 2006).

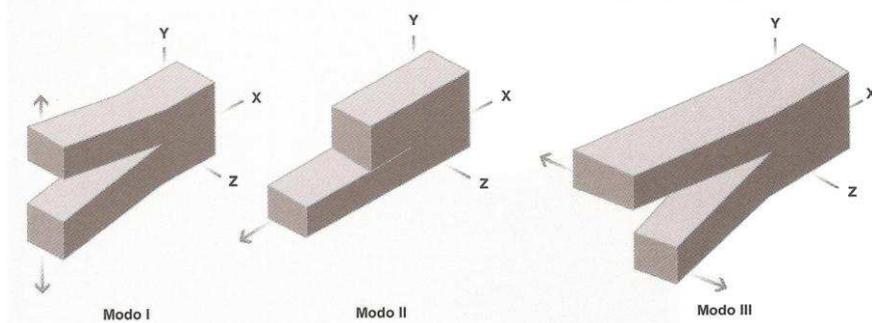
Além da porosidade, a presença de fases vítreas coexistindo com fases cristalinas, e possíveis combinações destas, definem propriedades nos materiais cerâmicos. Fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea atuam no sentido de barrar a propagação de trincas, aumentando a energia de fratura e conseqüentemente, a resistência mecânica. Porosidade e presença de fase vítrea, principalmente esta última, assumem papel de relevância na definição do comportamento mecânico dos materiais cerâmicos frente às condições de serviço, em aplicações onde ocorram solicitações típicas de forças mecânicas e desgaste abrasivo (MARQUES, 2006).

A fragilidade ou condições para ocorrência de fratura catastrófica, dificuldade em promover ajuste marginal adequado, microinfiltração e desgaste abrasivo do dente natural antagonista, são algumas desvantagens da porcelana odontológica. Algumas variáveis também afetam as propriedades mecânicas e o valor da carga necessária para fraturar as coroas de porcelana, como microestrutura da porcelana e condições de armazenagem antes da aplicação da carga (ATTIA; KERN, 2004).

Como as cerâmicas não são capazes de se deformar plasticamente, a causa prevalente de falha clínica é a fratura catastrófica. A falha mecânica ocorre quando o estresse aplicado torna-se maior do que a resistência do material, que é dependente do tamanho da trinca original presente na amostra

ou estrutura. Em outras palavras, quando uma trinca é submetida à carga ou estresse em Modo I (Figura 2) acumulando energia suficiente, a trinca propaga-se catastróficamente criando duas novas superfícies: as superfícies da fratura. A tenacidade a fratura das cerâmicas é controlada, usualmente, pelo Modo I de fratura. O Modo I é o modo de abertura ou de tração, que geralmente governa a fratura frível. O Modo II é o de deslizamento e o III é de rasgamento. O grande número de defeitos pré-existentes na cerâmica, associado com uma baixa tenacidade de fratura, limita a resistência das cerâmicas e causa uma grande variabilidade na resistência e na longevidade. A variabilidade na resistência é uma consequência da distribuição do tamanho dos defeitos, e a dependência do tempo na resistência é resultante do crescimento lento desses defeitos até dimensões críticas provocando a falha catastrófica (DELLA BONA, 2009).

Figura 2. Os três modos de deslocamento das superfícies da trinca.



Fonte: Della Bona, 2009.

A mecânica da fratura é uma ciência que permite analisar a influência da inter-relação falha/tensão na probabilidade de propagação de trincas por meio de um sólido elástico e frível. Os princípios da mecânica da fratura elástica linear foram desenvolvidos por Irwin (1957). Este estudo pioneiro no fenômeno das fraturas foi baseado em estudos anteriores de Griffith (1921) e Orowan (1944, 1949, 1955). Irwin (1957) conclui que, quando um material era submetido às forças de tração, um formato específico de trinca em certos locais estava associado a níveis de tensão altos, como também, a importância de determinar a tenacidade à fratura destes materiais mensurando a capacidade para resistir a fraturas (ANUSAVICE, 2005).

Devido ao desenvolvimento dos estudos de mecânica da fratura, sabe-se hoje que a resistência dos materiais cerâmicos é influenciada pela presença de defeitos, principalmente quando estes estão localizados na superfície. Entretanto, outro importante fator parece limitar ainda mais a resistência mecânica das cerâmicas: o ambiente ao qual elas estão expostas. Dá-se o nome de fadiga estática, corrosão sob tensão ou fratura atrasada ao fenômeno que ocorre como uma conseqüência de crescimento de trinca subcrítico a partir de trincas preexistentes na superfície de vidros e cerâmicas (GREEN, 1998; WIEDERHORN; DRETZKE; RODEL, 2003; GONZAGA, 2007).

O material sob a influência de uma tensão aplicada, abaixo da tensão de fratura, trincas ou outros defeitos podem crescer de maneira estável e lenta até atingirem um tamanho crítico, resultando na fratura frágil da peça (GUIN; WIEDERHORN, 2003; GONZAGA, 2007).

Para os materiais cristalinos frágeis, a propagação da trinca corresponde à quebra sucessiva e repetida de ligações atômicas ao longo de planos cristalográficos específicos; cujo processo é conhecido como clivagem e a fratura é do tipo transgranular ou transcristalino, uma vez que as trincas passam através dos grãos (CALLISTER, 2002).

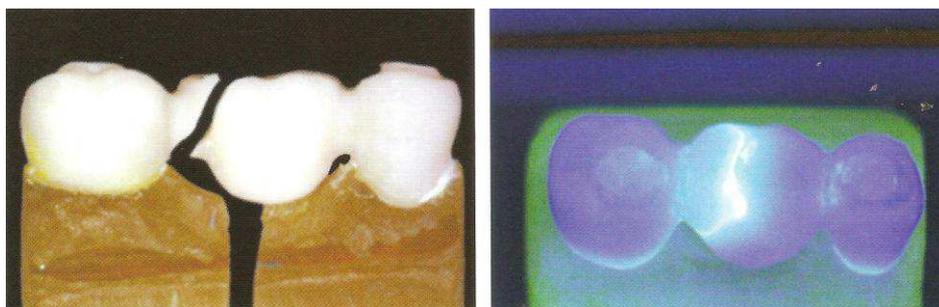
A resistência mecânica é uma propriedade importante e isso determina o desempenho dos materiais frágeis. Entretanto, microtrincas e os defeitos que têm crescimento inerente durante os processos mecânicos e térmicos, podem influenciar significativamente a resistência aferida. Conseqüentemente, a resistência mecânica é considerada uma propriedade condicional (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003).

Clinicamente, as fraturas de corpo são reportadas como a causa de insucesso dessas restaurações, tanto nas monolíticas como nas laminadas. A falha não ocorre na superfície oclusal, mas sim em formas de fissuras radiais na superfície interna (cimentação). A propagação dessas fissuras radiais é inicialmente contida pela porção interna da infraestrutura, porém subseqüentemente estas se propagam pelo material causando danos irreversíveis. As fissuras se iniciam nos materiais de subestruturas, mecanicamente mais resistentes do que as porcelanas de recobrimento. Os

estudos confirmam que o dano ocorrerá quando a intensidade da tensão na estrutura exceder os limites de resistência mecânica do material (LAWN et al., 2004).

O modo de falha (fratura catastrófica) mais frequente das PPFs totalmente cerâmicas, e normalmente se inicia no conector, na interface infraestrutura/cobertura ou na cerâmica de cobertura da ameia cervical (KELLY, 1995; KELLY; NISHIMURA; CAMPBELL, 1996). A explicação para a ocorrência destas fraturas na área de conexão é por ser um local de concentração de tensão e posteriormente fratura como visto na Figura 3 (SORENSEN et al., 1998; OH; GOTZEN; ANUSAVICE, 2002).

Figura 3. Fratura de microestrutura cerâmica na área de conexão.



Fonte: Della Bona, 2009.

Em pesquisa clínica realizada por Narcisi (1999) e Suarez et al., (2004) foi indicado pelos autores que as dimensões do conector para próteses parciais anteriores fossem de 4mm de altura (ocluso-gengival) e 4mm de largura (bucolingual). Para próteses posteriores fixas, com o primeiro pré-molar com pântico, estas medidas deveriam ser de 5 mm de altura (ocluso-gengival) e 4mm de largura (bucolingual). Então as cerâmicas puras não são indicadas para todos os casos clínicos; é necessário obter um preparo dentário com altura suficiente para alcançar uma relação altura/largura (h/b) clinicamente aceitável (BLATZ, 2002; DELLA BONA, 2009).

A geometria dos conectores de PPF também é importante, o que significa que o raio da curvatura das ameias oclusal e gengival não deve ser pequeno. Quanto menor for o raio de curvatura da ameia, maior a concentração de estresse. Esta compreensão deve melhorar nossa capacidade

para projetar próteses de cerâmica pura com margem de segurança suficientemente alta (DELLA BONA, 2009).

O desenvolvimento de materiais com maior confiabilidade e reprodutibilidade tem sido focalizado, a fim de diminuir principalmente os defeitos estruturais e de aumentar a tenacidade à fratura. No primeiro caso se busca a redução do tamanho e da quantidade de defeitos a partir da otimização do processamento dos pós. Sabe-se que a redução no tamanho das partículas permite o emprego de temperaturas de sinterização menores, além de melhorias nas propriedades mecânicas como resistência a fratura, dureza, e resistência ao desgaste (HAHN; PADMANABHAN, 1995).

Della Bona et al., (2008) caracterizaram a microestrutura, composição e propriedades mecânicas das aluminas infiltradas por vidro de cinco sistemas cerâmicos; *InCeram Alumina* (A), *Vitro-Ceram* (VC), *Turkom Cera* (TC), *Ceramcap* (CC), *Alglass* (AG). Todos os espécimes foram fabricados seguindo as orientações do fabricante e as normas ISO 6872, utilizando a técnica tradicional da barbotina. Os autores concluíram que, apesar de algumas pequenas diferenças na microestrutura, o sistema *Vitro-Ceram* e *InCeram* apresentaram propriedades semelhantes (Quadro 2).

Quadro 2. Médias, desvios padrão e análise estatística de resistência à flexão(σ), módulo de elasticidade(E), dureza, densidade e volume da fase de Alumina (%Al₂O₃).

Sistemas cerâmicos	σ_{3PT}	E(GPa)	Dureza(Gpa)	Densidade	%Al ₂ O ₃
<i>In Ceram</i>	489 ± 62 _a	280 ± 4 _a	12,1 ± 11 _a	3,8	74 ± 3
<i>Vitro Ceram</i>	529 ± 67 _a	284 ± 5 _a	12,4 ± 04 _a	3,8	62 ± 3
<i>TurkomCeram</i>	332 ± 44 _b	245 ± 3 _b	9,3 ± 07 _b	4,2	63 ± 3
<i>Ceramcap</i>	258 ± 28 _c	166 ± 1 _c	7,4 ± 05 _c	4,2	42 ± 2
<i>Alglass</i>	233 ± 26 _c	239 ± 2 _b	8,5 ± 08 _b	3,6	57 ± 2

* Letras iguais mostram semelhanças estatísticas (p>0,05)

Fonte: Della Bona et al., 2008.

Monte Alto (2009) caracterizou e comparou três sistemas cerâmicos: *InCeram*, *Vitro Ceram* e *Alglass* e conclui que na composição química do sistema *Vitro Ceram* apresentava uma segunda fase cristalina composta por zircônia dopada por Ítrio, enquanto que nos sistemas *Alglass* e *InCeram* apresentavam apenas Alumina. A resistência à flexão uniaxial em três pontos dos sistemas *InCeram* e *Vitro Ceram* apresentavam valores de resistência à flexão de 483 MPa e 456,6 MPa respectivamente e 263,3 para *Alglass*. As características microestruturais dos sistemas *VitroCeram* e *In Ceram* foram semelhantes e com a infiltração do vidro de forma regular, enquanto que, no *Alglass* diversas áreas sem infiltração do vidro, com a propagação da fratura percorrendo a fase vítrea e contornando as partículas de alumina em todo o sistema.

Os valores de resistência mecânica são frequentemente utilizados como indicadores do desempenho estrutural para materiais dentais frágeis, como as cerâmicas. Entretanto, trata-se apenas de uma propriedade inerente do material e os seus valores, sozinhos não podem ser diretamente extrapolados para prever o desempenho estrutural da prótese dental em serviço. Os dados da resistência mecânica são significativos quando colocados no contexto através do conhecimento da microestrutura do material, histórico do processamento, a metodologia e ambiente de teste e o(s) mecanismo(s) de falha (KELLY, 1995).

3.3 CERÂMICAS À BASE DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O desenvolvimento de pesquisas de materiais cerâmicos à base de óxido de alumínio (alumina) tem se intensificado nas últimas décadas, principalmente motivado pelas suas características físicas e químicas. Uma grande parte destes estudos surgiram na tentativa de explorar ao máximo os potenciais de utilização da alumina que, embora possua uma vasta gama de aplicações, tem boa parcela de suas propriedades aproveitadas parcialmente (BECK, 2006).

A principal matéria-prima para produção de alumina é a bauxita, formada basicamente por óxido de alumínio hidratado contendo óxido de ferro entre outras impurezas. O método mais econômico para o seu beneficiamento é baseado no processo Bayer de refinamento do alumínio, onde após aquecimento em soda cáustica e dissolução do alumínio, ocorre separação de Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂ e outros resíduos insolúveis. Segue então a precipitação do alumínio pela mudança de pH através da passagem de CO₂ pela solução. Em seguida, o hidróxido formado é aquecido a 1200°C para formação de α-Al₂O₃ (DÖBNER; HÜBNER, 1984).

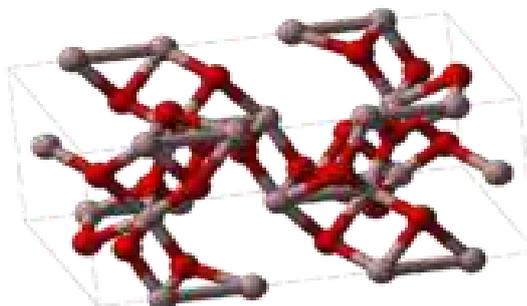
As propriedades e aplicações da alumina estão relacionadas com suas fases cristalinas. Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al₂O₃, a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e na microestrutura. Estudos revelam a existência de pelo menos sete fases cristalográficas para alumina calcinada livre de água: *alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi*. Dentre essas fases, a α-Al₂O₃, também denominada coríndon e de estrutura romboédrica é a mais comum e termodinamicamente estável. Esta fase se destaca pela resistência ao calor, à corrosão e resistência mecânica, fazendo com que, suas aplicações estruturais estejam concentradas quase que inteiramente nesta fase cristalina (CASTRO, 2005).

Sendo um sólido com ligações químicas com características predominantemente iônicas, suas ligações são fortes e, deste modo, apresentam alto ponto de fusão (da ordem de 2054°C). Quanto as suas propriedades físicas e mecânicas, pode-se observar que a resistência mecânica é alta em temperatura ambiente, mas diminui a partir de temperaturas acima de 1100°C. O coeficiente de expansão térmica é elevado, a resistência ao choque térmico é menor que para materiais como Si₃N₄ e SiC, que também são materiais de alta resistência. A tenacidade a fratura (K_{Ic}) em temperatura ambiente varia de 3,85 a 3,95 MPa. m^{0.5} para uma alumina sinterizada com densidade relativa de 95% e tamanho de grão de 2μm. Para uma alumina prensada a quente com densidade relativa de 99,5% e tamanho de grão 2μm, K_{Ic} varia de 4.18 a 5.9 MPa.m^{0.5} (GALLAGHER, 1991). Além disto, quanto às propriedades elétricas,

a alumina é um material tipicamente isolante térmico, com condutividade elétrica baixa, devido ao tipo de ligação (CASTRO, 2005).

Apesar da estabilidade da estrutura da α -Al₂O₃, outras fases metaestáveis, ou de transição, são comumente presentes à temperatura ambiente devido às baixas energias de superfície. As estruturas de transição mais comumente estudadas na literatura são γ -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃ de estrutura tetragonal e monoclinica, respectivamente, formas policristalinas com alta área de superfície específica e propriedades estruturais e aplicações bastante diferenciadas da α -Al₂O₃. Essas formas metaestáveis são formadas a partir de hidróxidos de alumínio submetidos à calcinação em temperaturas inferiores à 1000°C. O aquecimento subsequente possibilita a formação da estrutura cristalina α -Al₂O₃, vista na figura 4 (GARCIA, 2007).

Figura 4. Estrutura cristalina da α -Al₂O₃



Fonte: Chawla, 1993.

A transformação da alumina γ para α tem sido alvo de intensos estudos nos últimos anos (AUROUX; GERVASINI, 2003). Esta transição mostra-se importante para sinterização e controle da microestrutura de cerâmicas de alumina. O interesse está principalmente relacionado ao controle da temperatura, o que pode levar ao beneficiamento da alumina no que se refere tanto as propriedades da γ -alumina quanto à α -alumina (BAGWELL et al., 2001). Com relação à fase alfa, altas temperaturas de transformação sempre resultam no crescimento das partículas e formação de aglomerados fortes no pó. A presença destes aglomerados dificulta a sinterização e densificação do material, prejudicando suas propriedades mecânicas (BAUMANN et al., 2005).

Assim como para materiais cerâmicos em geral, a alumina tem muitas de suas propriedades de interesse como material para Engenharia vinculada a sua microestrutura. A perda de resistência mecânica com o aumento da porosidade é bem conhecida para os materiais cerâmicos, onde a resistência à flexão diminui exponencialmente em função da fração volumétrica da porosidade. A queda do módulo de elasticidade também está sujeito ao aumento da fração de porosidade, levando a uma diminuição da rigidez, o que provoca uma queda na resistência do material (CALLISTER, 2005).

No entanto, as propriedades de interesse em um material não são obtidas apenas por suas características intrínsecas, mas também, através de processos de fabricação a que são submetidos, definindo sua microestrutura final. O termo microestrutura é utilizado para descrever as características estruturais encontradas nos poligranulares (policristalinos ou polifásicos). As microestruturas podem ser caracterizadas pelo tipo, proporção, composição, forma, tamanho, distribuição e orientação das fases presentes (MARQUES, 2006).

Estas características microestruturais estão tão interligadas aos materiais cerâmicos que não se deve ignorá-las em qualquer projeto de Engenharia onde esses materiais estejam envolvidos. A análise da microestrutura é empregada para explicar diferentes propriedades e, conseqüentemente, diferentes aplicações para os materiais. Muitas vezes, um corpo cerâmico de um material de mesma composição química pode apresentar um comportamento mecânico bem superior a outro, mesmo que ambos tenham passado por semelhante processamento. Este fato, não raro para materiais cerâmicos, quase sempre encontra explicação ao estudar-se a microestrutura, observando-se o tamanho do grão, quantidade de fase vítrea, quantidade, tamanho e forma de poros, entre outras características (MARQUES, 2006).

Cerâmicas com alto teor de alumina para aplicações odontológicas são constituídas por, no mínimo, 95% deste óxido. Os componentes confeccionados são processados a partir de finos pós, prevendo a contração que ocorrer durante a sinterização. Durante o crescimento dos grãos forma-se

uma estrutura cristalina entrelaçada de resistência mecânica considerável (até 800 MPa). Os constituintes, processos de sinterização e a migração dos átomos distinguem as cerâmicas infiltradas, uma vez que os espaços entre os cristais de alumina são preenchidos por uma matriz vítrea (McLEAN, 2001).

A alumina sinterizada foi originalmente utilizada em odontologia restauradora na forma de pinos pré-fabricados para a confecção de coroas e próteses parciais fixas pequenas. Este pino pré-fabricado com alto teor de alumina era inicialmente cimentado como um núcleo de reforço a uma estrutura de ouro. Um conceito bastante semelhante, atualmente, faz referência as próteses sobre implantes, onde até pouco tempo, não era possível a confecção de coroas de porcelana com alto teor de alumina, devido aos problemas derivados de sua contração (KELLY; NISHYMURA; CAMPBELL, 1996).

As cerâmicas com alta concentração de alumina (95%) apresentam uma considerável resistência mecânica à compressão e possibilitam a confecção de uma estrutura porosa que depois de infiltrada com vidro pode receber a aplicação de cerâmicas de revestimento para promover a estética necessária (TRAITEL, 2006). As partículas de alumina são mais resistentes mecanicamente que o vidro e mais eficientes na propagação de trincas que o quartzo (NOORT, 2010). Ao elevar a quantidade de alumina acima de 85% se obtém um material com alta resistência a compressão. Este material é aplicado em finas camadas sobre um modelo refratário e, após a secagem, é sinterizado pelo período de 10 horas a 1120°C. A temperatura de fusão da alumina é muito alta para se produzir uma completa fase líquida durante a sinterização, logo a estrutura criada é unida através dos pontos de contato entre as partículas de alumina provocando assim uma estrutura porosa como resultado. A resistência aos esforços mecânicos desta primeira estrutura é da ordem de 6 a 10MPa. A porosidade tem o objetivo de permitir a infiltração de vidro tipo boro-silicato com adição de lantânio que apresenta baixa viscosidade quando aquecido a 1100°C pelo período de 4 a 6 horas. Esta penetração vítrea através dos poros produz um denso compósito cerâmico utilizado para infraestruturas, com valores de resistência flexural da ordem de 300 a 800 MPa (TRAITEL, 2006).

3.4 SISTEMAS CERÂMICOS PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

O desenvolvimento da Odontologia Restauradora tem se manifestado de forma marcante nos últimos anos, principalmente na área de pesquisa de novos materiais estéticos.

Novos sistemas e técnicas de processamento cerâmico estão sendo continuamente desenvolvidos e os métodos conhecidos estão em constante aperfeiçoamento. Estes métodos permitem a obtenção de materiais cerâmicos com propriedades novas e variadas, com maior número de características desejáveis para um material restaurador dentário, viabilizando o seu uso em aplicações que exijam alta refratariedade, inércia química, propriedades ópticas, magnéticas e elétricas e ter mínima interação tecidual (ANUSAVICE, 2002; BECK, 2006).

Apesar da obtenção da estética ser fundamental, torna-se indispensável entendermos que os procedimentos cosméticos devem possuir compatibilidade biológica e longevidade, sem o comprometimento da função. Devemos sempre considerar a função mastigatória e todos os seus componentes biológicos como primordiais (BOTTINO et al., 2002).

As cerâmicas sofreram grande evolução até serem consideradas como alternativa viável e promissora para restauração de dentes extensamente destruídos (GUERRA et al., 2007). Os primeiros sistemas cerâmicos desenvolvidos incluíam porcelanas feldspáticas e cerâmicas vítreas fundíveis. As cerâmicas feldspáticas mais utilizadas atualmente incluem: *Vita VMK* (Vita), *Duceram* e *Ducera Gold* (Degussa), *Ceramco II* (Ceramco) e *Noritake* (Noritake). A *Dicor* e a *Dicor Plus* (Caulk/Dentsply) foram às primeiras cerâmicas vítreas fundíveis lançadas e ainda são disponíveis em alguns laboratórios. São diferentes uma da outra no fato de que a *Dicor Plus* pode ser recoberta com uma porcelana de baixa fusão. Ambas usam a fluoromica tetrassilícica ($K_2Mg_5Si_8O_2OF_4$) com uma técnica convencional de fundição. Entretanto, estes sistemas estão indicados apenas para restaurações unitárias em dentes anteriores devido à falta de resistência e aos altos índices de fracassos quando utilizadas em dentes posteriores (MIRANDA, 2005).

Didaticamente, os sistemas cerâmicos podem ser classificados quanto a sua composição química em: (GUERRA et al., 2007).

1. Metalocerâmicas: cerâmicas feldspáticas;
2. Cerâmicas puras/ Metal-free: Feldspáticas (com alto teor de leucita), Alumina, Zircônio, Mica, Dissilicato de Lítio.

De acordo com a técnica de fabricação: (FREITAS, 2005).

1. Cerâmica convencional – pó no qual o técnico irá adicionar água ou outra substância para constituir uma massa que formará a restauração por camadas.
2. Cerâmica fundida – pastilhas cerâmicas, utilizadas para construir as restaurações pelo processo de cera perdida e centrífuga para fabricação.
3. Cerâmica computadorizada – diversas barras cerâmicas em diferentes tons, usinadas pelo sistema CAD-CAM (Computer-aided-design- Computer-aided-manufacturing).
4. Cerâmica prensada – fundição da cerâmica, que é injetada por pressão sobre um molde obtido pelo processo da cera perdida.
5. Cerâmica infiltrada - composta por um pó rico em alumina, que é sinterizado a seco sobre o troquel de gesso, e um vidro de lantânio, que é infiltrado nesse substrato poroso para formar um coping, que será posteriormente recoberto por uma cerâmica convencional.

E quanto à temperatura de fusão em: (MIRANDA, 2005).

1. Alta fusão: de 1290° a 1370°C
2. Média fusão: de 1090° a 1260°C
3. Baixa fusão: de 870° a 1065°C
4. Ultra baixo ponto de fusão: abaixo de 850 °C (GOMES et al., 2004).

A maioria das porcelanas dentais disponíveis é de média e baixa fusão. As porcelanas de alta fusão atualmente são utilizadas apenas na fabricação de dentes para dentaduras.

De acordo com a norma ISO (6872), as cerâmicas são divididas em dois tipos: (GOMES et al., 2004)

Tipo I: todas as cerâmicas em pó. São subdivididas em classes conforme o propósito de uso.

Tipo II: inclui todas as demais formas do produto e apresenta subdivisões em classe 1 (cerâmicas indicadas para a fabricação de infraestruturas de coroas, facetas laminadas, onlays e inlays, conseqüentemente serão revestidas por uma ou mais classes de cerâmicas do tipo I) e classe 2 (cerâmicas utilizadas para confecção de coroas, facetas laminadas, onlays e inlays).

A substituição de materiais convencionais por cerâmicas estruturais de alto desempenho se mostra, portanto, muito promissora, contudo a baixa confiabilidade destes materiais torna-se um obstáculo à sua aplicação rotineira, pela dificuldade em manter uma adequada reprodutibilidade. Esta baixa reprodutibilidade se caracteriza pelo grande espalhamento nos valores das resistências mecânicas dos cerâmicos e está diretamente relacionada, entre outras, as suas características microestruturais, químicas (composição e homogeneidade) e físicas (distribuição de tamanho e forma de grãos e de poros). O objetivo é de se obter uma cerâmica sinterizada densa e homogênea e diminuir tanto a qualidade quanto o tamanho dos defeitos a fim de garantir a confiabilidade e reprodutibilidade de suas propriedades no desempenho do produto cerâmico final (GLEITER, 2000).

Os sistemas mais recentes se fundamentaram no desenvolvimento de materiais de infraestrutura, em substituição ao metal, que, associados às porcelanas de cobertura (feldspáticas), podem proporcionar excelente resultado estético sem comprometer o desempenho mecânico indispensável à longevidade clínica da restauração. Dentre eles destaca-se o sistema *InCeram* ilustrado no quadro 3.

Quadro 3. Tipos de sistemas cerâmicos disponíveis no mercado e suas características.

Sistema cerâmico	Nome comercial	Material do núcleo	Resistência à flexão (MPa)	Indicação
Cerâmica Feldspática	---	Feldspato com adição de leucita	46,4-66,7	Coroa unitária anterior e posterior e PPF.
Cerâmica de Fundição	Dicor	Vidro contendo 45% de cristais de mica tetrasilica com flúor	90-120	Coroa unitária anterior e posterior, inlay, onlay e faceta.
Sistema cerâmico prensado	IPS Empress I	Cerâmica vítrea reforçada por leucita	97-180	Coroa unitária anterior e posterior, inlay, onlay e faceta.
Sistema cerâmico prensado	IPS Empress II	Dissilicato de lítio	300-400	Coroa unitária anterior e posterior, inlay, onlay, faceta, PPF de 3 elementos (até 2o PM).
Sistema cerâmico infiltrado	In-Ceram Alumina	Cerâmica vítrea infiltrada por alumina	236-600	Coroa unitária anterior e posterior, PPF de 3 elementos (incisivo central a canino).
Sistema cerâmico infiltrado	In-Ceram Zircônia	Cerâmica vítrea infiltrada por alumina e partículas estabilizadoras de zircônia	421-800	Coroa unitária posterior sobre dentes naturais ou implante e PPF posterior de 3 elementos.
Sistema cerâmico infiltrado	In-Ceram <i>Spinel</i>	Cerâmica vítrea infiltrada por aluminato de magnésio	280-380	Coroa unitária anterior, inlay, onlay e faceta.
Sistema cerâmico fresado	Procera AllCeram	Alumina pura densamente sinterizada	487-699	Coroa unitária anterior e posterior, PPF de 3 elementos (até 1º molar), supra-estrutura unitária para prótese sobre implante.
Sistema cerâmico fresado	Cercon	Y-TPZ	900-1200	Coroa unitária anterior e posterior e PPF de 3 a 8 elementos.
Sistema cerâmico fresado	Lava	Y-TPZ	900-1200	Coroa unitária anterior e posterior e PPF de 3 a 4 elementos.

Fonte: Gomes et al, 2008.

3.4.1 Cerâmicas Feldspáticas

As porcelanas feldspáticas são constituídas principalmente de feldspato, quartzo e caulim. Durante a queima, os feldspatos além de formar um vidro originam um produto cristalino chamado leucita. A leucita apresenta alto coeficiente de contração e expansão térmica, possibilitando compatibilidade com os coeficientes das ligas metálicas áureas e o desenvolvimento de um sistema, conhecido como metalocerâmico, o qual persiste com alta

popularidade, previsibilidade e longevidade até os dias atuais, com eficiência comprovada ao longo de quase 50 anos de aplicação clínica (GUERRA et al., 2007). A matriz vítrea engloba os cristais de quartzo, que permanecem praticamente inalterados (CHAIN et al., 2000).

As primeiras porcelanas desenvolvidas foram as feldspáticas que pertencem ao tipo I na classificação ISO e estão indicadas para confecção de inlays e facetas laminadas. Também podem ser utilizadas para recobrimento de estruturas de porcelanas aluminizadas ou de vidros ceramizados. A qualidade estética da porcelana feldspática é excelente, porém seu módulo de elasticidade é bastante alto, potencializando o desgaste das superfícies oclusais antagonistas, além de oferecer pouca resistência flexural de 65 a 90 MPa (GOMES et al., 2004).

Craig e Powers, em 2004, afirmaram que nas restaurações de cerâmica pura sinterizadas à base de alumina, o núcleo era reforçado significativamente pela dispersão da fase cristalina. Na cerâmica feldspática reforçada por leucita, a mesma funcionaria como uma base de reforço, resultando em maior resistência à flexão. Quanto às fraturas por fadiga, os autores afirmaram que elas eram desenvolvidas a partir de pequenas rachaduras e se propagavam através das partículas do material. Alguns parâmetros que influenciam a fadiga seriam o tamanho e o formato dos grãos, composição, textura, química da superfície e rugosidade, história dos materiais (isto é, fabricação e tratamento térmico) e ambiente. Qualquer agente ambiental que pudesse degradar um material reduziria sua resistência à fadiga. Portanto, altas temperaturas, umidade, meio aquoso, substâncias biológicas e desvios da neutralidade do pH poderiam reduzir as propriedades de resistência à fadiga.

3.4.2 Sistema IPS Empress

Na corrida para reforço da resistência das cerâmicas, outras idéias e materiais foram desenvolvidos e introduzidos no mercado odontológico no início da década de 1990. A Ivoclar Vivadent apresenta uma cerâmica feldspática reforçada por cristais de leucita ($\text{SiO}_2\text{-AL}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$), que previne a

propagação de microfraturas internas à matriz vítrea, com o nome comercial de *IPS Empress*. O *IPS Empress* é uma vitrocerâmica reforçada com leucita, contendo aproximadamente 63% (em peso) de SiO₂, 17,7% de Al₂O₃, 11,2% de K₂O, 4,6% de Na₂O, 0,6% de B₂O₃, 1,6% de CaO, 0,2% de TiO₂, 0,7% de BaO, 0,4% de CeO₂ e pigmentos (DONG et al., 1992; KINA, 2005).

A microestrutura deste material revela cristais de leucita tetragonal, com diâmetro de 1,7µm, dispersos em uma matriz vítrea. Microtrincas são frequentemente encontradas na matriz e nos cristais, com menos intensidades nos cristais. A propagação de trincas acontece tanto na matriz vítrea, contornando os cristais, quanto no meio do cristal de leucita. O conteúdo cristalino de leucita presente no material varia entre valores de 36% a 40% em volume, medidos por determinação de fração em pontos e difração de raios X (GUAZZATO et al., 2004).

Este sistema emprega a técnica tradicional da cera perdida, onde pastilhas cerâmicas do produto são injetadas sob pressão e calor em fornos especiais de injeção (KINA, 2005), porém sem o uso do vidro fundido como no sistema Dicor (GARBER; GOLDSTEIN, 1998). Em geral, este sistema não trabalha na confecção de infraestruturas (embora um coping do produto possa ser realizado para posterior estratificação cerâmica), mas na obtenção do contorno final da restauração e, subsequentemente, através de pintura ou maquiagem proporcionam suas características de cor e estética final. Apesar de resultados estéticos interessantes devido a sua alta translucência, fluorescência e opalescência, estudos longitudinais demonstram falhas deste material em áreas de estresse mastigatório, restringindo seu uso a coroas puras anteriores, facetas laminadas, *inlays* e *onlays* (MACKERT; EVANS, 1991; GIORDANO, 1999).

As vantagens dessas cerâmicas confeccionadas pela técnica da injeção em comparação com os métodos mais tradicionais de sinterização são a diminuição da porosidade, aumento no módulo de Weibull, aumento na resistência à flexão e a melhor adaptação marginal (ROMÃO Jr. et al., 2004). Além disso, o sistema oferece a possibilidade de condicionamento da superfície interna da restauração com ácido fluorídrico e da cimentação com

técnicas adesivas e cimentos resinosos. O ataque ácido proporciona a formação de microporosidades na restauração, aumentando a retenção da cerâmica ao cimento (SJOGREN et al., 1999).

Os valores de resistência à flexão do *IPS Empress* reportados quando ensaiada ao ar estão entre 84 e 177 MPa, estando em uma faixa de valores próximos as porcelanas feldspáticas. Quando ensaiadas em água, estes valores de resistência à flexão variam entre 78 e 85 MPa (DELLA BONA; MECHOLSKY; ANUSAVICE, 2004). Os resultados de Drummond et al. (2005) indicaram uma diminuição na resistência à flexão quando o ensaio foi realizado em água em comparação com o ensaio ao ar.

Apesar de disponível em varias tonalidades, o sistema gera restaurações monocromáticas, representadas por duas técnicas de caracterização final, que são a técnica de maquiagem (caracterização de superfície, onde corantes são aplicados nas áreas desejadas, com o inconveniente de poder ser removido pelo ajuste da peça na boca ou alterados pelo uso) e a técnica de estratificação (a infraestrutura é confeccionada com a técnica descrita e a porcelana feldspática é aplicada em camadas para reconstituição da anatomia final (GOMES et al., 2004).

3.4.3 Sistema IPS Empress 2

Considerando as limitações de utilização devido à baixa resistência à flexão de seu sistema *IPS Empress*, a Ivoclar Vivodent não demorou em buscar novas alternativas para fabricação de próteses totalmente cerâmicas com melhores requisitos mecânicos. Assim um novo ingrediente: cristais de dissilicato de lítio (SiO₂-LiO₂) foram empregados, formando uma nova linha de sistema denominado *IPS Empress 2* (KINA, 2005).

Semelhante ao seu predecessor, no que diz respeito à técnica de confecção, o sistema *IPS Empress 2* diferencia-se pelo seu alto conteúdo de lítio dissilicato, contendo aproximadamente (% em peso) 57 a 80% de SiO₂, 11 a 19% de LiO₂, 0 a 13% de K₂O, 0 a 11% de P₂O₅, 0 a 8% de ZnO, 0 a 5% de

MgO, 0,1 a 6% de La₂O₃, 0 a 5% de AL₂O₃ e 0 a 8% de outros pigmentos e componentes (SORENSEN, 1998; HOLAND, 1998).

Nesta cerâmica, os cristais de dissilicato de lítio ficam dispersos em uma matriz vítrea de forma entrelaçada impedindo a propagação de trincas no seu interior (KINA, 2005). Para Chain, Arcari e Lopes (2000) a vantagem de se utilizar os cristais de lítio dissilicato é o fato destes possuírem um índice de refração semelhante ao da matriz vítrea, o que permite que se aumente seu volume em até 60% sem perder a translucidez e conseqüentemente alterar a estética, como acontecia com o sistema IPS Empress quando se aumentava o volume de cristais de leucita além de 40%.

O dissilicato de lítio tem uma microestrutura não usual, que consiste de cristais aciculares com orientação randômica. Este fato é ideal do ponto de vista de resistência, porque os cristais aciculares levam as trincas a serem desviadas, ao se ramificarem, ou se imobilizarem. Então a propagação da trinca é contida pelos cristais de dissilicato de lítio, provendo um aumento substancial na resistência mecânica (ANUSAVICE, 2005).

O lançamento do Sistema *IPS Empress 2* (Ivoclar/Vivadent), uma vidro-cerâmica moldada por injeção sobre prensagem a quente, que é reforçada com aproximadamente 70% em volume de cristais de dissilicato de lítio, tornou disponível uma cerâmica dental apresentando cerca de 400 MPa de resistência à flexão por três pontos, e 3,3 MPa m^{1/2} de tenacidade a fratura, o que possibilita a sua indicação em próteses unitárias anteriores e posteriores, bem como e PPFs de até 3 elementos até a região do 2º pré-molar (GUAZZATO et al., 2004; ANUSAVICE, 2005, KINA, 2004).

Com relação a resistência à flexão realizada no ar, os valores encontram-se entre 266 e 407 MPa. Quando ensaiada em água, esta vitrocerâmica apresentou valor de 215 MPa (DELLA BONA; ANUSAVICE; DEHOFF, 2003). Comparando-se os resultados dos trabalhos que ensaiaram tanto a *IPS Empress* como a *IPS Empress2*, observou-se que a *IPS Empress2* apresentou valores de resistência à flexão variando de 133 a 257% maior do que a *IPS Empress* quando ensaiadas ao ar. Esses valores mais altos de resistência à flexão para *IPS Empress 2* podem ser explicados pelo seu alto

conteúdo cristalino (mais de 60% de volume), e pela sua microestrutura densamente interconectada de cristais alongados de dissilicato de lítio e pelo aumento no tamanho dos cristais depois do processo de injeção (HOLLAND, 1998; OH et al., 2000).

Com relação aos valores de módulo de elasticidade, a *IPS Empress 2* apresenta valores maiores do que os encontrados para porcelana feldspáticas e para as vitrocerâmicas com leucita, mas inferiores aos encontrados para o compósito *InCeram Alumina*. Os valores de dureza Vickers da *IPS Empress 2* encontrados na literatura variam entre 5,3 a 6,3 GPa, sendo comparáveis aos encontrados para as porcelanas feldspáticas e menores que os observados para *IPS Empress* e para *InCeram Alumina* (GONZAGA, 2007).

Na avaliação de materiais cerâmicos policristalinos devem ser levados em consideração alguns fatores que afetam as propriedades mecânicas: porosidade, tamanho de grão, forma do cristal e orientação cristalina. A porosidade do material conformado por injeção sob pressão a quente é baixa. O *IPS Empress 2* consiste basicamente em cristais alongados de dissilicato de lítio (média de 5,2 μm de comprimento e 0,8 μm de diâmetro). Os cristais parecem alinhar-se em bandas formando regiões densas e alinhadas, mas numa maior ampliação mostra caminhos tortuosos e cristais desalinhados. As fraturas por endentações são tanto transgranular quanto intergranular (GUAZZATO et al., 2004).

Algumas diferenças podiam estar presentes entre a superfície e o interior das fases cristalinas no núcleo cerâmico do *IPS Empress 2*. Análises e testes adicionais realizados na superfície da cerâmica podem responder a muitas suposições. A porosidade observada na superfície é outra fonte potencial da falha estrutural, especialmente se estes locais foram causados ou piorados pela presença de cristalização localizada de cristais de ortofosfato de lítio (CATTEL et al., 2002).

A porcelana de recobrimento do *IPS Empress 2* analisada por meios de difração dos Raios X revela um vidro amorfo com alguns picos pequenos, os quais são difíceis de identificar, possivelmente devido à fase e ao volume do cristalino. A predominância de cristais aciculares minúsculos é observada na

microestrutura da matriz vítrea. A redução do material de infraestrutura do *IPS Empress 2* a 1 milímetro a fim de acomodar a aplicação da porcelana de recobrimento não resulta em uma redução flexural biaxial da resistência (CATTEL et al., 2002).

Vale lembrar que este recobrimento e a infraestrutura possuem coeficientes de expansão térmica linear compatível (semelhantes), pois tensões transitórias e residuais nas cerâmicas, causadas por incompatibilidade dos coeficientes de contração diferentes entre os materiais podem resultar em fraturas instantâneas ou tardias nas restaurações totalmente cerâmicas laminadas. As resistências mecânicas dos materiais cerâmicos e das próteses dependem do tamanho e do tipo das fissuras microscópicas e dos poros. Essas falhas sempre se fazem presentes e são características intrínsecas do material (DEHOFF; ANUSAVICE; GOTZEN, 2006).

3.4.4 InCeram

O sistema *InCeram* foi introduzido em 1987, pelo francês Sadoun e consiste em um material cerâmico à base de Al₂O₃, que sinterizado em densidade alta e, posteriormente é infiltrado por vidro, o que lhe confere superiores propriedades mecânicas (HWANG; YANG, 2001). O sistema *InCeram*, por exibir baixa viscosidade, o vidro de aluminossilicato de lantânio apresenta alta molhabilidade, o que lhe confere maior difusão na alumina porosa obtida após a primeira sinterização. O grau de resistência à fratura exibida pelo *InCeram* ocorreu após a infiltração do vidro e este processo parece tornar mais difícil à propagação da trinca (WAGNER; CHU, 1996; MAEDA et al., 2009).

Este sistema é considerado como totalmente cerâmico, de maior resistência à fratura, o *InCeram* (Vita Zahnfabrik), possibilitou a obtenção de infraestruturas com alta concentração de alumina. É atualmente disponível em três formas: Alumina, Espinélio e Zircônia, os dois últimos oriundos de modificações no *InCeram Alumina* original, sendo a utilização da alumina a mais comum. Quando substitui o lantânio aluminossilicato pelo espinélio, se

obtem uma estrutura mais translúcida, com melhores características ópticas, porém com menor resistência. Outra alteração nesta técnica é a utilização de óxido de zircônio, que aumenta a resistência e a opacidade do material, o que pode dificultar a obtenção de características ópticas adequadas (GARBER et al., 2000; ROCHA; ANDRADE; SEGALLA, 2004).

Para confecção de restaurações cerâmicas neste sistema *InCeram*, um coping de alumina (Al₂O₃) é confeccionado e sinterizado em troquel refratário; esta estrutura inicialmente porosa é infiltrada com um vidro viscoso que preenche os espaços existentes no coping, formando uma estrutura híbrida e densa, assegurando a resistência da sua infraestrutura (CAMPBELL et al., 1995; MARTINS, 2006). Sobre essa infra-estrutura aplica-se porcelana aluminizada, para dar-lhe forma, estética e proporcionar-lhe a recuperação da função (ROMÃO; MALLMANN, 2003).

Dentre os diversos sistemas cerâmicos no mercado, o *InCeram* (Vita Zahnfabrik), foi o precursor da filosofia de restaurações com casquete e porcelana de cobertura totalmente cerâmica. O sistema apresenta diversos estudos laboratoriais na literatura e tem sua eficiência clínica comprovada por inúmeros trabalhos clínicos longitudinais (SCOTTI; CATAPANO; D'ELIA, 1995; WASSERMANN; KAISER; STRUB, 2006).

Ao término da patente em abril de 2007 e principalmente devido ao grande sucesso clínico e laboratorial, inúmeros sistemas cerâmicos similares tem sido produzidos por outros fabricantes. Por serem recentes, existe pouca informação na literatura sobre o desempenho desses materiais, tornando necessária uma avaliação cuidadosa de suas propriedades químicas, mecânicas e microestrutural (DELLA BONA, 2008; MONTE ALTO, 2009).

3.4.4.1 *InCeram Alumina*

InCeram Alumina é um composto cerâmico, de resistência mecânica favorável para ser utilizado na fabricação de coroas dentárias e próteses parciais fixa anterior de até três elementos (RAIGRODSKI; CHICHE, 2001). A alumina processada pelo uso da técnica de colagem em barbotina (pelo

pincelamento de uma barbotina de alumina sobre a superfície de um molde) e sinterizada em altas temperaturas dando origem a uma estrutura porosa (18 MPa de resistência à flexão) capaz de suportar, criticamente, o manuseio e a usinagem. Este precursor é a seguir submetido à infiltração de um vidro de aluminoborosilicato de lantânio, objetivando sua densificação e resistência mecânica (XIAO-PING et al., 2002).

A diferença do coeficiente de expansão térmica entre a alumina e o vidro conduz a uma tensão compressiva no vidro na interface alumina-vidro, o que aumenta a resistência mecânica do material (WILDGNOOSE; JOHNSON; WINSTANLEY, 2004). O produto infiltrado com vidro passa a ter uma resistência à flexão de 300 MPa a 600 MPa valor substancialmente maior do que aquele de outros materiais cerâmicos usados anteriormente. Após isto, o compósito vidro-alumina limpo (tendo removido o excesso de vidro recebe um revestimento de porcelana de cobertura (a 900°C, aproximadamente) para conferir forma, função e estética semelhantes àqueles do dente natural (APHOLT et al., 2001).

As cerâmicas que contém alto teor cristalino (óxidos de alumínio e/ou zircônia) são chamadas “ácido-resistentes”, tendo demonstrado desempenho clínico superior às cerâmicas ácido-sensíveis. Esse aumento da resistência mecânica se dá à custa de um incremento na fase cristalina da cerâmica e diminuição da fase vítrea, acarretando que nenhum tipo de condicionamento ácido seja suficiente para promover uma adequada adesão das cerâmicas aos cimentos resinosos (TINSCHERT et al., 2001).

A cerâmica *InCeram Alumina* apresenta uma infra-estrutura que contém 82% em volume de alumina, o que confere um aumento significativo em suas propriedades mecânicas, sendo a sua resistência à fratura aproximadamente o dobro da resistência da cerâmica convencional (KERN, THOMPSON, 1994). Isso levou ao desenvolvimento de novas técnicas para o condicionamento da superfície desses materiais a fim de promover uma melhor adesão destes aos cimentos resinosos empregados na sua cimentação.

O sistema *InCeram Alumina* ocupa uma posição de destaque em função da sua fiel adaptação marginal em coroas unitárias terminadas com ombros

arredondados, como um resultado de alto teor de alumina, com tamanhos de partículas na faixa de 0,5 a 3,5µm, e tamanho médio igual a 2,855µm. A isto se associa uma baixa retração linear (de apenas 0.3% na sua sinterização a 1120°C), compensada pela contração global. O resultado é um processo de fabricação simples, que leva a infraestrutura bifásica de fases contínuas mutuamente embutidas, a uma adaptação precisa ao dente preparado (LEE et al., 2003).

Para Giordano (2000) todos os sistemas cerâmicos apresentam limitações de uso e não deveriam ultrapassá-las para que as falhas sejam minimizadas, o autor classificou o sistema *InCeram* como um compósito de fases interpenetradas, onde as duas fases estão entrelaçadas e se estendem continuamente da superfície externa à superfície interna do material. Esta geometria exige um padrão de propagação de trinca tortuoso através dessa alternância de camadas, diminuindo sua energia.

De acordo com Touati et al. (2000) o mecanismo de fratura está relacionado à micro trincas. Essas micro trincas ocorrem durante o processo de queima e resfriamento e são submetidas a tensões contínuas na cavidade oral. A superfície interna da peça protética é submetida a forças tensionais, abrindo essas micro trincas e propagando-as continuamente em direção a superfície. Com o tempo, a superfície externa é alcançada levando à sua fratura.

A microestrutura dos materiais cerâmicos exerce um papel fundamental em suas propriedades mecânicas e a propagação de trincas é o principal fator responsável pela falha do material, porém uma segunda fase dispersa aumenta de forma considerável a sua resistência à fratura e a sua resistência flexural. Outros mecanismos de reforço podem ser utilizados, como a indução de pré-trincas, adição de partículas capazes de absorver a energia de propagação da trinca ou uma troca iônica (MARTINS, 2006).

3.4.4.2 *InCeram Spinell*

O Sistema *InCeram Espinélito* (MgAl₂O₄) representa uma modificação na estrutura original do *InCeram*, substituindo-se parte do Al₂O₃ por óxido de

magnésio (MgO). Com isso, o problema de transmissão de luz foi contornado, visto que o novo material possui uma maior translucidez, sendo capaz de combinar com o substrato subjacente, conferindo um resultado estético muito superior (PAUL; PIETROBON; SCHARER, 1995).

O Espinélio é considerado o melhor reforço quando apenas um elemento vai ser confeccionado, por apresentar uma translucidez maior que a alumina e, portanto, facilitar a reprodução da estética do elemento vizinho. Muito embora com a opção pelo espinélio ocorra uma diminuição da resistência, comparativamente com a alumina e zircônia, esta é suficiente para o seu uso apenas em dentes anteriores (FRAGA et al., 2002; KINA, 2005).

De acordo com Segui e Sorensen (1995), mudanças na composição resultaram na redução significativa da resistência à flexão da estrutura espinélio, cerca de 75% em relação a resistência do *InCeram Alumina*. Outros estudos que compararam as propriedades mecânicas dos dois sistemas também reportaram essa diferença como consequência do núcleo de alumina (PAUL; PIETROBON; SCHARER, 1995; HWANG; YANG, 2001).

Magne e Belser (1997) determinaram a resistência à flexão e à densidade e fizeram uma avaliação estética subjetiva *in vivo* (iluminação direta, transluminação e fluorescência) do *InCeram Alumina* e *Espinélio*. Os autores destacaram que o *InCeram Espinélio* proporciona melhor resultado estético que o *InCeram Alumina*, porém apresenta uma redução significativa nas suas propriedades mecânicas, quando comparado ao *InCeram* original.

Ribeiro et al. (2008) analisaram imagens bidimensionais em seção de fratura de amostras de *InCeram Espinélio* em análise qualitativa para averiguar a diminuição dos tamanhos de poros, depois da 1ª e 2ª queima de sinterização, antes da infiltração do vidro de lantânio, com o objetivo de observar se o aumento da temperatura permitiria o avanço da sinterização da infraestrutura cerâmica, no arredondamento de contornos de grãos e de poros ao lado da diminuição do volume de poros. Concluíram que o aumento do tempo da 1ª queima de sinterização e das temperaturas da 2ª queima de sinterização durante o processamento não alteram significativamente a resistência flexural ($p > 0,05$), embora haja indícios de possibilidade de melhoria mecânica com a

elevação da temperatura na 2ª queima. A variação de tempo de 1ª queima de sinterização (de 2h para 3h) não produz diferença estatisticamente significativa na resistência à flexão, como também as variações das temperaturas de 2ª queima de sinterização não foram suficientes para promover densificação do espinélio estequiométrico, pois este necessita de temperaturas acima de 1600°C para alcançar a densificação total.

A densificação cerâmica durante a sua sinterização (com fortalecimento das ligações entre os grãos e a redução da porosidade remanescente) conduz a uma maior resistência mecânica da cerâmica. No entanto, para o contexto do sistema *InCeram Espinélio*, as temperaturas elevadas poderá acarretar contração da infraestrutura com desadaptação da peça cerâmica, além do vidro sofrer cristalização antes de infiltrar (RIBEIRO et al., 2008).

O diferencial do *Espinélio* está na utilização de magnésio em sua fórmula, o que confere maior translucidez ao material. No entanto, essa técnica apresenta baixa resistência – cerca de 30% menos resistente em comparação com a alumina (BOTTINO et al., 2001). Desta forma, esse sistema é indicado com segurança para situações clínicas em que o fator estético seja imprescindível e a restauração não fique exposta a grandes tensões mastigatórias, como coroas unitárias anteriores e inlays (ROMÃO; MALLMANN, 2003).

3.4.4.3 *InCeram Zircônia*

Buscando ampliar a aplicabilidade clínica incluindo coroas e próteses parciais fixas posteriores, foi desenvolvido o sistema *InCeram Zircônia*. Enquanto que no *InCeram Espinell* houve a substituição de alumina por MgO, melhorando o resultado estético, neste sistema, parte do Al₂O₃ foi substituído por ZrO₂, que representa 33% da estrutura cristalina (ROCHA; ANDRADE; SEGALLA, 2004).

A estrutura do *InCeram* reforçado com óxido de zircônio é mais opaca e possui resistência à flexão cerca de 20% maior que a do sistema *InCeram Alumina*. Esse melhor comportamento seria conseqüência da transformação de

fase cristalina, de tetragonal para monoclínica, que ocorre durante o processamento, provocando uma expansão volumétrica anisotrópica de 3 a 5% (GUPTA et al., 1997). A retenção da fase tetragonal metaestável e sua consequente transformação para fase monoclínica é considerada um pré-requisito para o aumento da tenacidade da cerâmica de zircônia, e conseqüentemente, potencializando sua aplicação como cerâmicas estruturais (GARVIE; HANNINK; PASCOES, 1975).

O aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia é atingido através da retenção da fase tetragonal metaestável e sua consequente transformação para a fase monoclínica durante a aplicação do carregamento mecânico, conhecida como transformação das fases cristalinas tetragonal para monoclínica (t→m) induzida por tensão mecânica. Outro mecanismo relacionado à transformação t→m é a formação de microtrincas. O aumento do volume resultante da transformação tetragonal para monoclínica gera tensões tangenciais ao redor do grão ou precipitado transformado, que induz ao aparecimento de microtrincas (BECK, 2006).

A trinca propaga-se até encontrar um grão de fase monoclínica, depois é desviada e torna-se ramificada, absorvendo parte da energia de fratura associada à propagação inicial. Esta capacidade de absorver ou dissipar a energia da trinca propagante, limitando a propagação de trinca, é que resulta em um aumento da tenacidade à fratura da cerâmica (APHOLT et al., 2001; BECK, 2006).

Diante da alta opacidade da infraestrutura resultante, podendo comprometer o resultado estético, e da influência positiva do zircônio nas propriedades mecânicas, esse novo sistema tem sido indicado para restaurações e próteses parciais fixas posteriores até três elementos (CHONG et al., 2002).

Na odontologia emprega-se a cerâmica feldspática, espinell, alumina e zircônia infiltrado com vidro. A zircônia pura a temperatura ambiente tem estrutura cristalina monoclínica e acima de 1.000° C a estrutura em equilíbrio é a tetragonal. Apesar da elevada dureza, biocompatibilidade e estabilidade química, a zircônia pura monoclínica é frágil e inadequada para a fabricação de

componentes protéticos. Esta deficiência é contornada com a adição de estabilizantes da fase tetragonal a temperatura ambiente, entre eles CaO, MgO (magnésia) e Y₂O₃ (íttria). Destes óxidos o de ítria é o mais adequado para uso em próteses (SANTOS et al., 2008; SOUSA, et al., 2008). Existem várias opções de alumina e zircônia para uso estruturais com diferentes designações: *ATZ* (Alumina Toughened Zircônia), *ZTA* (Zirconia Toughened Alumina), *TZP* (Tetragonal Zirconia Polycrystal), *PSZ* (Partially Stabilized Zircônia), *YSZ* (Yttria Stabilized Zircônia) e *Y-TZP* (Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal) (STEVNS, 1981).

Além das propriedades mecânicas da zircônia estabilizada com ítria serem superiores em relação à alumina, a zircônia apresenta estética favorável quando polida. Mas, zircônia após a sinterização apresenta elevada dureza, dificultando a preparação, desgaste e acabamento da prótese. Para contornar este problema, são oferecidos blocos de zircônia pré-sinterizados, os quais são fáceis de serem usinados em sistemas CAD/CAM. Após a preparação da prótese, do casquete ou da estrutura da arcada total, faz-se a sinterização para aumentar a dureza e a tenacidade à fratura (SOUSA et al., 2008).

Com as pesquisas dos novos materiais e processos de fabricação das próteses foi possível aplicar na odontologia os métodos de fabricação CAD/CAM, há vários anos usados na engenharia. Algumas cerâmicas com elevada resistência mecânica e excelente tenacidade usados na indústria aeroespacial e em blindagens militares foram modificados para atender as exigências de biocompatibilidade para emprego nas reabilitações orais. No entanto, apesar do aumento dos benefícios, uma parte da população não tem acesso aos novos tratamentos devido aos custos elevados dos materiais e equipamentos empregados. Cabe aos pesquisadores desenvolver novos materiais que atendam as exigências quanto às propriedades mecânicas, biocompatibilidade, estética, e com custo/benefício, que possibilite o uso nas diferentes camadas sociais da população.

3.5 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE POR PLASMA

Existem cinco estados da matéria: sólido, líquido, gasoso, plasma e condensado de Bose-Einstein (MARQUES; OLIVEIRA, 2002). O plasma é comumente descritos como o “Quarto Estado da Matéria”, e pode ser definido como um gás ionizado, com densidade aproximadamente igual de partículas negativas e positivas, que apresentam múltiplas interações (LISTON et al., 1994). Na realidade, embora essa definição não seja muito adequada, pois a passagem de um gás para a forma de plasma não ocorre através de uma “transição de fase” bem definida, como nas transições do estado sólido para líquido e deste para gás, certamente o plasma pode ser considerado um estado distinto da matéria, caracterizado por possuir um número de partículas eletricamente carregadas suficiente para afetar suas propriedades e comportamento (GALVÃO, 2010).

O termo "plasma" tem sido uma causa de confusão para leigos, por se confundir com seu significado mais conhecido, o plasma sanguíneo. Esta terminologia foi introduzida por Irving Langmuir, quando estava estudando descargas elétricas em vapor de mercúrio, na década de 1920, no "General Electric Research Laboratory", nos Estados Unidos da América. Ele notou que as características do gás ionizado produzido nessas descargas eram razoavelmente uniformes em todo o seu volume e que ele se moldava à forma do tubo onde era produzido. Por isso, especula-se que Langmuir escolheu o termo plasma devido ao seu significado original em grego, "**modelar**". De fato, este termo apareceu pela primeira vez na literatura científica na publicação original de I. Langmuir, "*Oscillations in Ionized Gases*", Proc. Nat. Acad. Sci. USA 14, 628 (1928) e demorou em ser aceito pela comunidade científica, por ser confundido com plasma sanguíneo. No entanto, aos poucos foi sendo incorporado na literatura científica e atualmente é utilizado de uma forma universal, mesmo para gases fracamente ionizados (GALVÃO, 2010).

Num gás ordinário, cada átomo contém um número igual de cargas positivas e negativas; as cargas positivas no núcleo são cercadas por igual número de elétrons negativamente carregados, e cada átomo é eletricamente

"neutro". Um gás se torna um plasma quando a adição de calor ou outra forma de energia faz com que um número significativo de seus átomos libere alguns ou todos os seus elétrons. Estes átomos que perdem elétrons ficam "ionizados", ou seja, com uma carga positiva resultante, e os elétrons separados de seus átomos ficam livres para se mover pelo gás, interagindo com outros átomos e elétrons. Neste caso se diz que também o gás se torna um **gás ionizado**. Quando o número de átomos ionizados é relativamente pequeno, a interação entre as partículas carregadas do gás ionizado é dominada por processos colisionais, ou seja, que envolvem principalmente colisões binárias entre elas. Quando o número de partículas carregadas é substancial, numa medida que será mais quantificada na seqüência, a interação entre as partículas carregadas é dominada por processos coletivos, ou seja, a dinâmica de cada uma delas é determinada pelos campos elétricos e magnéticos produzidos por todas as outras partículas carregadas do meio. Neste caso, o gás ionizado passa a ser denominado **plasma** (BARBOSA, 2007).

O termo plasma se aplica a um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas com elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas (ROSSNAGEL et al., 1989). O plasma é eletricamente neutro porque qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. Como resultado a densidade de elétrons mais a densidade de íons negativos, deve ser igual à densidade de íons positivos. As cargas livres no plasma podem mover-se em resposta a qualquer campo elétrico e neutralizá-lo (ALVES Jr., 1995).

Num processo artificial, o plasma é formado quando um gás neutro entre eletrodos (cátodo e ânodo) é submetido a uma diferença de potencial que gera um campo elétrico, provocando a aceleração de elétrons livres. Esses elétrons ganham energia cinética e colidem com partículas neutras que cruzam o seu caminho transferindo sua energia. Esse impacto provoca a liberação de mais elétrons, que novamente são influenciados pelo campo elétrico e por sua vez

colidem com outras partículas, ocasionando a ionização do gás. Esse efeito é bem representado pela equação:

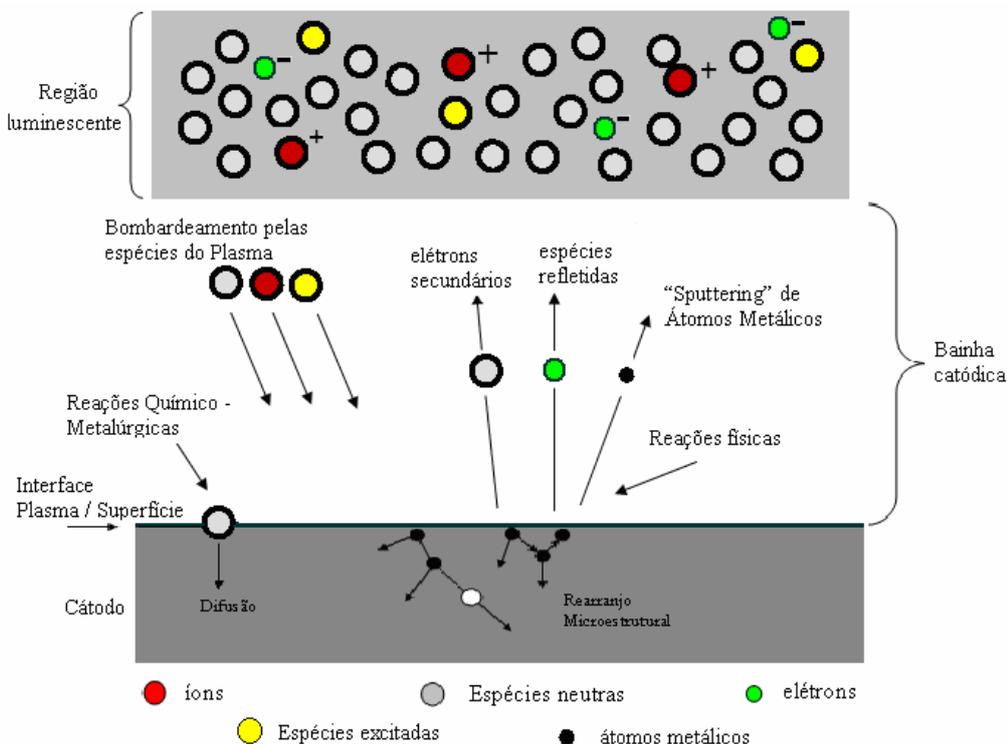


onde “G” é a partícula neutra do gás, “G⁺” o íon da mesma e o símbolo “e⁻” representa o elétron. O efeito avalanche que aumenta o número de elétrons livres no ambiente gasoso provoca conseqüentemente o aumento da corrente elétrica (BARBOSA, 2007).

O plasma é um estado que se pode achar na natureza ou ser criado artificialmente. Exemplos de plasma na natureza são a aurora boreal, o raio numa tormenta e a ionosfera. Os plasmas produzidos artificialmente podem ser de diferentes naturezas, dependendo das condições de pressão usadas, o plasma pode ser obtido a baixa pressão (descargas luminescentes) ou a pressão atmosférica (coroa química). Os dois tipos de plasma constituem importantes métodos de modificação da superfície. Essas técnicas ocasionam o bombardeamento por partículas altamente energéticas, lançando fótons na região UV e produzindo reações químicas na superfície dos materiais tratados. Esses efeitos ocorrem, muitas vezes, de forma conjunta, e dependem das variáveis de operação do plasma, controladas pelo pesquisador (D’AGOSTINO, 1993).

A Figura 5 mostra algumas das possíveis modificações e eventos que o bombardeamento do conjunto de partículas formado pelas espécies excitadas, neutras e ions pode causar na superfície de um componente em tratamento.

Figura 5. Interação das espécies do plasma com a superfície em tratamento.



Fonte: Pimentel, 2007.

Pode-se observar que as espécies ao atingir um substrato podem causar: ejeção de átomos metálicos da superfície do substrato (fenômeno conhecido por "sputtering"); provocar a emissão de elétrons secundários; sofrer reflexão; ser implantadas no interior das camadas atômicas superficiais do substrato; causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos deste (vazios, intersticiais, entre outros); provocar aquecimento do componente; proporcionar reações químicas com o substrato, a partir da difusão das mesmas para o interior do material (SCHAAF, 2002).

Cabe destacar, por fim, a importância da emissão de elétrons secundários da superfície do cátodo, pois estes, ao serem arrancados do cátodo adentram em um campo elétrico cuja diferença de potencial os repele fortemente em direção à região luminescente. É na região luminescente, ou no plasma propriamente dito, que ocorre a formação das espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos assistidos por plasma. Os

principais responsáveis pela criação destas espécies são os elétrons. Os elétrons são geralmente originados no cátodo e devido a sua carga negativa, sofre ação do campo elétrico aplicado junto aos eletrodos, alcançando à região luminescente com energia suficiente para provocar uma série de processos colisionais com átomos e moléculas do gás (PIMENTEL, 2007).

Na criação das espécies ativas destacam-se os seguintes processos colisionais: ionização, excitação, relaxação, dissociação, recombinação. O aspecto brilhante da região luminescente se deve a emissão de fótons resultante do processo de relaxação de moléculas e/ou átomos excitados (CHAPMAN, 1980; RICARD, 1996).

As características físicas e químicas do plasma resultante, quando são introduzidos os gases na câmara, dependem dos parâmetros de trabalho do plasma. Os parâmetros que podem ser controlados com o equipamento são: geometria do reator, tipo de excitação, frequência, potência, fluxo de gás, pressão e tipo de gás. A geometria do reator e o tipo de excitação são fixos para o equipamento escolhido; já frequência, potência, fluxo e tipo de gás e pressão podem variar, conforme os objetivos da pesquisa a ser realizada (GARCIA; BITTENCOURT; JOVA, 2009).

O emprego de plasma tem se mostrado bastante promissor no tratamento de materiais. Este tratamento pode ser realizado de três maneiras distintas: por polimerização a plasma, por exposição a um plasma de um gás inerte ou reativo e por implantação iônica por imersão em plasma. O plasma é produzido a partir de gases inertes (Ar, He, etc.) ou reativos (O₂, SF₆, etc.), e apresenta resultados completamente distintos quando diferentes gases são empregados. Por exemplo, empregando-se um plasma de argônio pode produzir espécies reativas (radicais livres e moléculas excitadas) enquanto que um plasma de oxigênio pode introduzir novos grupos funcionais na superfície do material. Esta superfície quimicamente ativada tende a sofrer um rearranjo molecular e/ou reagir com espécies químicas, como vapor d'água atmosférico. Com isto pode-se, por exemplo, controlar a adsorção de água na superfície do material ou ainda torná-la quimicamente inerte (CRUZ, 2009).

Os gases mais utilizados em plasma são: nitrogênio, hidrogênio, argônio e hélio. Na maioria das vezes se utiliza uma mistura de gases procurando obter condições mais propícias para um bom desempenho. Algumas características dos gases citados são: (LIMA, 2001).

- Nitrogênio. Na maioria das vezes é usado como gás primário, com hidrogênio como gás secundário, mas pode ser utilizado sozinho. Também é usado como gás secundário na mistura com argônio. É o mais barato dos gases de plasma.
- Hélio. Sua principal utilização é como gás secundário na mistura com argônio. É um gás nobre e inerte, utilizado quando hidrogênio ou nitrogênio apresentam efeitos nocivos que impedem a sua utilização.
- Hidrogênio. É usado principalmente como gás secundário. Altera de modo significativo as propriedades de transferência de calor e age como anti-oxidante, sendo utilizado para controlar a tensão elétrica no plasma (LIMA, 2001). Outro motivo é devido ao seu caráter redutor, pois o oxigênio, quando presente, reage quimicamente com as espécies excitadas, eliminando-as. Além disso, o oxigênio é um forte formador de íons negativos e, portanto, um forte receptor de elétrons, causando a diminuição da ionização, bem como o esfriamento da descarga elétrica. Além disso aumenta a estabilidade do plasma, pois o hidrogênio facilita o processo de ionização, diminuindo os riscos de formação de arcos (CHAPMAN, 1980; RICARD, 1996).
- Argônio. É usado como gás primário, tendo um gás secundário para aumentar sua energia. O gás secundário pode ser hidrogênio, hélio ou nitrogênio, sendo um gás nobre e inerte para todos os materiais (LIMA, 2001). A introdução de argônio no plasma é justificada em função da sua grande massa, possuindo assim uma maior capacidade de transferência de energia em processos colisionais. Este fato é muito importante quando do interesse de se usar o efeito de bombardeamento iônico para fins de aquecimento, pois componentes leves apresentam baixa eficiência em termos de aquecimento (CHAPMAN, 1980; RICARD, 1996).

A maior eficiência de ionização causada pelo movimento oscilatório dos elétrons é principalmente devido à habilidade destes elétrons em promover ionização nas bainhas catódicas (BRUNATTO, 2000; KOLOBOV; TSENDIN, 1995). Uma vez criados novos elétrons nas bainhas, estes são fortemente acelerados pelo campo elétrico, intensificando o processo de ionização na região luminescente. Quando uma parcela significativa de ionização ocorre nas bainhas, a produção de novos elétrons causa um aumento exponencial na densidade de corrente (BRUNATTO, 2000; KOLOBOV; TSENDIN, 1995). Isto explica a diferença entre a multiplicação linear de elétrons verificada no plasma e a multiplicação exponencial causada pela ionização nas bainhas, que é tipicamente atribuído ao efeito de cátodo oco. Explica-se assim, o termo exponencial usado para definir estas descargas. Somente após ter perdido a maior parte de sua energia cinética, em função das colisões de ionização e de excitação, o elétron secundário se dirige para o ânodo por difusão. Este efeito, caracterizado pelo aprisionamento dos elétrons de alta energia entre as paredes do cátodo, distingue basicamente a DECO de uma descarga elétrica linear (KOLOBOV e TSENDIN, 1995; HASHIGUCHI e HASIKUNI, 1987).

Em geral, a modificação superficial por plasma é a que gera os melhores resultados e ainda apresenta-se como uma técnica inofensiva ao sistema ambiental. O plasma a baixa temperatura é uma técnica bem conhecida na modificação superficial de polímeros, pois preserva as propriedades intrínsecas do material. O tratamento a plasma altera somente a natureza química e morfológica da superfície das amostras. A natureza das mudanças depende, sobretudo, da composição do meio gasoso e dos parâmetros do processo (NITSCHKE; MEICHSNER, 1997).

Assim como ocorre na indústria têxtil, as superfícies de materiais odontológicos podem ser modificadas por plasma através da deposição de filmes ou modificação físico-química. Estas mudanças são consequências de vários processos tais como; oxidação, degradação, ligação cruzada, e mudanças estruturais, as quais podem ocorrer na camada superficial mais fina. A eficiência desses processos depende da atmosfera utilizada, pressão do gás,

temperatura, tipo de superfície, potência e tempo de ação do plasma (SELLI et al., 2001).

Plasma frio (em não equilíbrio térmico) é utilizado para aplicações onde o calor é indesejável, como para o etching (erosão) e deposição de camadas finas. A temperatura da partícula pesada é baixa (normalmente não é maior que a temperatura ambiente), mas os elétrons se encontram a temperaturas muito mais elevadas, por que eles são leves e facilmente acelerados pelos campos eletromagnéticos. A alta temperatura promove colisões inelásticas dos elétrons com átomos e moléculas do gás de trabalho, o que por outro lado, sustenta o plasma e resulta em um ambiente rico quimicamente (BOGAERTS, 2002).

Nos últimos anos, tem-se observado uma série de técnicas de processamento de materiais que utilizam o plasma como fonte energética. Estas técnicas estão nos laboratórios pelo fato de que o plasma, por possuir um mecanismo de transferência de energia bastante diferente do aquecimento resistivo, aquecimento indutivo, aquecimento por chama, entre outros, torna a técnica muito atraente do ponto de vista científico. Dentre as aplicações pode-se citar: polimerização de superfícies por plasma (nitretação, cementação, etc), revestimento superficiais de materiais (nitreto de titânio, diamante, etc), sinterização de pós metálicos e cerâmicos, redução de óxidos metálicos e muitas outras aplicações que tornam o plasma uma fonte inesgotável para substituição de técnicas convencionais (GUIMARÃES, SALAZAR, ALVES JR, 1998).

3.5.1 Sinterização

A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Sua força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema (SILVA, ALVES Jr., 1998). Ainda que a sinterização de sistemas multicomponentes possa envolver

concomitantemente alterações químicas, a sinterização é eminentemente um processo físico (MARQUES, 2006).

Normalmente este processo é utilizado para se fabricar peças metálicas, cerâmicas e compósitos metal-cerâmica, sendo parte integrante e principal de técnicas denominadas metalurgia do pó e cerâmica, que se incubem justamente da fabricação de produtos metálicos e cerâmicos a partir dos pós dos constituintes (SILVA, ALVES Jr., 1998).

A razão de ser da cerâmica, bem como a sua importância econômica, se baseia no fato de que a queima de massas cerâmicas, previamente moldadas, provoca uma modificação completa de suas propriedades. A queima é um processo que envolve o aquecimento do material a altas temperaturas de forma a promover vitrificação ou mesmo a sinterização de partículas. Normalmente após a secagem, o corpo cerâmico é sinterizado a temperaturas variadas que depende da composição das matérias-primas e das propriedades desejadas ao produto final. Em muitas ocasiões, traz como consequência a redução do espaço vazio entre as partículas e volume, com aumento da densidade do produto, enquanto que a porosidade é diminuída, resultando em um corpo rígido, completo ou parcialmente denso, com melhora significativa das propriedades mecânicas (MARQUES, 2006).

Na prática, variáveis como o uso de aditivos, o tamanho de partícula, a pressão de conformação, a curva de aquecimento e o patamar de queima são fundamentais no resultado da sinterização. O uso de aditivos permite a formação de uma fase líquida, a formação de fases secundárias que controlam fenômenos como crescimento de grãos (TOMANDL; RÖDEL, 1984).

As características dos pós cerâmicos no que diz respeito ao tamanho de partícula, distribuição de tamanho, condições dos aglomerados e homogeneidade química, são fundamentais na busca da alta densidade. Em geral, partículas de pequenos tamanhos, conseqüentemente com maior energia superficial, favorecem as forças que regem a sinterização (MARQUES, 2006).

A obtenção das características desejáveis para o material cerâmico tem uma estreita relação com as complexas transformações físicas e químicas que

ocorrem durante o processo de queima. É importante salientar que a sinterização é um processo espontâneo onde se observa uma diminuição da energia livre em função da redução da área superficial total das partículas. A força motriz mais importante é exatamente a redução da área superficial, crescendo as partículas grandes a expensas das menores. A microestrutura resultante é composta de grãos individuais, separados pelos contornos de grão e, frequentemente, por uma porosidade residual (MARQUES, 2006). É, portanto, uma das etapas mais importante ou, pelo menos uma das mais importantes no processamento de materiais por metalurgia do pó de cerâmica, pois a massa de partículas já conformada ganha resistência mecânica e adquire quase todas suas propriedades finais (SILVA; ALVES Jr., 1998).

O conhecimento científico sobre a sinterização orienta os tecnólogos na busca por avanços, apontando direções a seguir, evitando esforços inúteis, reduzindo, assim, tempo e custos de desenvolvimento. Porém é necessário diferenciar tipo de sinterização e técnica de sinterização que pode ser entendida como método usado na prática para se obter a sinterização de um dado sistema, ou seja, a forma adotada para se conseguir as condições necessárias para ocorrências de sinterização e tipo de sinterização é a forma com a qual a sinterização procede, ou seja, a cinética de sinterização, que é caracterizada pelos mecanismos operantes responsáveis pelo fechamento da porosidade (SILVA; ALVES Jr., 1998).

Existem, rigorosamente falando, dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida (sem a presença da fase vítrea) e a sinterização por fase líquida (com fase vítrea presente). Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida (SILVA; ALVES Jr., 1998).

Na sinterização por fase sólida o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura tendo a difusão como fenômeno de transporte de massa predominante. As partículas a serem sinterizadas, quando em contato, por meio de um deslocamento atômico entre si tendem a eliminar a

energia superficial associada. A energia superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Assim, quanto menor é a partícula, maior é a energia e mais rapidamente ocorre a sinterização (RANDALL, 1991). Durante a sinterização, ocorre a formação e o crescimento de um pescoço devido ao transporte de massa, reduzindo a energia superficial com uma diminuição da área superficial total. A estrutura associada ao crescimento do pescoço depende do mecanismo de transporte, que geralmente é a difusão. A difusão é termicamente ativada, significando que existe um mínimo de energia necessário para ocorrer uma movimentação atômica ou iônica (MOHAMED, 2008).

Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (vidros, materiais amorfos e também cristalinos submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transportes de vapor (materiais com alta pressão de vapor), como também deslizamento e rotação de partículas. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento da matéria. (SILVA; ALVES Jr., 1998).

A sinterização por fase líquida é a que permite com mais facilidade a obtenção de um produto de alta densidade (MOHAMED, 2008). Ainda que o processo de sinterização sob este aspecto seja mais eficiente, a presença de uma segunda fase vítrea pode causar uma severa degradação da resistência mecânica a altas temperaturas, já que a tendência dessa fase de se deformar pode se manifestar, o que é crítico para materiais empregados a temperaturas elevadas (MARQUES, 2006).

A presença de uma fase líquida é a maior diferença entre os tipos básicos de sinterização, e tem papel decisivo na determinação dos mecanismos de sinterização e do aspecto final da estrutura sinterizada. Em termos gerais, pode-se dizer que, em comparação a sinterização por fase sólida, este tipo de sinterização é mais rápido e fecha a estrutura mais facilmente. A sinterização com fase líquida é um modo bastante atraente de consolidação de materiais dificilmente sintetizáveis por fase sólida e para obtenção de materiais compósitos (SILVA; ALVES Jr., 1998).

Os mecanismos atuantes na fase líquida são bastante dependentes da quantidade de líquido presente na estrutura e da interação deste líquido com a fase sólida. Existe sempre uma importante contribuição da ação das forças de capilaridade. Se a molhabilidade do sólido pelo líquido for favorável, estas forças de capilaridade promovem um forte rápido rearranjo de partículas que levam a densificação. Se a molhabilidade é desfavorável, as forças de capilaridade atuam em sentido oposto, impendendo a densificação e promovendo até um rompimento da estrutura (SILVA; ALVES Jr., 1998).

3.5.2 Técnicas de sinterização

Das técnicas de sinterização mais antigas, podemos citar a sinterização com forno resistivo, que é a mais empregada na rotina industrial e pesquisa em laboratório; a sinterização com auxílio de pressão e a sinterização reativa. As atuais, que se destacam pelos resultados divulgados são a sinterização por microondas, seletiva a laser e a plasma.

A diferença entre as técnicas de sinterização mais recentes é o modo de aquecimento. Em microondas o aquecimento é gerado da dissipação de energia eletromagnética, onde a amostra é exposta à radiação na faixa de microondas e a interação destas microondas com o material produz o aquecimento. A sinterização a laser consiste em dirigir um feixe de laser sobre a amostra, provocando aquecimento, ainda não é usada para sinterização em escala industrial, assim como as demais, tendo sido desenvolvida para trabalhos de prototipagem rápida de polímeros, com pesquisa sendo desenvolvida para o trabalho com metais e cerâmicas.

3.5.3 Sinterização por plasma

O plasma é um gás que apresenta certo grau de ionização de seus constituintes, sendo, portanto um gás condutor elétrico. O plasma pode ser gerado com o uso de energia que provoque ionização em certo nível que garanta sua estabilidade, a energia ionizante. São três os tipos mais

empregados de energia ionizante: calor, radiação e descarga elétrica (SILVA; ALVES Jr., 1998).

A sinterização por plasma consiste em expor a amostra sob sinterização a um plasma inerte ou reativo. O aquecimento se dá por bombardeio de íons do plasma sobre a superfície externa da amostra, principalmente, caso a amostra esteja em contato direto com o plasma, ou por radiação, caso a amostra esteja isolada. Em ambos os casos, o aquecimento da amostra acontece de seu exterior para o interior. O aquecimento pode se dá muito rapidamente, possibilitando taxas de aquecimento da ordem de 150°C/min e, devido à condução de calor na amostra, grandes gradientes de temperatura na amostra são teoricamente possíveis. Não apenas aquecimento produz o bombardeamento iônico sobre a superfície externa da amostra, como também, defeitos são produzidos, pela implantação de íons na rede do material, arrancamento de átomos da rede (sputtering) ou criação de desordem na rede cristalina. Estes defeitos modificam as propriedades superficiais das partículas e, por conseguinte, sua sinterização. O plasma pode, portanto produzir mais efeito sobre a cinética de sinterização que simplesmente aquele provocado pelo rápido aquecimento (KEMER; JONHSON, 1985).

Kemer e Jonhson (1985) ressaltaram que este efeito deve ser produzido apenas na superfície externa das amostras, uma vez que o plasma não penetra na porosidade da amostra verde, não havendo, então, produção de defeitos nas partículas interiores. Assim, este tipo de influência deve se restringir ao exterior da amostra e sua influência total sobre a sinterização pode ser desprezível, mas não necessariamente sua influência sobre as propriedades mecânicas da peça.

Interessantes resultados têm sido apresentados sobre sinterização por plasma de cerâmicas como alumina e zircônia estabilizada por ítria, com e sem dopagem: a) altas taxas de sinterização; b) menor tamanho de grão, uma ordem de grandeza menor, que das amostras sinterizadas por métodos convencionais sob condições similares; c) altas densidades finais, entre 98 e 99,5% da densidade teórica em curto espaço de tempo; d) devido ao exposto anteriormente, obtém-se melhor resistência mecânica a baixas temperaturas,

em comparação com amostras sinterizadas convencionalmente sob condições similares (KEMER; JONHSON, 1985; UPADHYA, 1988).

3.6 MOLHABILIDADE

Para unir dois materiais, é necessário a obtenção de uma interface na qual a adesão ocorra. A natureza desta interação pode ser química, física ou simplesmente mecânica. Os processos de junção são movidos pelo princípio termodinâmico universal da minimização de energia do sistema, através da energia superficial dos componentes e do gradiente de potencial químico existente na interface entre os dois materiais (NASCIMENTO, 2001).

A molhabilidade, espalhamento e adesão são fenômenos físicos inteiramente relacionados com o comportamento dos materiais e as suas propriedades em situação de interação. O jogo das tensões superficiais envolvidas determina o grau de molhabilidade entre o sólido e o líquido. Os átomos e moléculas presentes nas superfícies e interfaces são energeticamente mais instáveis que os mesmos no interior do material, estando assim sujeitos a forças de atração e repulsão quando em contato com outro tipo de superfícies, isto é, gerando uma tensão superficial. Por conseguinte, esta energia contida na superfície/interface é denominada por energia interfacial ou superficial (NASCIMENTO, 2001).

Uma grandeza importante na avaliação da molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser avaliada em função do ângulo de contacto que esse mesmo líquido faz com o sólido. O ângulo de contacto (θ) é obtido através do balanço entre as tensões superficiais, sendo deduzido pela equação de Young-Dupré:

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (2)$$

Onde σ_{SV} , σ_{SL} e σ_{LV} são as tensões interfaciais entre sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor respectivamente, nas condições de equilíbrio termodinâmico ($\Delta G = 0$). A equação (2) prediz então que se o ângulo $\theta \geq 90^\circ$ o sistema é não molhável, e $\theta < 90^\circ$ existe molhabilidade. No entanto, alguns

autores consideram um sistema parcialmente molhável quando $\theta = 90^\circ$. As tensões interfaciais podem ser representadas em função das energias interfaciais.

Considerando o fenômeno de adesão, a molhabilidade é a capacidade de um adesivo em contactar (“molhar”) um substrato. O molhamento é a tensão interfacial relativa entre um adesivo e um aderente sólido, resultando em um ângulo de contato (θ) menor do que 90° . O molhamento perfeito é a capacidade do fluido de recobrir completamente o substrato, de maneira que o máximo benefício seja obtido quando qualquer mecanismo de adesão seja ativado (DELLA BONA, 2009).

É de suma importância o conhecimento das propriedades da superfície dos biomateriais, mais precisamente no que diz respeito às propriedades de adesão e molhabilidade. Os autores salientam que para que se determinem tais propriedades, existem técnicas, dentre as quais se podem citar a que mede o ângulo de contato resultante entre uma gota de um líquido depositado sobre a superfície do material. Com a medida do ângulo formado por esta gota e com auxílio de modelos físico-matemáticos é possível inferir sobre os valores da energia de superfície (EISENBARTH et al., 1996)

O ângulo de contato é um parâmetro importante que determina a qualidade do umedecimento de um sólido por um líquido. Quando este parâmetro alcança um valor constante para uma determinada situação, o equilíbrio termodinâmico na interface é obtido. Diversas teorias sobre o ângulo de contato têm sido propostas. O equilíbrio entre as forças atrativas entre as partículas do fluido e as do sólido faz com que o fluido forme um determinado ângulo com o sólido. É possível também, o ângulo de contato à energia de superfície (AURENTY et al., 1997).

Não se pode negar que a medida e a interpretação dos ângulos de contato são assuntos de extrema complexidade, mas através do desenvolvimento de técnicas experimentais e proposta de modelos teóricos é possível entender os mecanismos envolvidos e correlacionar o ângulo de contato com a superfície.

Wenzel (1936) analisou a influência da rugosidade da superfície sobre o ângulo de contato aparente. Sua idéia partia da premissa de que "numa unidade de área superficial (rugosa) há mais área e, portanto, há uma maior intensidade de energia de superfície, do que na mesma unidade de área de superfície lisa". Diante disso, o autor propôs a equação atualmente conhecida como equação de Wenzel:

$$\gamma LG \cos \theta W = R (\gamma SG - \gamma SL) \quad (3)$$

Onde θW , o ângulo de Wenzel e R é o chamado fator de rugosidade, que relaciona a área superficial real à geométrica.

Enquanto que a molhabilidade é um processo termodinâmico, o espalhamento é cinético. Podemos dizer que a molhabilidade está relacionada com o ângulo de contacto (θ), e o espalhamento está correlacionado com o aumento da área projetada. É possível abordar o fenômeno do espalhamento sob o ponto de vista hidrodinâmico ou termodinâmico. Assim sendo, termodinamicamente o espalhamento acontece com a redução da energia livre de Helmholtz.

O espalhamento de um líquido sobre uma superfície sólida é um fenômeno de grande complexidade, porque nem todos os líquidos se espalham de igual maneira na superfície de um material, nem todos os materiais são molhados de igual forma por um líquido (GEA, 2006). Os métodos para caracterizar a molhabilidade são diversos e incluem técnicas como a da gota séssil (sessile drop – SD), bolha cativa (captive bubble – CB) gota transferida (transferred drop – TD), gota distribuída (dispensed drop – DP), peso da gota (drop weight – DW), máxima pressão da bolha (maximum bubble pressure – MBP), gota pendente (pendant drop – PD), método de ascensão capilar (capillary rise – MAC), entre outras. O método mais usado para determinação da molhabilidade é o da gota séssil (LUZ et al., 2008).

A gota séssil é um sistema de três fases: a superfície sólida, a gota do líquido e o seu vapor. Esses três elementos se formam (interface sólido-vapor saturado; interface líquido vapor saturado; interface sólido líquido). A interseção dessas três fases dá lugar à chamada linha de contato. O ângulo de contato

goniométrico (θ) é definido como ângulo entre a tangente a uma gota do líquido e a linha de contato (GARCIA; BITTENCOURT; JOVA, 2009).

3.7 BIOCOMPATIBILIDADE

Durante muitos anos as propriedades relacionadas à biocompatibilidade dos materiais foram relegadas a um segundo plano. Isso ocasionou ao longo da história da Medicina e da Odontologia diversos problemas em pacientes medicados ou tratados indevidamente. Devido a questões éticas e legais, atualmente é inadmissível utilizar um material clinicamente sem que ele tenha sido adequadamente avaliado por meio de pesquisas que comprovem sua compatibilidade com o tecido com o qual entrará em contato (REIS; LOGUERCIO, 2009).

Existe um número de possíveis reações biológicas passíveis de ocorrer quando um material é colocado em contato com um tecido vivo, podendo ser a nível local, e longe do sítio de contato (sistemicamente). Esta última é de grande importância porque nem sempre é evidente que sintomas clínicos, tais como reações dermatológicas, reumáticas ou neurológicas, possam estar relacionadas a um biomaterial (NOORT, 2004).

De acordo com a análise microscópica do tecido, as respostas biológicas podem ser classificadas como: tóxicas, inflamatórias, alérgicas, e mutagênicas (ANUSAVICE, 2005; REIS; LOGUERCIO, 2009). Para Noort (2004) as possíveis interações entre o material restaurador dentário e o ambiente biológico incluem também sensibilidade pós-operatória e a corrosão. Um material suscetível a corrosão no meio biológico, tende a liberar grandes quantidades de produtos de corrosão nos tecidos biológicos locais, podendo causar uma reação adversa no local e sistêmica.

Considerando que a biocompatibilidade está relacionada com os aspectos de segurança e com as interações entre o biomaterial e o ambiente biológico, faz necessário saber se os materiais usados são capazes de suportar as forças geradas pela ação da mastigação e oclusão ou de uma variedade de outras origens, tais como, a contração de polimerização ou

contração e expansão térmica, como também, a influencia do ambiente no desempenho do material em longo prazo se este for suscetível à corrosão ou absorção dos fluidos orais (NOORT, 2004).

Os materiais utilizados na substituição de ossos e dentes enquadram-se em uma classe denominada de biomateriais e devem apresentar propriedades físicas, químicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos dos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos. Tais propriedades caracterizam a biocompatibilidade. Em geral, biomateriais utilizados na reposição dos chamados tecidos moles são muito diferentes daqueles usados na substituição de tecidos duros (ossos e dentes). Para os tecidos duros, dependendo do esforço mecânico a que são submetidos, alguns materiais podem ser mais apropriados que outros, devido ao meio biológico em que será inserido (KAWACHI et al., 2000).

Os materiais sintéticos utilizados para os fins citados podem ser metais, polímeros, compósitos, cerâmicas e vidros. Dentre os materiais sintéticos usados para biorreparação do tecido ósseo, as cerâmicas, também conhecidas como biocerâmicas, são as mais empregadas. As biocerâmicas apresentam-se na forma de pós, revestimentos ou próteses usados para reparo, aumento ou substituição de tecidos doentes ou danificados, como ossos, juntas e dentes (RATNER et al, 1996).

Destas, pode-se citar o Al₂O₃ e ZrO₂ usados, inicialmente na substituição de juntas dos quadris e fêmur, os fosfatos de cálcio usados como revestimentos de ligas metálicas e em formatos de granulados ou de pequenas peças porosas para reparo ósseo; os vidros e vitro-cerâmicas bioativos usados para substituição e reparo de ossículos do ouvido interno, dentes e vértebras (RATNER et al., 1996).

Os métodos de mensurar a biocompatibilidade estão sendo desenvolvidos rapidamente à medida que se aumenta o conhecimento sobre as interações entre os materiais médicos, dentários e os tecidos. Historicamente, os novos materiais eram simplesmente testados em humanos para verificar a biocompatibilidade, entretanto, este procedimento sem nenhum conhecimento ou testes prévios das propriedades biológicas de um material, é

antiético e ilegal. A supervisão dos testes depende da *Food and Drug Administration* (FDA - www.fda.gov), regulamentadas por organizações como a *American National Standards Institute* (ANSI – www.ansi.org), a *American Dental Association* (ADA – www.ada.org) e a *International Organization for Standardization* (ISO – www.iso.ch) (ANUSAVICE, 2005).

3.7.1 Testes de Biocompatibilidade

Por aproximadamente 20 anos, os cientistas, as indústrias e o governo têm reconhecido que os meios mais precisos e de melhor custo-benefício para avaliar a biocompatibilidade de um novo material, antes que ele possa ser comercializado, são a combinação de testes *in vitro*, em animais e de aplicações em animais ou em humanos (CRAIG; POWERS, 2004).

Os testes *in vitro* são realizados fora do organismo, sendo o primeiro teste para avaliar um novo material, e podem ser subdivididos em testes que determinam a função celular e a integridade do material genético da célula (REIS; LOGUERCIO, 2009). Os testes *em animais* colocam um material dentro de um organismo íntegro de animais, do tipo: camundongos, ratos, hamsters, furões ou porquinhos-da-índia, ou outras espécies de animais, incluindo ovelhas, macacos, balbuínos, porcos, gatos e cães. O teste de aplicação requer que o material seja colocado em um ambiente clinicamente relevante ao uso do material na prática clínica (ANUSAVICE, 2005).

Os métodos *in vitro* apresentam vantagens em relação aos *in vivo* tais como poder limitar o número de variáveis experimentais, obter dados significativos mais facilmente, além do período de testes ser, em muitos casos, mais curto. O problema da extrapolação dos dados obtidos *in vitro* para a aplicação clínica dos biomateriais pode ser superado pelo uso de materiais de referência apropriados, atualmente em uso em clínicas (ROGERO et al., 2003).

Em 1972, o Conselho de Materiais, Instrumentos e Equipamentos Dentários da ANSI/ADA aprovou o documento N° 41 da Prática Padrão Padronizada para avaliação Biológica dos Materiais Dentários. O comitê que desenvolveu esse documento reconheceu a necessidade de métodos

padronizados e testes sequenciais dos materiais para reduzir o número de compostos que seria necessário testar clinicamente. Em 1982, um adendo foi feito nesse documento, incluindo uma atualização do teste de Ames para a atividade de mutagenicidade e o teste de transformação celular de Styles, tendo três categorias de testes: testes inicial, secundário e de uso (CRAIG; POWERS, 2004; ANUSAVICE, 2005).

Na última década, um esforço internacional iniciou-se por varias organizações oficiais para o desenvolvimento de padrões internacionais para materiais e aparelhos biomédicos. Cientistas da ANSI e da Organização Internacional de Padronização (ISO) foram agrupados para desenvolver essas padronizações. O documento final (ISO 10993) foi publicado em 1992 e é o padrão mais recentemente disponível na Organização Internacional de Padronização (www.iso.ch), *Case postale 56*, CH-1211 Genebra 20, Suíça, com referência no documento ISO 10993-1: 1992 (E), para o teste biológico. O padrão divide os testes em iniciais e suplementares. Os testes iniciais são para citotoxicidade, sensibilização e toxicidade sistêmica e os suplementares são de toxicidade crônica, carcinogenicidade e biodegradação (CRAIG; POWERS, 2004; ANUSAVICE, 2005).

3.7.1.1 Teste de Citotoxicidade

Com o controle cada vez mais rigoroso em relação ao uso de animais de laboratório, há a necessidade de desenvolver e padronizar testes *in vitro* que possam detectar a toxicidade de dispositivos para uso em seres humanos, principalmente aqueles e aplicação clínica, como os biomateriais que não devem causar reações adversas e nem lesar o organismo do paciente (ROGERO, et al., 2003).

De acordo com o Órgão Internacional de Padronização (*International Standard Organization*), ISO 10993, o ensaio de citotoxicidade *in vitro* é o primeiro teste para avaliar biocompatibilidade de qualquer material para uso em dispositivos biomédicos e depois de comprovada a sua não toxicidade é que o

estudo da biocompatibilidade do produto pode ter continuidade realizando-se os ensaios em animais de laboratórios (ROGERO et al., 2003; NOORT, 2004).

Vários métodos *in vitro* para avaliar a toxicidade de biomateriais, foram padronizados utilizando culturas celulares. Estudos com estes métodos demonstraram que podem ser utilizados com sucesso, pois são reprodutíveis, rápidos, sensíveis e financeiramente acessíveis para a execução do estudo da biocompatibilidade. Estes testes de citotoxicidade consistem em colocar o material direta ou indiretamente em contato com uma cultura de células de mamíferos, verificando as alterações celulares por diferentes mecanismos (ROGERO et al., 2003).

Um teste enzimático, de uso comum, para citotoxicidade é o teste MTT. Esse teste mede a atividade das desidrogenases celulares, que converte a substância química MTT (brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio), via vários agentes celulares redutores, para um composto Formazan, azul, insolúvel. Caso as desidrogenases não estejam ativadas, por causa dos efeitos citotóxicos, o formazan não será formado. A produção do formazan pode ser quantificada pela sua dissolução e pela mensuração da densidade óptica da solução resultante (CRAIG; POWERS, 2004).

Sabe-se que a inflamação é, fundamentalmente, uma resposta de defesa do organismo, visando destruir, diluir ou circunscrever o agente agressor, através da fagocitose e conduzindo ao processo de reparo tecidual (BAUMMAN; GAULDIE, 1994). Os macrófagos representam a primeira linha de defesa do organismo, promovendo a eliminação dos microrganismos, tanto pela fagocitose quanto pela liberação de agentes tóxicos, como os intermediários reativos do nitrogênio (RNI) e do oxigênio (ROI) (DING et al., 1988).

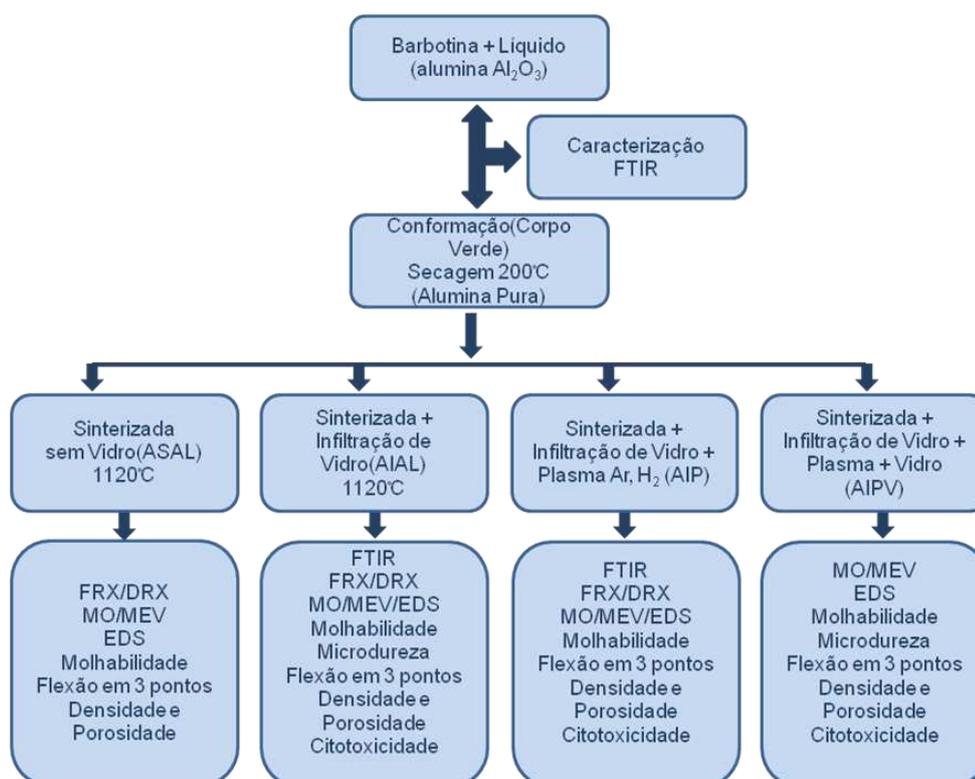
A fagocitose é uma das importantes atividades dos macrófagos que tem a capacidade de sintetizar e secretar enzimas e fatores reguladores da atividade de outras células como as citocinas e fatores de crescimento. A liberação de linfocinas pelos linfócitos T promove a ativação de macrófagos para sensibilizá-los contra antígenos de organismos infectados (COTRAN et al., 1996).

A ativação dos macrófagos e linfócitos produz uma série de alterações morfofuncionais, como por exemplo, a capacidade fagocítica, bactericida e citotóxica. Macrófagos peritoneais de camundongos, como modelo celular *in vitro*, são de fácil obtenção para se avaliar respostas celulares frente aos materiais, auxiliando a investigação da biocompatibilidade, especialmente sobre seus efeitos na resposta inflamatória imune (EGEA; RUBIO-MANZANARES, 1998).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste estudo segue uma ordem de execução desde as caracterizações da matéria prima cerâmica, até as análises finais dos resultados e conclusões. Para melhor compreensão, as etapas estão detalhadas no fluxograma da Figura 6.

Figura 6. Fluxograma para elaboração do estudo.



4.1 MATERIAIS

4.1.1 Sistema Cerâmico

Para realização deste estudo o material cerâmico foi obtido a partir de pós comerciais já misturados (barbotina) e especialmente preparados para obtenção de um sistema cerâmico a base de óxido de alumínio e vidro de aluminossilicato de lantânio. O material foi fornecido por uma empresa nacional: Alglass – Celmat / São Carlos – Brasil e para melhor compreensão o sistema será denominado de AL.

4.1.2 Animais

Neste trabalho de pesquisa foram utilizados camundongos, não isogênicos tipo Swiss, machos, de 5 a 8 semanas de idade, pesando entre 20 e 28 gramas, provenientes do Biotério da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara, UNESP. Os animais para os testes foram mantidos em gaiolas de policarbonato, em grupos de 5, recebendo ração (Purina) balanceada e água "*ad libitum*", por um período de 96 horas, em local climatizado, ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$, $56 \pm 2\%$ de umidade relativa do ar), e com controle de claro e escuro a cada período de 12 horas. Cada camundongo serviu de fonte de macrófagos peritoneais. Os procedimentos realizados com os animais foram de acordo com as normas do SBCAL (Sociedade Brasileira de Ciências em Animais de Laboratório) e obtiveram parecer do Comitê de Ética local (Nº 08/2010CEP/FCF/CAr).

4.1.3 Gases: Argônio e Hidrogênio

Foi utilizado uma mistura de gases de argônio e hidrogênio para o processo de tratamento a plasma. O gás primário utilizado para o tratamento proposto foi o Argônio por ser inerte e possuir peso atômico que facilita o sputtering, além de ter baixa energia de ionização o que facilita a produção da descarga. O Hidrogênio foi utilizado como gás secundário, pois auxilia na redução de óxidos existentes na superfície e/ou oxigênio presente na atmosfera residual, como também na estabilização do plasma.

4.2 MÉTODOS

Para realização deste trabalho de tese a técnica utilizada para manuseio da barbotina e o processamento do sistema cerâmico foi de acordo com o fabricante do componente cerâmico para aplicação estrutural de próteses odontológicas. Os corpos de prova processados pelo método convencional, modificados a superfície por plasma e com modificação com plasma e adição

de vidro foram caracterizados e avaliados. A modificação de superfície teve como objetivo alterar o caráter hidrofílico da superfície do material, como também, as características morfológicas e mecânicas.

4.2.1 Confeção do Molde em Aço Inox (1040)

Foi confeccionado um molde de aço inox vazado (Figura 7), com dimensões apresentando 25 mm de comprimento, 1,4 mm de espessura e 4 mm de largura, para ser utilizado como padrão para confecção dos corpos de prova cerâmicos, estando de acordo com a norma ISO (ISO 6872; 2008), conforme padrão internacional para a execução de ensaios de testes de flexão de três pontos em laboratório. Os espécimes foram mensurados com paquímetro digital Mitutoyo Cod.Nº 500-143B de 0,01-150 mm para confirmação das dimensões necessárias para os testes.

Figura 7. Matriz de aço inox para confecção dos corpos de prova.



Fonte: Direta

Foi construída uma base de gesso (Figura 8) a partir da matriz de inox onde a mesma foi posicionada, sendo responsável pela absorção da água da suspensão por capilaridade. O gesso utilizado para confecção como também a técnica de manipulação seguiu as instruções recomendadas pelo fabricante do sistema cerâmico AL.

Figura 8. Base de gesso para apoio da matriz.



Fonte: Direta

4.2.2. Sistema Cerâmico AL (Barbotina)

Neste sistema o material cerâmico foi fornecido em potes de 40 g manipulados e acompanhados de frascos de 5 ml de líquido corretivo. A apresentação é em suspensão (barbotina), que facilita sobre maneira para o operador a utilização deste material, por apresentar uma suspensão dosada, manipulada e homogeneizada de acordo com o fabricante do produto. É recomendado pelo fabricante o acréscimo à mistura de uma gota de líquido corretivo quando a barbotina estiver mais pastosa. Antes da manipulação o fabricante recomenda a colocação da barbotina no vibrador por três minutos para homogeneizar e melhorar o escoamento.

4.2.3 Conformação dos Corpos de Prova

Respeitando a Norma ISO 6872, foram confeccionados os corpos de prova cerâmicos de alumina a partir da matriz de aço inox e molde de gesso descrito no item 4.2.1.

Com a matriz posicionada sobre a base de gesso foi aplicada à suspensão de alumina (barbotina) com auxílio de um pincel fino nº 00 dentro da cavidade da matriz de aço inox, isoladas com material vegetal (banha de cacau) também indicado pelo fabricante, até atingir a espessura total do molde.

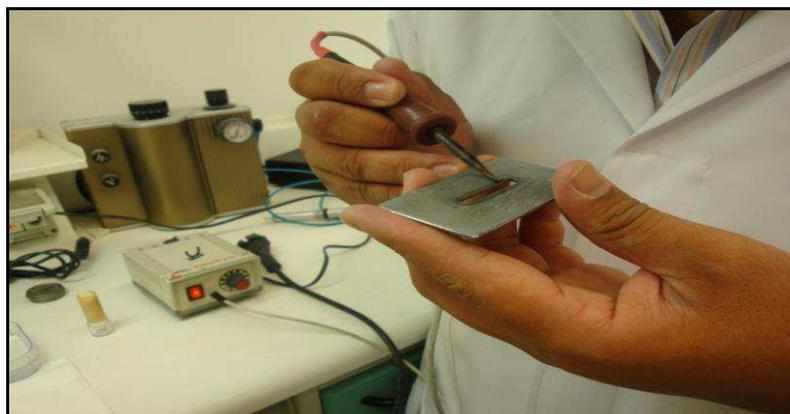
Nesta fase do processo observou-se que o volume de barbotina aplicado no molde vai diminuindo durante a aplicação, sendo necessário introduzir novas camadas. Este fato é explicado, pois durante o período inicial de secagem da barbotina, parte do solvente será absorvido por capilaridade pelo modelo de gesso refratário, possibilitando a acomodação das partículas de alumina.

Durante o processo de preenchimento do molde por camadas utilizou-se um secador de bancada (STEINEL, HL 1800 E) para melhorar acomodação das partículas da suspensão. Ao finalizar o preenchimento da matriz, iniciou-se o processo de secagem onde o conjunto matriz/gesso foi levado próximo a entrada do forno (VITA INCERAMAT 3P), para retirar o excesso de umidade. Após o período de secagem da barbotina, o corpo verde foi removido da matriz.

As amostras do sistema cerâmico foram confeccionadas e sinterizadas no Laboratório Denta Fix de Prótese Dentária, localizado na cidade de Campina Grande – PB, e no Laboratório ERO – Prótese Dentária, na cidade de São Paulo – SP.

A sequência para conformação dos corpos de prova do sistema cerâmico usado neste estudo está ilustrada nas figuras 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15.

Figura 9. Isolamento da matriz com material vegetal (banha de cacau).



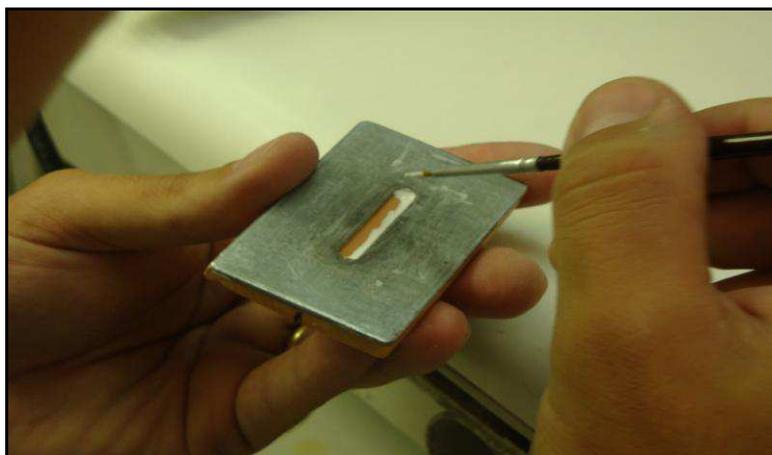
Fonte: Direta

Figura 10. Barbotina de alumina pronta para aplicação.



Fonte: Direta

Figura 11. Pincelamento da barbotina na matriz de aço inox.



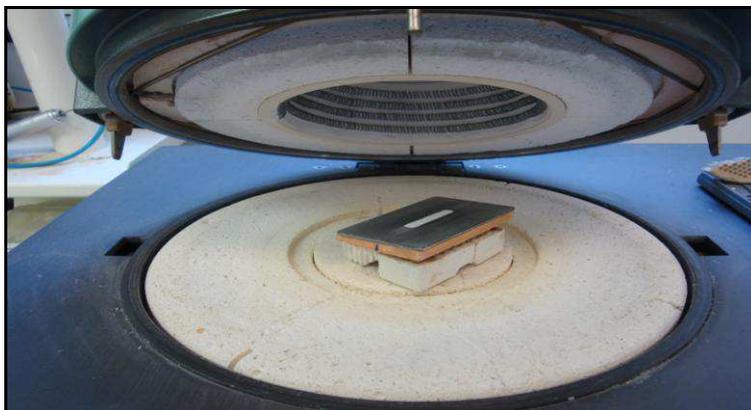
Fonte: Direta

Figura 12. Utilização do secador de bancada.



Fonte: Direta

Figura 13. Secagem das amostras no forno.



Fonte: Direta

Figura 14. Remoção dos corpos de prova da matriz.



Fonte: Direta

Figura 15. Corpos de prova prontos para a sinterização.



Fonte: Direta

4.2.4 Sinterização Convencional do Sistema Cerâmico

Após a conformação e secagem os corpos de prova à verde são retirados da matriz de aço inox e em seguida levados para um forno resistivo VITA INCERAMAT 3P. Os parâmetros de sinterização do sistema cerâmico estão apresentados na Tabela 1 onde teremos tempo e temperatura de eliminação do aditivo e sinterização.

Tabela 1. Ciclo de sinterização do sistema cerâmico AL.

T1 – 200 °C	T2 - 1120°C
V1- 20°C/ min.	V2 - 70°C/ min.
PAT1 – 10 min.	PAT 2 – 30min.

A taxa de aquecimento foi de aproximadamente 8°C/min., onde será mantida por 2 horas, seguido de resfriamento no interior do forno até a temperatura ambiente.

4.2.5 Infiltração do Vidro de Aluminossilicato de Lantânio

O sistema cerâmico AL possui pó de vidro de aluminossilicato de lantânio específico para o material base. Logo em seguida da retirada do forno, as amostras foram submetidas à infiltração pela fase vítrea.

O pó de vidro tem finas partículas que foram misturadas à água destilada até obtenção de uma massa de consistência fluída. A técnica de aplicação desse vidro foi por camadas do material, em todos os lados na superfície das amostras à verde, com auxílio de um pincel (Figuras 16 e 17), de forma que se obtenha uma camada de consistência cremosa sobre o corpo de prova. A infiltração do vidro no estado líquido foi feita com a utilização do forno modelo VITA INCERAMAT 3P para o ciclo de queima de infiltração do vidro de aluminoborosilicato de lantânio pela abertura das porosidades, conforme Tabela 2.

Figura 16. Preparo do vidro aluminossilicato de lantânio.



Fonte: Direta

Figura 17. Amostras com vidro de aluminossilicato de lantânio aplicado.



Fonte: Direta

Tabela 2. Ciclo de infiltração do vidro do sistema cerâmico

AL		
Temperatura	200 a 1110°C	1100°C
Tempo	10 minutos	1 hora

A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, seguido de resfriamento no interior do forno até a temperatura ambiente. A 1100°C o vidro se funde e migra

por capilaridade através da estrutura porosa do corpo de prova, preenchendo uma grande quantidade de espaços vazios entre os grãos.

Todas as amostras passaram por um processo de acabamento com brocas especiais do tipo Supermax e jateamento com óxido de alumínio (com tamanho de partículas de 125 µm), a uma pressão de 3 bar, com aproximadamente 2 cm de distância e inclinação de 45°, para remoção do excesso de vidro, garantindo assim, a lisura necessária para confiabilidade dos testes. Em seguida os corpos de prova infiltrados pelo vidro de lantânio com e sem modificação de superfície por plasma foram caracterizados de acordo com o fluxograma da Figura 6.

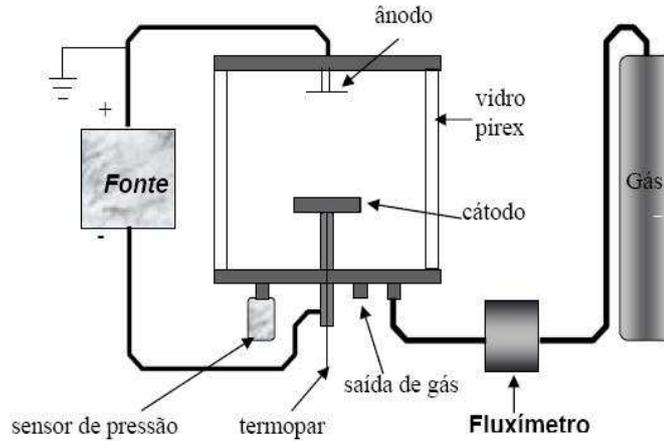
4.2.6. Processo de Tratamento a Plasma

Após o processo de sinterização convencional e infiltração do vidro de aluminossilicato lantânio, as amostras foram submetidas ao tratamento de superfície por plasma usando um reator com configuração de descarga em cátodo oco.

A Figura 18 representa um esquema deste reator de plasma que foi usado no Labplasma (Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Esse equipamento possui uma fonte de tensão continuamente ajustável até 1000 V e corrente máxima de saída de 1 A. Este equipamento é constituído de uma câmara hermeticamente fechada, possuindo em seu interior dois eletrodos interligados a uma fonte de tensão DC, descarga contínua, com injeção de gases e um sistema de vácuo.

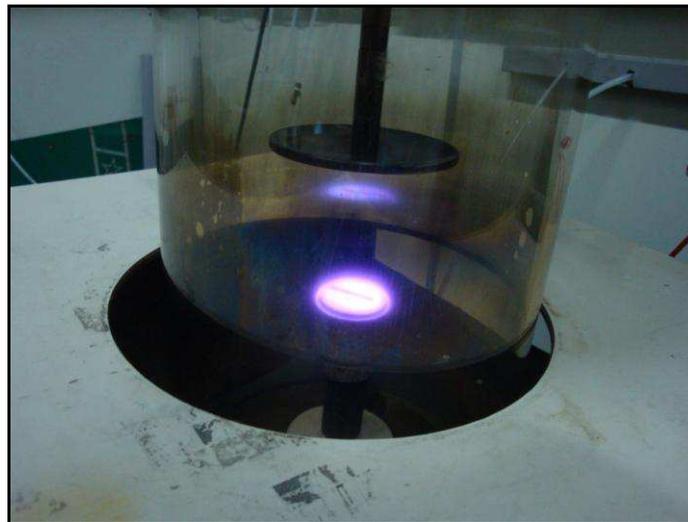
O fluxo utilizado para cada gás foi de 3,0 sccm, pressão 5,0 mbar e temperatura de 700°C. Na Figura 19 pode-se observar a amostra recebendo o tratamento proposto por plasma nas condições descritas.

Figura 18. Modelo esquemático do equipamento de plasma.



Fonte: Galvão, 2007.

Figura 19. Corpo de prova na sinterização por plasma.



Fonte : Direta

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para testar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos da molécula e informações sobre os grupos atômicos que participam da estrutura cristalina. Esta técnica considera que as ligações

químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis vibracionais da molécula (FOOK, 2005).

Os espectros de FTIR das amostras processadas foram coletados, usando um espectrômetro Spectrum 400 Perkin Elmer FTIR/FTNIR *Spectrometer*, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras, instalado no Laboratório de Engenharia de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande - UAEMA/UFCG.

As análises obtidas com a espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier foram utilizadas para identificar os compostos químicos presentes a partir das frequências vibracionais absorvidas das substâncias existentes na composição do material fornecido (barbotina e líquido corretivo) e observar as modificações após o processamento convencional e as transformações existentes após o tratamento de superfície com plasma, realizado no material cerâmico.

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As amostras de alumina após sinterizada, infiltrada e tratadas com plasma foram caracterizadas quanto à estrutura por difração de raios X. A partir dos dados de difração foi realizada a identificação das fases formadas, cálculo do tamanho de cristalito, cristalinidade e microdeformação média. As análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas através de um difratômetro de raios X Shimadzu (modelo XRD 6000), na montagem Bragg-Brentano, sistema θ - 2θ , radiação monocromática de cobre. A varredura foi realizada na região de 2° a 80° e 20° a 70° 2θ , usando uma velocidade de 2°min^{-1} e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) gerada aplicando-se voltagem e corrente de 35 KV e 15 mA, respectivamente.

Para identificação das fases foi utilizado o programa (Pmgr) da Shimadzu e para obtenção das fichas cristalográficas padrões foi acessado o banco de dados JCPDS (Internacional Center for Diffraction Data). A cristalinidade foi obtida no programa (Pmgr) da Shimadzu *crystallinity* o qual

utilizou o coeficiente de correlação de Lorentz, onde foi possível calcular a percentagem de fase cristalina.

A análise do tamanho de cristalito D_{hkl} para cada direção cristalográfica [hkl] foi realizada pelo uso da equação de Scherrer (AZÁROFF, 1968).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

onde k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,5418 Å), β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração. O parâmetro β deve ser corrigido utilizando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2}, \quad (5)$$

onde β_{inst} é a largura instrumental extraída de um pó padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande (~6µm). Para este propósito foi usado LaB₆ (NIST), e β_{exp} é a largura experimental das amostras analisadas. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande - UAEMa/UFCG.

4.3.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, no qual os elementos químicos presentes numa amostra podem ser identificados através do espectro de raios X emitido pela amostra. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição química em amostras de tamanhos reduzidos (< 5µm), permitindo uma análise quase que pontual. A técnica de espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) foi utilizada para a identificação dos componentes presentes nas amostras dentro de uma região, sendo esta uma técnica não destrutível que pode determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes. Para este aparelho as amostras necessitam de recobrimento metálico e foi realizado no metalizador SHIMADUZU IC – 50.

Neste trabalho a análise química foi realizada no EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX – 550 SHIMADZU (Superscan Scanning Microscope), instalado no Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGÁS), Natal, RN.

4.3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X consiste no efeito da absorção de fótons. Neste teste o material a ser analisado, cristalino ou não, é submetido a um feixe incidente de raios X policromático com determinada energia; emitindo posteriormente raios X secundários característicos das espécies químicas, permitindo que estas sejam identificadas e que possam estimar suas respectivas concentrações.

Análises de fluorescência de raios X foram realizadas nas amostras cerâmicas do estudo com objetivo de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre a composição do material em estudo. Para realização deste ensaio os corpos de prova em blocos retangulares nas condições do estudo (sinterizadas; sinterizadas e infiltradas com vidro; sinterizadas infiltradas com vidro e tratamento com plasma; sinterizadas infiltradas com vidro, tratamento com plasma e vidro) tiveram que ser transformados em grãos para a identificação dos elementos químicos presentes, com auxílio de Omofariz (CHIAROTTI 350) e Pistilo (1) e em seguida o material passou em uma peneira malha 200 para a obtenção da granulometria desejada. Este ensaio foi realizado no Espectrômetro X- Calibur da Xenometrix, instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande - UAEMA/UFCG.

4.3.5 Caracterização Microestrutural

4.3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a observação dos aspectos morfológicos da cerâmica resultante da sinterização

em forno convencional e por tratamento com plasma. Através de imagens de superfícies, esta técnica permite a visualização microestrutural das amostras, com o objetivo de verificar a porosidade, falhas de empacotamento e distribuição de defeitos na microestrutura desta cerâmica. Foram observadas as superfícies das amostras e a região escolhida para este estudo foi a região central, onde os efeitos de gradientes de densificação, causados pelo atrito com as paredes da matriz de compactação, são desprezíveis. A obtenção destas imagens é conseguida pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons, que é projetado sobre a superfície da amostra.

As análises das microestruturas foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX 550 – SHIMADZU (Superscan Scanning Microscope), operando em 15 KV, com EDS (Espectrômetro por Energia Dispersiva de Raios X) acoplado e instalado no Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGÁS), Natal, RN. Para este aparelho as amostras necessitaram de um recobrimento das suas superfícies com uma fina camada condutora de metal não oxidável. Este filme fino é depositado via vaporização ou *sputtering* de íons. Este recurso é normalmente utilizado em materiais que não são bons condutores elétricos, onde a interação dos elétrons com a superfície da amostra é muito pequena. O recobrimento foi feito com ouro 24 quilates (“Sputtering”- Metalizador Shimadzu – IC – 50), utilizando uma corrente de 4 mA por um período de 3 minutos.

4.3.5.2 Microscopia Ótica (MO)

Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e deve ser criteriosamente preparada de maneira a propiciar condições de revelar a microestrutura. A caracterização morfológica por microscopia Ótica foi realizada para avaliar a topografia e morfologia das superfícies com microscópio Óptico Hirox com variação de 350X – 3500X, acoplado a uma estação de Análise de Imagens, instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais – UAEMa/UFCG e o microscópio óptico marca

Olympus modelo BX 51 do Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas- LaMMEA/ UFCG.

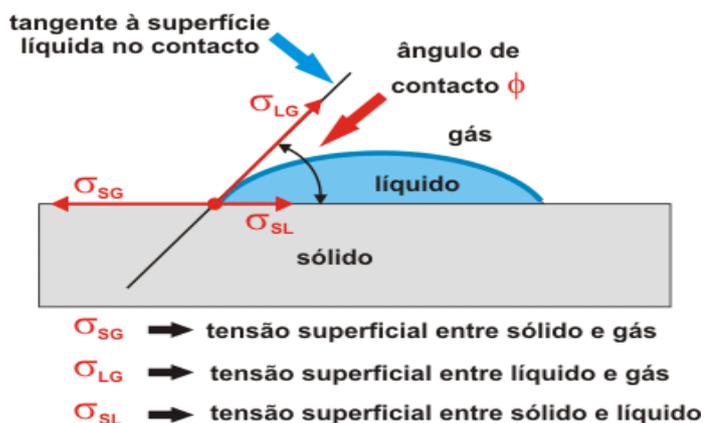
4.3.6 Caracterização Físico-Química

4.3.6.1 Tensão Superficial/ Molhabilidade

Diversos métodos são empregados para obter uma avaliação da interação entre as fases sólido/líquido, mas o ângulo de contato tem sido um parâmetro que apresenta excelente relação entre as interfaces.

As moléculas na superfície de um líquido (água destilada) estão sujeitas a fortes forças de atração das moléculas interiores. A resultante dessas forças, cuja direção é a mesma de plano tangente à superfície (em qualquer ponto desta, atua de maneira que a superfície líquida seja a menor possível. A grandeza desta força, atuando perpendicularmente (por unidade de comprimento) ao plano na superfície é dita tensão superficial (Figura 20).

Figura 20. Tensão superficial nas interfaces das fases distintas.

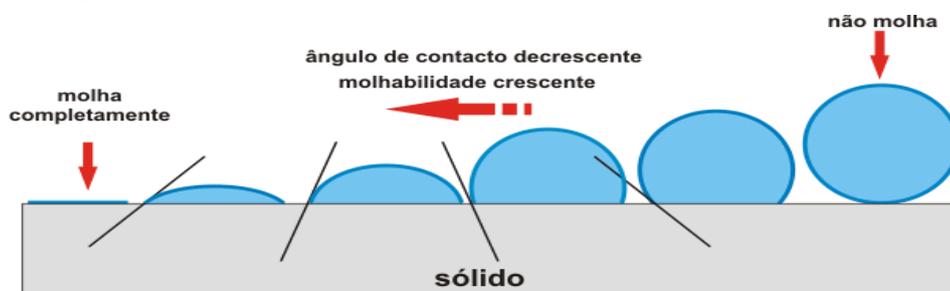


Fonte: Direta

O resultado obtido neste ensaio depende das forças intermoleculares que se estabelecem entre as fases, resultando na medida chamada ângulo de contato. Por meio da medida do ângulo de contato entre a superfície do sólido e o plano tangencial à superfície líquida, pode-se obter a molhabilidade do líquido sobre um determinado substrato. Se o ângulo de contato estático for um

valor maior que 90°, o líquido tem tendência a não molhar a superfície e a fase é dita não molhante. Com um valor aproximado a zero graus ($\theta = 0^\circ$), o líquido recobre toda a superfície formando um filme fino de fluido molhante. Quando o valor do ângulo for menor ou igual a 90°, a molhabilidade é considerada parcial. O grau de molhamento é determinado pelo ângulo de contato formado entre o substrato e a tangente à superfície líquida no ponto de contato, variando entre 0° a 180°. Portanto, quanto menor este ângulo, melhor será o molhamento (Figura 21).

Figura 21. Ângulo de contato resultante das forças intermoleculares da superfície dos materiais.



Fonte: Direta

De acordo com o ângulo obtido a partir da tangente da gota, os resultados irão indicar a interação que houve entre as superfícies.

Valores médios de grau de molhabilidade foram mensurados nas amostras do estudo, para avaliar a hidrofiliicidade dos compostos cerâmicos. A molhabilidade foi realizada em equipamento desenvolvido e instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais - UAEMA/CCT/UFCG. Uma gota de água destilada foi dispensada na superfície das amostras convencionais, tratadas com plasma e plasma e vidro. A imagem foi capturada por uma câmera digital e remetida a um microcomputador que através de um software faz a conversão do ângulo da interface líquido-sólido em unidade de tensão interfacial. Esta medida do ângulo de contato foi utilizada para caracterizar a molhabilidade das superfícies das amostras.

4.3.6.2 Densidade e Porosidade Aparente

As medidas de densidade e de porosidade aparente dos corpos de prova cerâmicos foram determinadas através do teste de densidade por imersão, conhecido como princípio de Arquimedes (ASTM C373, 1999), utilizando uma balança Marte com aparato de suporte de imersão em água e bandeja disponibilizada pelo Laboratório de Materiais da UFCG. Esta técnica consiste em pesar os corpos de prova secos (P_s), posteriormente os corpos de prova imersos por 24 horas em água destilada (P_i) e em seguida o peso úmido (P_u). Com estes dados obteve-se a porosidade aparente (P_{ap}) e a densidade aparente (D_{ap}), através das equações:

$$P_{ap} = [(P_u - P_s) / (P_u - P_i)] \times 100 \quad (6)$$

$$D_{ap} = [P_s / (P_u - P_i)] \times PL \quad (7)$$

onde, PL é a densidade da água.

Os corpos de prova foram posteriormente caracterizados fisicamente por porosimetria de mercúrio pelo método de intrusão e extrusão de mercúrio na forma líquida sob pressão controlada (GREGG e SING, 1982), que permite avaliar o material quanto à interconectividade, distribuição, volume e tamanho dos poros. Por este método determinam-se os diferentes diâmetros dos poros de uma amostra por meio da variação da pressão.

A técnica de intrusão de mercúrio constitui uma ferramenta de análise tridimensional bastante reconhecida para a caracterização e diagnóstico de diversos meios porosos e têm se mostrado como importante ferramenta na caracterização e diagnóstico de diversos materiais porosos (BRUAND; TESSIER, 2000; BALBINO et al. 2002; PENA, 2002). Neste estudo esta análise proporcionou uma avaliação comparativa da densidade e porosidade das amostras convencionais com as que receberam o tratamento por plasma e plasma com adição do vidro, sugerindo uma interrelação entre o tratamento proposto e as novas características encontradas no material.

O equipamento comercial utilizado para esta caracterização foi porosímetro de mercúrio modelo Micromeritics Mercury Porosimeter, marca Auto Pore IV Analyser 9520, instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Campina Grande - UAEMa/UFCG.

4.3.7 Caracterização Mecânica

4.3.7.1 Resistência à fratura por flexão de três pontos

A resistência mecânica ou tensão de ruptura à flexão (TRF) refere-se à resistência mecânica por flexão simples em três pontos ou quatro pontos. É uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais cerâmicos e compósitos de matriz cerâmica.

Neste estudo, os valores de resistência mecânica foram determinados pelo ensaio de resistência à flexão de três pontos. Para realização deste ensaio mecânico nos corpos de prova, utilizou-se uma máquina universal marca INSTRON, modelo 5582. A distância entre os apoios, tem que ser de 12mm a 15mm e a velocidade de descida de $(1 \pm 0,5)$ mm/min. Para este ensaio, a distância entre os apoios foi de 15mm e a velocidade de descida foi de 0,5mm/mim. Segundo a ASTM Designation: C 1161-90 [51] os cilindros de suporte dos espécimes devem: possuir pelo menos três vezes o comprimento dos espécimes; devem ser aproximadamente 1,5 vezes a profundidade do espécime empregado no teste; e devem estar cuidadosamente posicionados, tal que a distância entre os apoios sejam acuradas em $\pm 0,10$ mm, de acordo com a norma ISO 6872: 2008 (E), para cerâmicas dentais (Figura 22). Os cilindros de suporte apresentaram diâmetro de 1,6 mm, baseados na norma citada acima.

Os resultados oferecidos pela máquina de ensaios mecânicos foram os dados de força máxima (N) para a fratura dos espécimes. Estes dados foram tratados, para que se obtivesse a resistência à flexão em MPa. A fórmula usada foi a seguinte:

$$M = \frac{3Wl}{2bd^2} \quad (8)$$

Onde W é a força de fratura, em newtons;

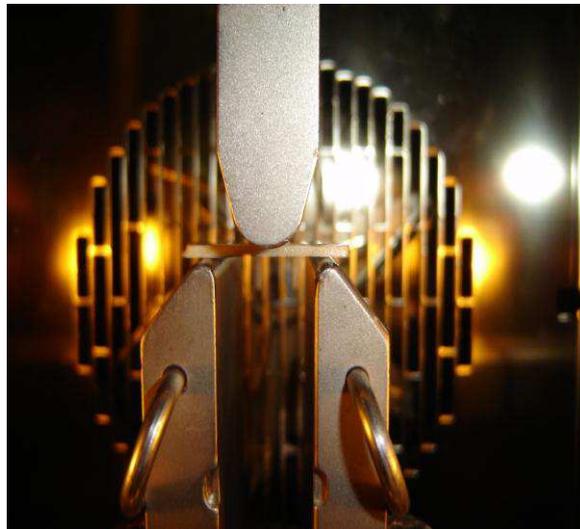
l é a distância entre os apoios, em milímetros;

b é a largura do espécime, em milímetros;

d é a espessura do espécime, em milímetros.

Foram, assim, obtidos os valores da resistência à flexão uniaxial a três pontos, M, em megapascal, de cada corpo de prova.

Figura 22. Corpo de prova posicionado para ensaio de flexão de três pontos.



Fonte: Direta

O ensaio de resistência mecânica de três pontos teve como principal objetivo a determinação da resistência do material cerâmico em MPa, quando uma força é aplicada sobre os corpos cerâmicos nas variadas condições do estudo e comparados os resultados entre si, para a avaliação e análise da propriedade mecânica encontrada. Este ensaio foi realizado no LaMMEA (Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas – Departamento de Engenharia Mecânica – UFCG) .

4.3.7.2 Microdureza Vickers

A dureza (H) é uma medida da resistência do material à deformação plástica, proporcionando uma indicação da resistência do material ao risco ou à abrasão. A microdureza das amostras foi determinada pela técnica de penetração Vickers. Nesta técnica, a determinação da microdureza é baseada no tamanho da impressão causada na superfície do material pela carga aplicada pelo penetrador Vickers. Nesse ensaio é utilizado um penetrador de diamante padronizado, na forma de pirâmide com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas. As impressões produzidas possuem a forma de uma pirâmide invertida, com base quadrada, sendo utilizada para medir a dureza de um amplo espectro de materiais, inclusive de materiais cerâmicos, seguindo a Norma ASTM C 1327- 08, a qual é específica para esses materiais. Os valores de H são apresentados como número de dureza Vickers (Hv), que não tem unidade de medida, em Kg/mm² ou em MPa (GARCIA, 2000; ELIAS; LOPES, 2007).

Para realização deste ensaio 10 corpos de prova do sistema cerâmico AL, foram embutidos em um tubo de acrílico de aproximadamente 3,5 cm de comprimento, 1,0 cm de espessura por 1,0 cm de altura, com resina acrílica auto-polimerizante JET (Artigos Odontológico Clássico Ltda., São Paulo, Brasil) a fim de facilitar a manipulação e execução das análises (Figura 23).

Figura 23. Amostra embutida em tubo de acrílico para realização do ensaio de microdureza Vickers



Fonte: Direta

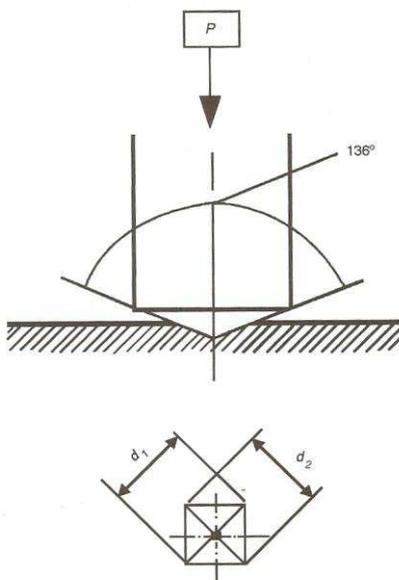
Áreas com maior homogeneidade próximas ao centro geométrico das superfícies tratadas das amostras foram selecionadas para realização do ensaio. O esquema representativo para aplicação do método Vickers, pode-se ser visto na Figura 24. O aparelho foi calibrado para carga de 1Kgf, atuando por 35 segundos. Com auxílio do microscópio mensurador acoplado ao aparelho, a dimensão da diagonal (d) das penetrações foram medidas e a dureza Vickers determinada de acordo com a fórmula:

$$HV = 0,189 P/d^2 \quad (9)$$

Onde: P = carga aplicada (N);

d = comprimento da diagonal da impressão (mm) e $\theta = 136^\circ$.

Figura 24. Esquema representativo de aplicação do método Vickers.



Fonte: Garcia et al., 2000

As médias de dureza foram realizadas somente nos corpos de prova processados pelo sistema convencional e após infiltração do vidro de aluminossilicato de lantânio, como também, nos corpos de prova com tratamento com plasma e infiltração do vidro de aluminossilicato de lantânio, por conta das irregularidades existentes no caso das com tratamento a plasma e

da porosidade e pouca resitência das sinterizadas sem vidro. O cálculo foi realizado logo em seguida a realização de 07 penetrações em cada corpo de prova, totalizando 140 medidas, no microdurômetro Future- Tech, modelo FM-700 ilustrado na Figura 25. Estes ensaio foi realizado no LaMMEA (Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas – Departamento de Engenharia Mecânica – UFCG).

Figura 25. Corpo de prova posicionado para mensurar a dureza Vickers no microdurômetro.



Fonte : Direta

4.4 Determinação da Citotoxicidade pelo MTT

Para o ensaio de viabilidade celular foi utilizado o método baseado na capacidade que têm as células viáveis de clivar o anel tetrazólico presente no MTT (brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil-tetrazólio) pela ação de enzimas desidrogenases presentes na mitocôndria ativa, formando cristais de formazan (MOSMANN, 1983; WILSON, 2000). Denizot; Lang (1986) e Santos et al., (2007) descreveram o princípio desse método e de acordo com esses autores, as células absorvem o sal MTT, o qual é reduzido a cristais de formazan, no interior da mitocôndria através de ação enzimática. Esses cristais acumulam-se no interior da célula e, após abertura da mesma (lise), são

liberados para fora da célula intensificando a cor azul no meio. A concentração de formazan produzido é avaliada através da absorbância e apenas as células viáveis são capazes de metabolizarem o MTT. O MTT convertido em formazan é solubilizado e pode ser lido por espectrofotometria em função desta conversão. Esta reação pode ser expressa em percentual de células vivas de acordo com a absorbância, obtendo-se o percentual da viabilidade celular (CASTRO et al., 2004; COSTA; SOUSA, 2005; SCHMALZ; ARENHOLT-BINDSLEV, 2009). O MTT é um sal que é usado para desenvolver um ensaio quantitativo colorimétrico da proliferação e viabilidade das células de mamíferos. Este método pode ainda ser usado para medir a citotoxicidade, proliferação ou ativação das células. Os resultados são lidos em placas de cultivo num leitor de ELISA e demonstram um elevado grau de precisão (WILSON, 2000).

4.4.1 Preparo das amostras para o Teste de Citotoxicidade

Para a análise de citotoxicidade, as amostras cerâmicas de alumina sinterizadas, infiltradas com vidro pelo método convencional, as com superfície tratadas com plasma e as tratadas com plasma e adição de vidro foram cortadas com disco de diamante fino, no diâmetro de 4mm, tamanho adequado para placa de cultura de tecido de 96 poços.

4.4.2 Esterilização do Material para o Teste de Citotoxicidade

Para realização do teste de citotoxicidade utilizou-se as amostras sinterizadas, infiltradas com vidro pelo método convencional, as com superfície tratadas com plasma e as tratadas com plasma e adição de vidro. Inicialmente as amostras foram separadas em tubo cônico estéril (Falcon), enumeradas e esterelizadas em autoclave vertical modelo Phoenix, a uma temperatura de 120° C por 20 minutos, para a eliminação de toda vida microbiana ou viral e em seguida secadas em estufa FANEN 315 SE, a uma temperatura de 120° C por 1h.

4.4.3 Obtenção das células do Exsudato Peritoneal

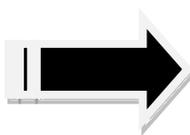
Os animais foram estimulados previamente por meio da inoculação, por via intraperitoneal, de 3.0 mL de solução de tioglicolato de sódio a 3,0% (Difco Lab. Ltda). Após três dias, os animais foram sacrificados por inalação em câmara de CO₂. Na câmara de fluxo laminar classe 100 (Veco), os animais foram colocados em suporte e imobilizados pelas patas com o abdômen voltado para cima e retirada assepticamente à pele da região peritoneal, com o auxílio de pinças dente de rato, expondo o peritônio. A seguir, na região abdominal, foi injetada 5.0 mL de solução salina tamponada de fosfatos (PBS) estéril, Ph 7.2, a 4°C, com auxílio de seringa e agulha estéreis. Após uma massagem manual vigorosa na região abdominal, para a liberação dos macrófagos aderidos ao tecido, para o líquido, foi coletado o líquido peritoneal para preparo da suspensão celular, com a mesma seringa e agulha e transferido para tubo cônico estéril (Corning, Inc., EUA), mantido em banho de gelo. As células coletadas foram lavadas três vezes com 5 mL de PBS, com pH 7.2 e centrifugadas a 2.000 RPM por 5 minutos a 4°C em uma centrífuga refrigerada modelo Universal 32R, marca *Hettich Zentrifugen*. Após as centrifugações as células sedimentadas foram ressuspensas em 1,0 mL de meio de cultura RPMI -1640 (Sigma) contendo 2β-mercaptoetanol (Sigma) a 2×10^{-5} M, penicilina 100U/mL (Sigma), estreptomicina 100U/mL (Sigma), L-glutamina 2mM (Sigma) e 5% de soro fetal bovino (Cultilab), sendo o meio assim composto designado de RPMI-1640 completo (RPMI-1640-C) para a contagem de células. Para padronização do número de células a serem utilizadas em cada experimento, foi realizada a contagem de macrófagos com o auxílio de uma câmara hemocitométrica de Neubauer (Boeco, Germany). Desta forma, 10µl da suspensão em RPMI foram diluídos em 90µl de PBS e, desta solução, 10µl foram adicionados a 90µl do corante Líquido de Lázarus obtido através da mistura de solução de Violeta de Genciana (Synth), ácido acético glacial (Synth) e água milliQ qsp, na proporção de: 0,02g/3mL/100mL, respectivamente (Synth). As células foram ajustadas à concentração de 5×10^6 células em meio RPMI-1640-C. A contagem do número de células foi realizada

em microscópio ótico (Opton, 100x). A sequência descrita pode ser observada nas Figuras enumeradas de 26 a 38.

Figura 26 a e b. Procedimento de inoculação de 3 ml de tioglicolato de sódio (3%) na cavidade peritoneal de camundongos Swiss.



(a)



(b)

Figura 27. Posicionamento do camundongo Swiss, após retirada da câmara de CO₂

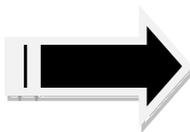


Figura 28. Exposição da cavidade peritoneal do camundongo Swiss



Fonte : Direta

Figura 29. Inoculação de 5ml de PBS gelado na cavidade peritoneal.



Figura 30. Massagem da cavidade peritoneal para liberação dos macrófagos.



Figura 31. Aspiração do líquido peritoneal contendo macrófagos elicitados.



Figura 32. Manutenção dos tubos com os macrófagos em banho de gelo



Fonte : Direta

Figura 33. Células coletadas sendo lavadas três vezes com 5 mL de PBS, com pH 7.2, em centrífugada refrigerada.



Figura 34. Após as centrifugações, as células sedimentadas no fundo dos tubos.



Figura 35. Diluição das células coletadas de camundongos em Líquido de Lázarus.

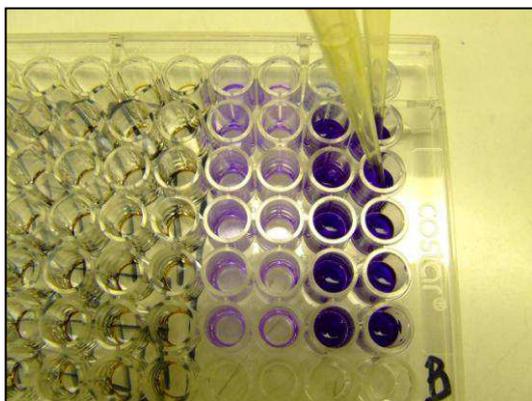


Figura 36. Distribuição das células (macrófagos) diluídas em câmara de Neubauer.



Fonte: Direta

Figura 37. Contagem das células em microscópio óptico para ajuste do número de macrófagos.

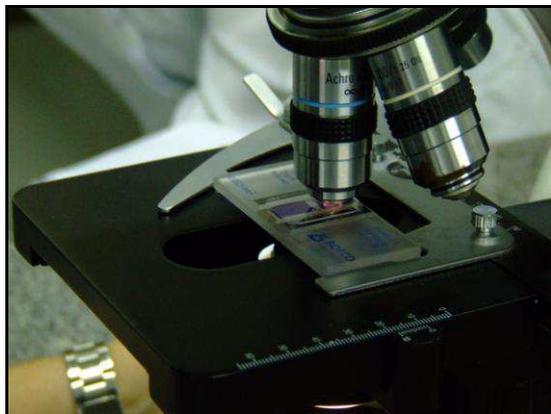
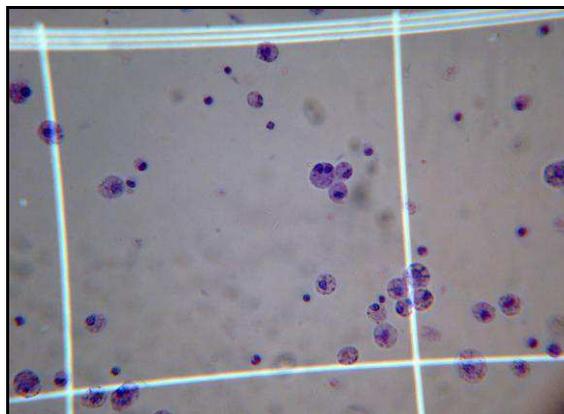


Figura 38. Aspecto da viabilidade das células (macrófagos) peritoneais dos camundongos



Fonte: Direta

4.4.4 Avaliação da viabilidade celular das células peritoneais aderentes

Numa placa de cultura de célula estéril com 96 cavidades de fundo plano (Corning, Inc.) foi adicionado 1,0 ml da suspensão celular e incubada a 37°C por 60 min em estufa contendo tensão constante de 5% de CO₂ (Forma Scientific). Após esta incubação, as células não aderentes foram retiradas e aos macrófagos que ficaram aderidos à placa foi adicionado volume igual ao inicial de RPMI-1640-C em presença das amostras e noutras cavidades da mesma placa com as mesmas condições anteriores foram adicionados 100µL de uma solução de LPS (Iopopolissacarídeo bacteriano de *Escherichia coli da Sigma*) como controle positivo e, somente meio de cultura RPMI-1640-C (controle negativo) em duplicata. A placa foi novamente incubada a 37°C em estufa com tensão constante de 5% de CO₂ (Forma Scientific) por mais 24 h.

As células aderentes foram tratadas com 100 µL de uma solução de MTT (Across Organics) a 1 mg/mL em RPMI-1640. A placa foi incubada por mais 3 horas, nas mesmas condições anteriores. Após esta incubação, os sobrenadantes foram descartados, as amostras retiradas e as células aderentes tratadas com 100 µL de isopropanol (Mallinckrodt Chemical) para solubilizar os cristais de formazana formados. A leitura da densidade ótica foi determinada em espectrofotômetro (Multiskan Ascent, Labsystems Research

Tech, Div, Helsinki, Finland) em UV/visível, a 540 nm, com filtro de referência de 620 nm. A viabilidade celular foi calculada em porcentagem, considerando o controle negativo como 100% de viabilidade. Nas figuras de 39 a 44 foi observada a sequência descrita neste item. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Imunologia Clínica e Biologia Molecular, do Departamento de Análises Clínicas da UNESP, Araraquara, SP.

Figura 39. Adição de 1,0 ml da suspensão celular em placas de cultura incubadas a 37°C por 60 min em estufa com tensão constante de 5% de CO₂.

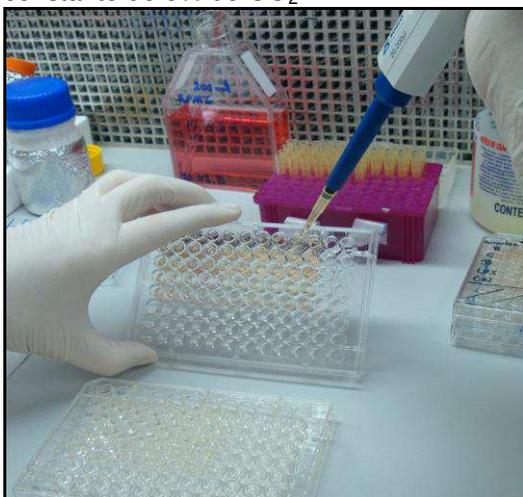


Figura 40. Após a retirada da estufa, macrófagos aderidos no fundo dos poços da placa de cultura celular.

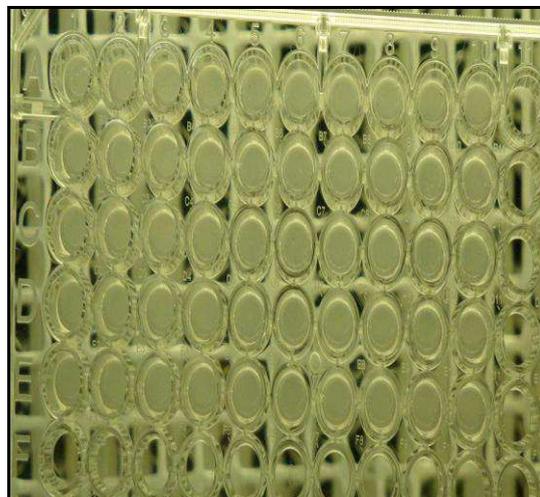


Figura 41. Colocação das amostras nos poços da placa de cultura celular.

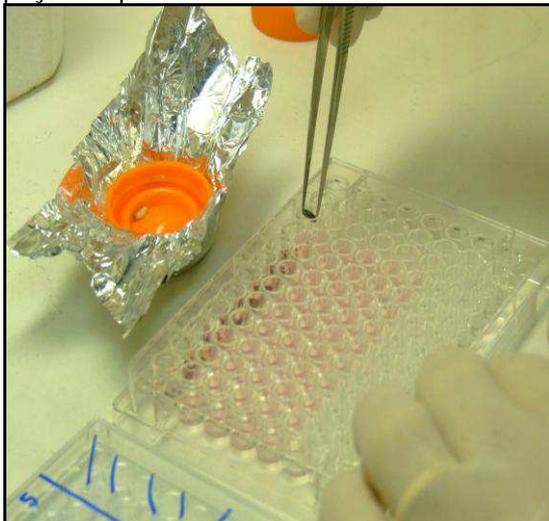
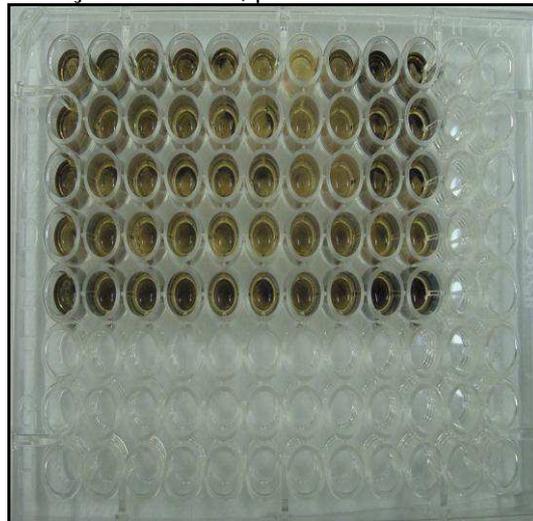
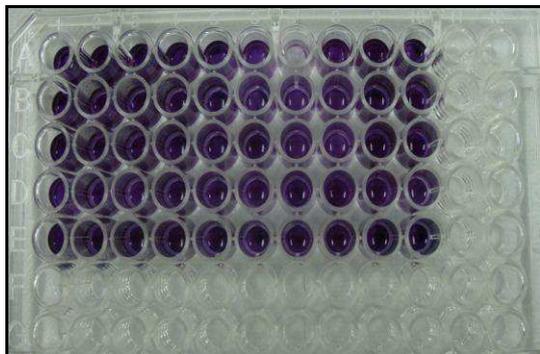


Figura 42. Adição de 100 µL de MTT e incubação em estufa, por 3 hora



Fonte: Direta

Figura 43. Células aderentes intensificando a cor azul dos cristais de formazan formados.



Fonte: Direta

Figura 44. Espectrofotômetro para leitura da densidade ótica.



4.4.5 Determinação da produção de Óxido Nítrico

O óxido nítrico (NO) é encontrado desempenhando uma importante função como sinalização molecular em muitas partes do organismo, bem como sendo uma importante molécula citotóxica de resposta imune inata (KRÖNCKEO, FEHSEL, KOLD-BACHOFEN, 1997). Sua ação perpassa pela função hemostática, incluindo vasodilatação; neurotransmissão; inibição da adesão e da agregação plaquetária; pela ação de defesa contra agentes infecciosos tais como bactérias, fungos e parasitas, agindo também como destruidor de células tumorais. Muitas células imunes são capazes de produzir NO incluindo macrófagos (WEINBERG et al., 1995).

O NO foi quantificado espectrofotometricamente pelo acúmulo de nitrito no sobrenadante da cultura celular através da reação de diazotação com o reagente de Griess (composto de 1g de sulfanamida (Merck), 0,1g de dicloro N (1-naftil) etilenodiamina (Merck), 2,5 mL de ácido ortofosfórico (Mallinckrodt Chemical) e água deionizada q.s.p. 100 mL), conforme descrito por Green, (1982); Reis et al. (2001); Yao, Vlessidis, Evmiridis (2004).

Para determinação da produção de óxido nítrico, as condições são as mesmas descritas no item anterior para viabilidade celular, sendo que, após a incubação da placa a 37°C com 5% de CO₂ por 24 horas, alíquotas de 50µL dos sobrenadantes das culturas celulares do exsudato peritoneal são transferidas para uma placa de cultura de células, não estéril, contendo 96 cavidades de fundo planas (Corning, Inc.) e acrescidas de igual volume de

reagente de Griess. Após 10 minutos de incubação, em temperatura ambiente e ao abrigo da luz, a absorbância será determinada em UV/visível com filtro de 540nm em espectrofotômetro (Microplate Reader, Multiskan Ascent, Labsystems). As concentrações de NO liberado nos sobrenadantes das culturas celulares foram calculada a partir de uma curva padrão, previamente estabelecida, com concentrações molares conhecidas de nitrito de sódio e os valores expressos em μmols de nitrito/ 5×10^6 células.

4.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS DADOS

Para análise dos dados foram obtidas as medidas: média, desvio padrão, coeficiente de variação, quartis e valores mínimos e máximos (Técnicas de estatística descritiva) e foram utilizados os testes estatísticos F (ANOVA) com comparações de Tukey e teste t-Student com variâncias iguais. Ressalta-se que a verificação da hipótese de igualdade foi realizada através do teste F de Levene e a verificação da hipótese de normalidade através do teste de Shapiro-Wilk.

As análises estatísticas para os resultados da viabilidade celular e determinação da produção do óxido nítrico foram feitas utilizando o teste estatístico (ANOVA) com comparações de Tukey, considerando estatisticamente significativa com $p < 0,05$. Foi utilizado o programa GraphPad InStat 3.0 (GraphPad Software, San Diego, Califórnia, Estados Unidos).

Os dados foram digitados no programa EXCEL e o programa utilizado para a obtenção dos cálculos estatísticos foi o SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) na versão 15.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para confirmar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos da molécula. Nas Figuras 45 e 46 são apresentados os espectros de FTIR das matérias primas denominadas corretivo (estado líquido) e barbotina do sistema cerâmico AL, respectivamente. Pode-se observar nas duas figuras uma ampla banda na região de 2750 - 3750 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao estiramento das ligações dos grupos hidroxilas (OH⁻), devido à água fisicamente adsorvida e as hidroxilas superficiais (LI et al., 2006; SARKAR et al., 2009). Nota-se uma redução na absorbância da barbotina em relação ao corretivo (estado líquido) possivelmente por reação das hidroxilas. As bandas observadas em 1629 e 1639 cm⁻¹ são atribuídas ao modo de vibração OH⁻ de água livre (LI et al., 2006, HASSANZADEH-TABRIZI; TAHERINASSAI, 2009), com redução da adsorção da água livre para a matéria prima barbotina. As bandas em 2100 e 2130 cm⁻¹ são atribuídas a um estiramento fraco do isocianato (N=C=O) e, 1010 e 1082 cm⁻¹ é uma deformação forte fora do plano de ácidos carboxílicos, com deslocamento do sinal do grupo hidroxila atribuído possivelmente a reações paralelas no sistema.

Figura 45. Espectro de FTIR para o líquido do sistema AL.

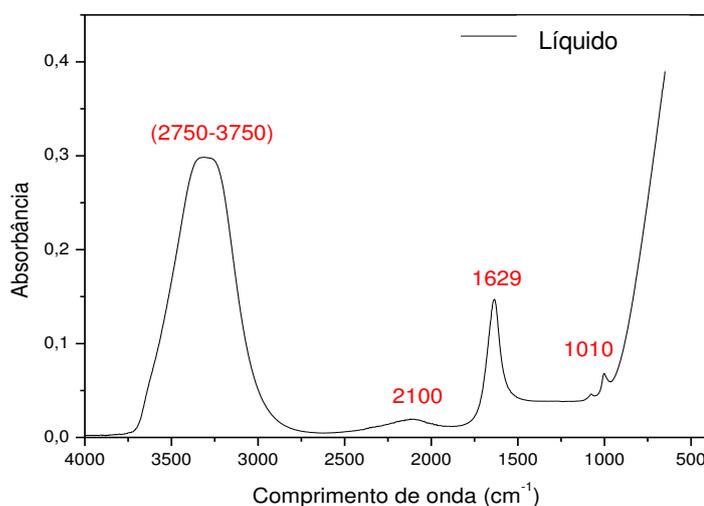
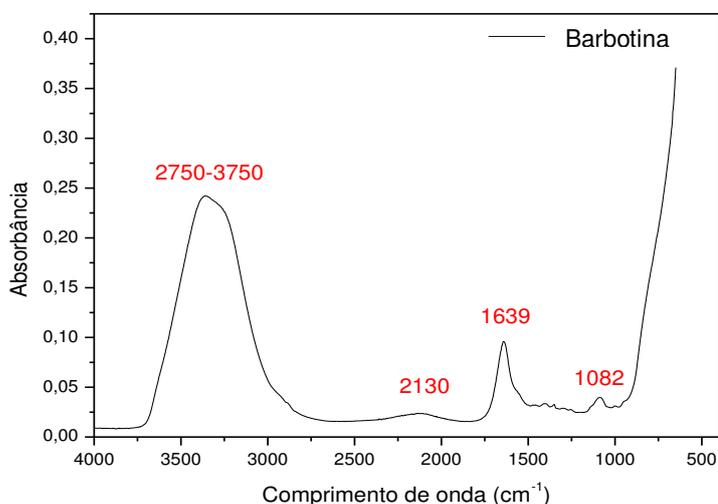


Figura 46. Espectro de FTIR para a barbotina do sistema AL.



Nas Figuras 47 e 48 estão os gráficos dos espectros para as amostras sinterizadas e infiltradas com vidro de lantânio e, com tratamento de superfície por plasma do sistema cerâmico AL, respectivamente. Observa-se no espectro da Figura 47, que os sinais significativos 2750 - 3750 cm^{-1} e 1629 e 1639 cm^{-1} atribuídos aos grupos hidroxila e água livre desaparecem, resultado do processo de sinterização. A banda de 1155 - 1563 cm^{-1} foram atribuídas ao modo de estiramento não simétrico dos grupos de borato da ligação B-O das unidades $(\text{BO}_3)^{-3}$, como também a vibração de Al-OH. Sabe-se que a frequência de estiramento de uma unidade AlO_n decresce quando o número de coordenação n aumenta. Assim, a absorção da vibração de unidades AlO_4^- pode ser identificada pela presença de absorção na região de 817 - 1145 cm^{-1} e aquela das unidades AlO_3 em 680 cm^{-1} . Estes resultados corroboram com os estudos de Costa (2005) e Sarkar et al. (2009).

Na Figura 48 os espectros vibracionais na região de 1012 cm^{-1} e de 1168 - 1500 cm^{-1} são similares aos observados na Figura 47, porém a intensidade dos grupos funcionais característicos após o tratamento com plasma apresenta-se com uma acentuada diminuição o que sugere alterações químicas no material tratado por plasma. Em relação à banda observada em 1012 cm^{-1} , pode ser atribuído ao modo de vibração fundamental do La-O

combinado também ao modo de deformação angular OH⁻¹ do hidróxido de alumínio. A absorção de banda com frequência mais baixa como em 743 cm⁻¹ corresponde às vibrações de estiramento do Al-O, devido à existência de α-Al₂O₃ que corresponde aos estudos feitos por Li et al., 2006, Liu et al., 2009.

Figura 47. Espectro de FTIR para Al₂O₃ sinterizada e infiltrada a 1110°C.

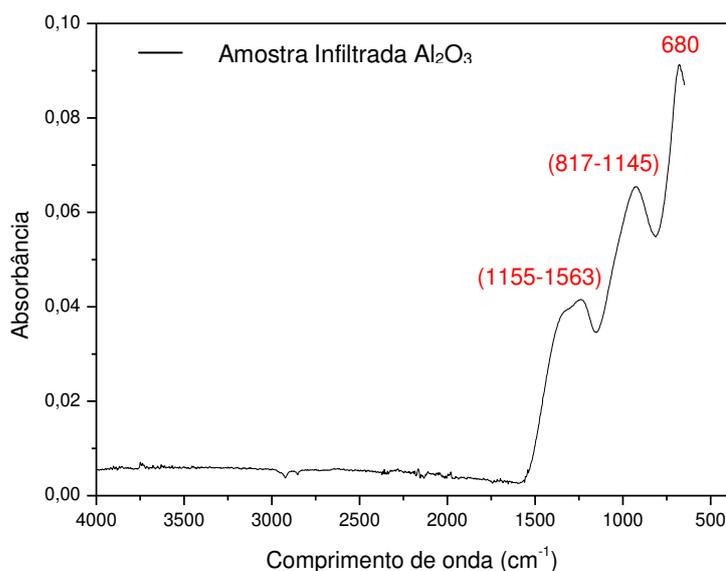
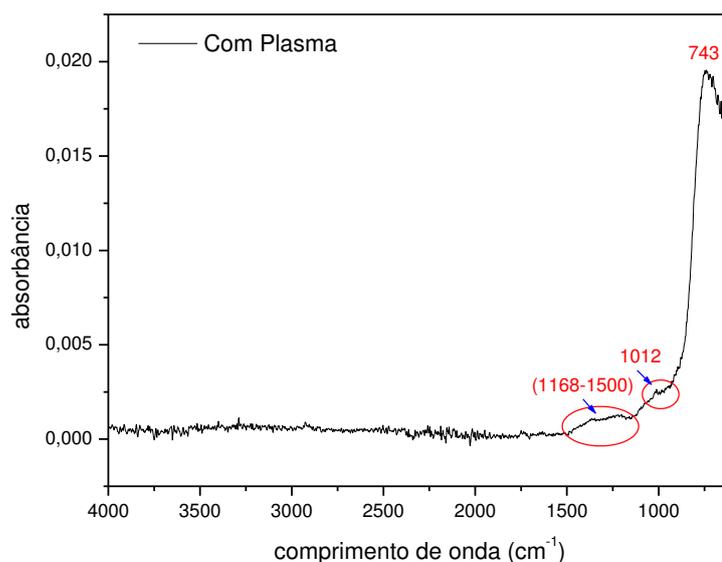


Figura 48. Espectro de FTIR para Al₂O₃ sinterizada a 1110°C e plasma.



5.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A Tabela 3 mostra-se os elementos químicos e suas concentrações existentes na composição do corpo de prova cerâmico sinterizado sem vidro de forma convencional. Não foi indicada pelo fabricante a composição do material e foram encontradas na alumina ALGLASS traços de algumas substâncias além de Al₂O₃, como CrO₃, Cu₂O, FeO, Nb₂O₅, CaO, cuja a soma da concentração destes valores (5.171113%) pode representar uma influência destes compostos, que potencialmente concorre através de suas fases líquidas com o infiltrado de vidro durante o processo de sinterização e infiltração e que possivelmente pode interferir nas propriedades mecânicas do sistema cerâmico. O vidro de lantânio também foi analisado por meio de fluorescência de raios X e os compostos presentes estão disponíveis na tabela 4.

Tabela 3. Concentração dos elementos químicos encontrados nas amostras cerâmicas sinterizadas sem vidro

	Elementos	Concentração
Sinterizada sem vidro (ASAL)	Al ₂ O ₃	94,8293%
	CrO ₃	1.0214%
	Cu ₂ O	0.26229%
	FeO	0.22434%
	Nb ₂ O ₅	2.4299%
	CaO	1.2332%

Tabela 4. Concentração dos elementos químicos encontrados no vidro do sistema cerâmico AL

	Elementos	Concentração
Vidro do Sistema AL	La ₂ O ₃	54,771%
	Al ₂ O ₃	27, 013 %
	CaO	4.697%
	SiO ₂	5.951%
	FeO	2.793%
	Mn ₂ O ₇	3.485%
	B ₂ O ₃	2.301%

A Tabela 5 mostra a concentração dos elementos químicos encontrados no corpo de prova após o processo de sinterização convencional e infiltração do vidro a 1110°C, do sistema cerâmico AL. Na Tabela 6 a concentração dos elementos químicos encontrados no corpo de prova após o tratamento com plasma e infiltração do vidro a 1110°C, do sistema cerâmico AL. Ao comparar a concentração do vidro encontrado nas amostras, observa-se um aumento da concentração do vidro nas amostras com tratamento com plasma e adição do vidro, sugestivo de uma infiltração do vidro após o tratamento e possivelmente maior preenchimento dos interstícios existentes nos grãos de alumina.

Tabela 5. Concentração dos elementos químicos encontrados no corpo de prova após o processo de sinterização convencional e infiltração do vidro a 1120°C, do sistema cerâmico AL.

	Elementos	Concentração
Alumina sint. e vidro (AIAL)	Al ₂ O ₃	77.8515%
	La ₂ O ₃	15.6595%
	CaO	2.6164%
	Cu ₂ O	0.7461%
	CrO ₃	1.4225%
	FeO	1.7041%

Tabela 6. Concentração dos elementos químicos encontrados no corpo de prova após o tratamento com plasma e infiltração do vidro a 1110°C, do sistema cerâmico AL.

	Elementos	Concentração
Alumina, plasma e vidro (AIPV)	Al ₂ O ₃	68.6926%
	La ₂ O ₃	18.8132%
	SiO ₂	8.3277%
	FeO	1.7559%
	CaO	2.4106%

O tamanho das partículas do pó de alumina são normalmente maiores do que 10µm, mas podendo apresentar tamanhos inferiores a este valor (5 a 2,5 µm) e, uma parcela não desprezível com tamanhos de partículas

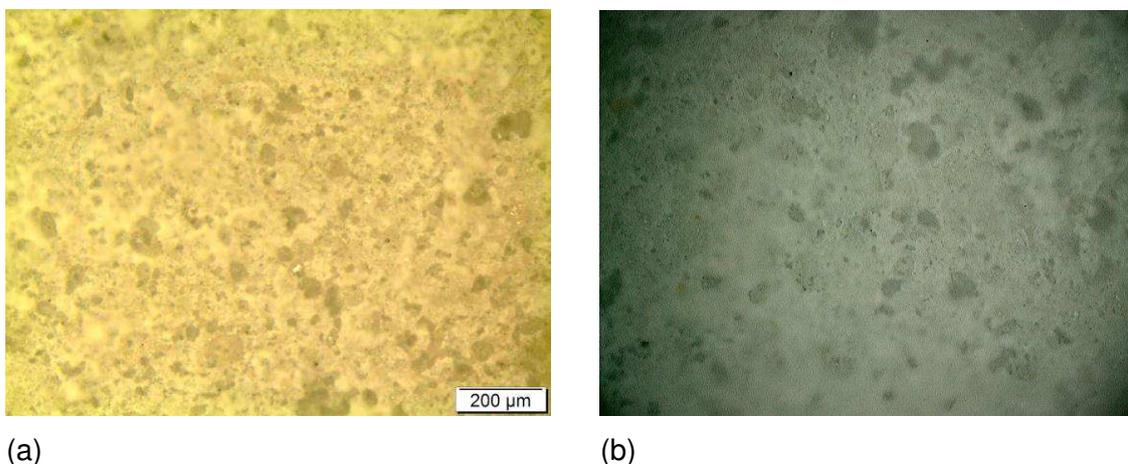
submicrométricas. Isto torna o processo de sinterização parcial e infiltração de vidro bastante complexo, pois as partículas menores não só facilitam os elos entre as partículas maiores, mas também podem se acumular, acidentalmente, nos seus interstícios. Quanto à taxa de penetração do vidro de lantânio na infraestrutura de alumina sinterizada, sabe-se que há um aumento desta quando o tamanho de partícula do pó de alumina for maior, sugerindo, desta forma, que a força que guia a penetração é a força capilar.

O tratamento por plasma expos os corpos de prova cerâmicos a um aumento no gradiente de temperatura, os quais são responsáveis por aumento do tamanho dos grãos de alumina, com redução dos interstícios. A presença de maior concentração do vidro após o tratamento com plasma e uma nova infiltração do vidro de lantânio nos corpos de prova foi observado no ensaio de fluorescência, sendo sugestivo que apesar das partículas de vidro infiltrantes ser grandes, em torno de 200 μm , a penetração do vidro nas pequenas porosidades da cerâmica sinterizada e tratadas com plasma, foi possível devido a infiltração vítrea ocorrer por absorção de calor radiante e a condução de calor da superfície absorvedora para o interior da massa de vidro. Pesquisas como a de Lee et al., 2003 e Alves, 2007 salientam os mesmos aspectos para teorizar a infiltração do vidro nos corpos cerâmicos de alumina.

5.3 MICROSCOPIAS ÓTICAS

As Figuras 49a e 49b ilustram o aspecto das superfícies dos corpos de prova cerâmicos sinterizados sem infiltração vítrea (ASAL), onde se observa a presença de inúmeros poros entre os grãos de alumina, com variação de forma e tamanho. Os poros nas micrografias analisadas são de diâmetros menores do que 200 μm , ou seja menor do que as partículas do vidro de lantânio como descrito na literatura no estudo de Alves, 2007.

Figura 49a e b. Micrografia óptica da alumina sinterizada sem infiltração vítrea. Aumento 100x(a) e 700x(b)



(a)

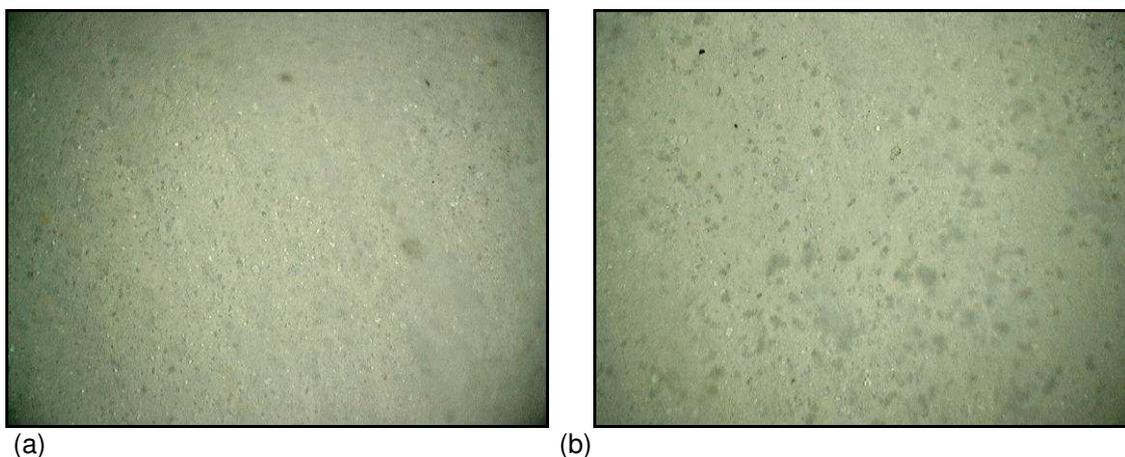
(b)

Fonte: Direta

Apesar do tamanho das partículas de vidro infiltrante ser grandes, poderia-se pensar que, partículas menores seriam preferíveis, pois teriam menor superfície específica e reagiriam mais rapidamente durante o processo de infiltração. Acontece que, no referido processo, a primeira etapa é a absorção de calor radiante (então quanto maior a superfície faceando a radiação tanto melhor é a absorção de calor), e a segunda etapa é a condução de calor da superfície absorvedora para o interior da massa de vidro (neste caso é preferível uma massa contínua de vidro, isto é, partículas grandes de vidro) e uma camada de partículas de vidro muito pequena terá dificuldades de condução. Isto equivale à assertiva de que: com tamanhos menores de partículas a superfície destas ficaria muito quente, mas o seu interior ficaria frio, porque a condução entre as partículas da superfície para aquelas situadas na parte interior da camada seria difícil, já que haveria ar ou algum outro gás entre elas.

As Figuras 50a e 50b mostram o aspecto das micrografias das amostras com sinterização convencional com infiltração do vidro de aluminossilicato de lantânio (AIAL), onde se observou uma mudança no aspecto estrutural, com diminuição dos poros e a presença de áreas claras sugestivas do infiltrado vítreo, que corresponde à fase do processo de infiltração vítrea nos corpos cerâmicos.

Figura 50a e b. Micrografia óptica da alumina sinterizada com infiltração vítrea. Aumento 350x(a) e 700x(b)

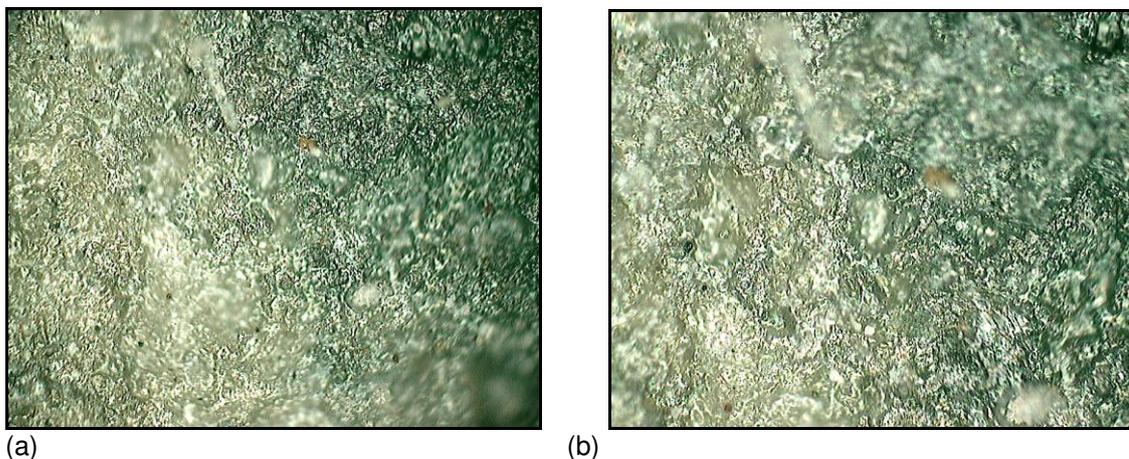


Fonte: Direta

Apesar da infiltração do vidro no corpo cerâmico pelo processo convencional, ainda se pode observar nas Figuras 50a e b, presença de poros que não foram preenchidos pelas partículas de vidro, sendo sugestivo que a fase vítrea não consegue preencher todos os interstícios entre os grãos da alumina do substrato cerâmico.

As micrografias das Figuras 51a e 51b mostram as superfícies dos corpos cerâmicos que receberam tratamento de sinterização e infiltração convencional e em seguida foram submetidas a tratamento com plasma de argônio e hidrogênio (AIP). As imagens mostram uma mudança significativa na topografia das amostras, com presença de áreas claras e escuras irregulares. Na micrografia da Figura 51b com maior aumento, a imagem sugere planos diferentes entre as áreas claras e escuras, possivelmente pelo o feito de redução dos óxidos oriundos do tratamento com plasma, o que teve como consequência uma superfície com planos irregulares, sendo este processo de tratamento proposto, possivelmente o responsável pelo aspecto rugoso observado da superfície. Para Coutinho, 2007 a rugosidade é uma importante propriedade no que tange aos fenômenos superficiais, pois possibilita o aumento da área superficial, afeta o coeficiente de atrito e proporciona a retenção mecânica de materiais.

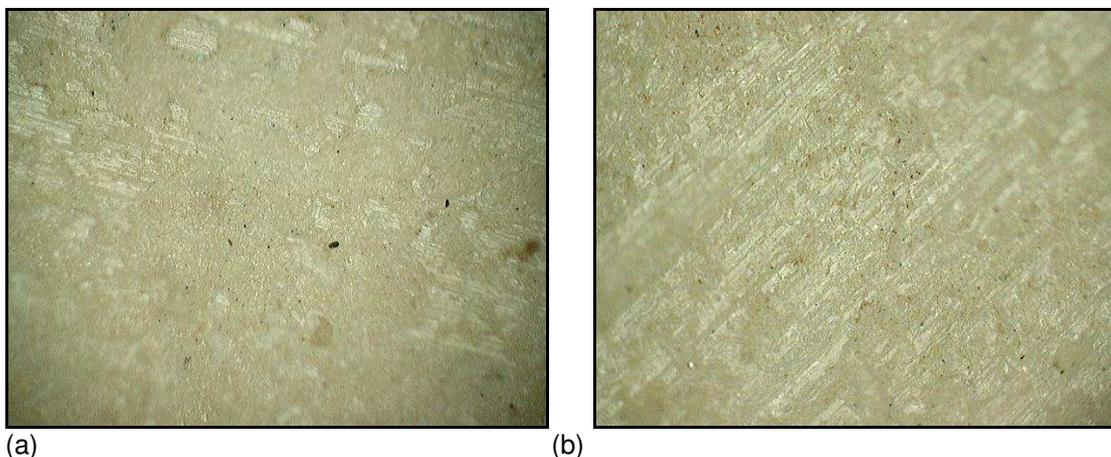
Figura 51 a e b. Micrografias dos corpos de prova cerâmico após tratamento com plasma de argônio e hidrogênio. Aumento 350x (a) e 700x (b).



Fonte: Direta

As Figuras 52a e 52b mostram as micrografias das amostras com tratamento a plasma e adição do vidro (AIPV), onde a topografia da superfície apresenta-se mais regular e homogênea. Outra modificação observada se refere aos diferentes tons escuros observados nas amostras tratadas com plasma 51a e 51b que após a adição do vidro a superfície retorna a coloração encontrada no tratamento convencional. Este aspecto óptico é de grande importância na garantia da manutenção dos aspectos estéticos, visto que, o tratamento proposto não promove interferência na alteração do padrão de coloração dos corpos cerâmicos quando comparados com os tratados pelo processo convencional.

Figura 52 a e b. Alumina sinterizada com tratamento plasma e aplicação de vidro de lantânio. Aumento 350x (a) e 700x (b).

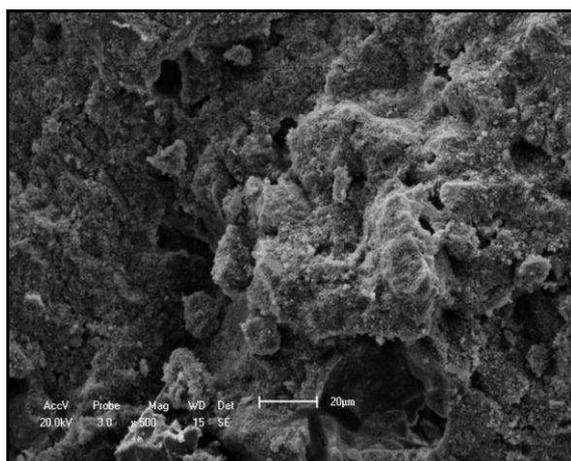


Fonte: Direta

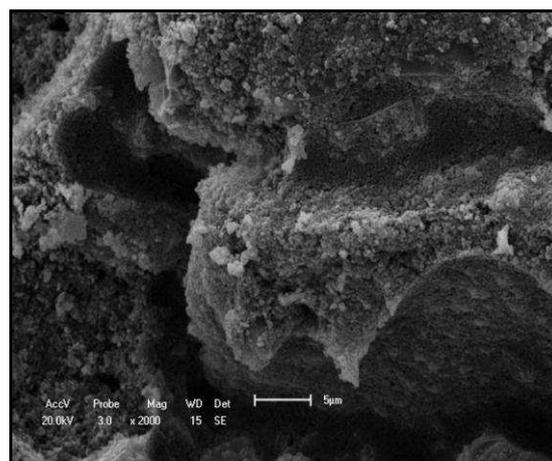
5.4 MICROSCOPIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)

As Figuras 53a e 53b mostram a morfologia da amostra de Alumina AL sinterizada (ASAL) a 1120°C/1h em forno convencional, sem infiltração do vidro de aluminosilicato de lantânio. As figuras mostram uma microestrutura constituída de aglomerados, com poros inter e intragranulares, de tamanhos não uniformes e formato irregular. Na Figura 54 observa-se o espectro do EDS da microestrutura de alumina AL sinterizada, nas mesmas condições já mencionadas, demonstrando a presença do elemento Alumínio e Oxigênio. Pelas Figuras 55a e 55b, para magnificação superior, observa-se que os aglomerados são constituídos por grãos aproximadamente esféricos e com porosidade intragranular. A microestrutura da amostra não é homogênea, com aglomerados de partículas de tamanhos variados, uma vez que nesta condição o processo de sinterização encontra-se no estágio inicial, semelhantes às caracterizações encontradas no estudo de Duarte, 2009. As micrografias das Figuras 55a e 55b, em maiores magnificações, assemelham-se as encontradas por Aguiar (2007) e Duarte (2009).

Figuras 53 a e b. Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada. (a) 500X e (b) 2000X.



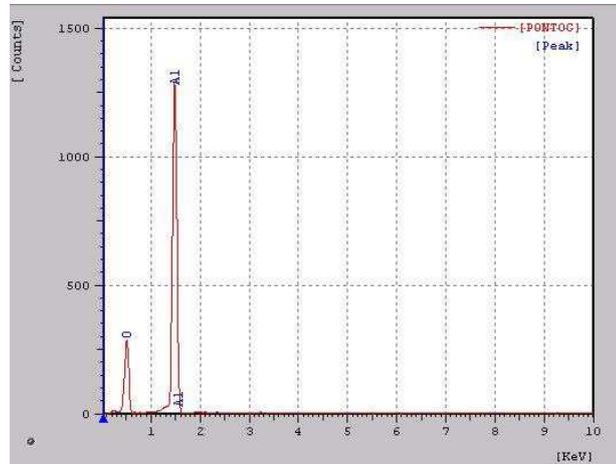
(a)



(b)

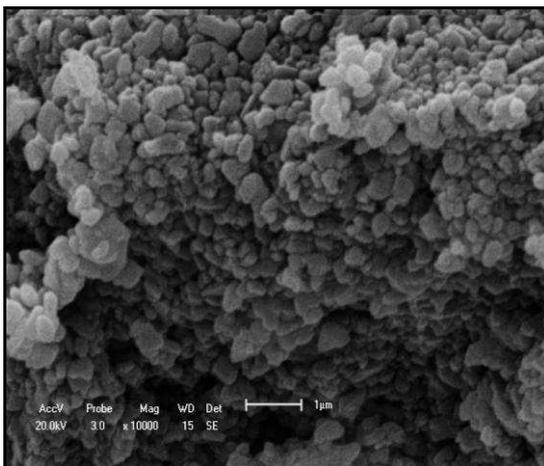
Fonte: Direta

Figura 54. Análise por EDS da microestrutura de alumina AL sinterizada. Aumento 2000X.



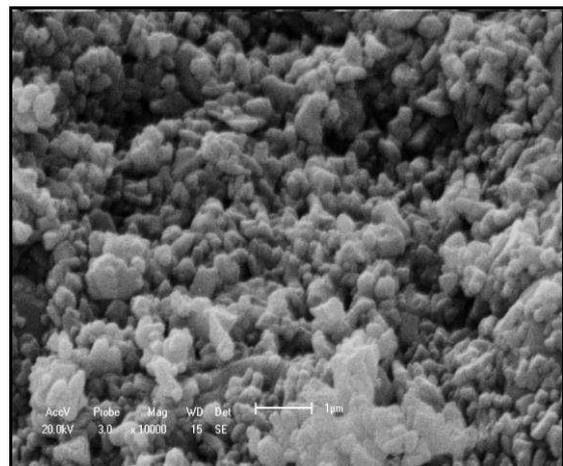
Fonte: Direta

Figuras 55a e b. Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada. Aumento (a e b) 10000X.



(a)

Fonte: Direta

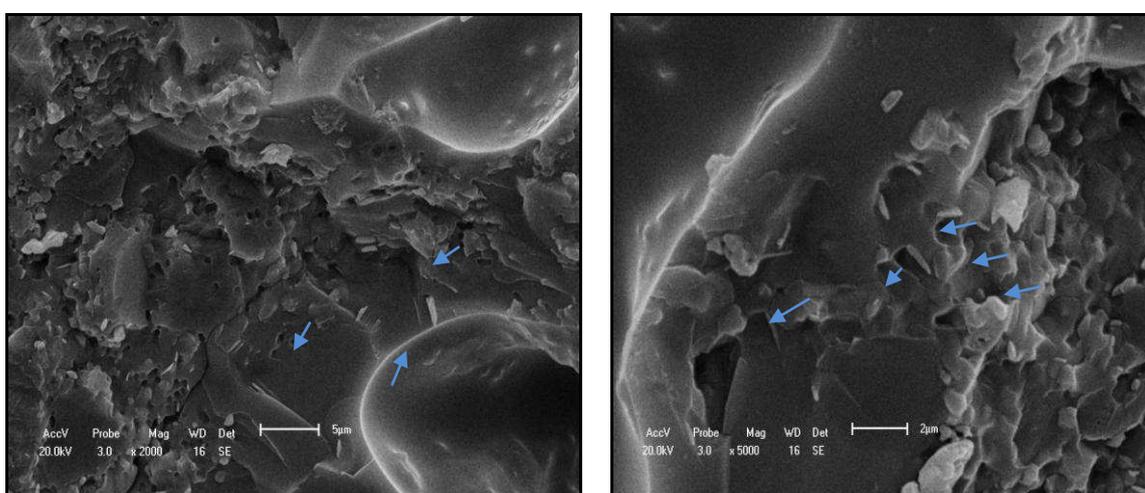


(b)

As Figuras 56a e 56b ilustram as micrografias da superfície da amostra de Alumina AL sinterizada a 1120°C/1h em forno convencional e infiltrada com o vidro de aluminossilicato de lantânio (AIAL). Observa-se uma microestrutura com grãos grandes de formato irregular, e poros inter e intragranular. Em algumas regiões pode-se observar pequenos filetes de cor clara (marcados com setas) na junção dos grãos, o que possivelmente pode ser atribuído ao vidro aluminossilicato de lantânio infiltrado nos contornos de grãos, e no interior de alguns poros intra e intergranular da alumina. A região mais clara sugere a

infiltração e /ou embricamento do vidro de aluminossilicato de lântanio nos interstícios dos grãos de alumina. Esta hipótese está de acordo com os resultados mostrados pelo espectro do EDS (Figura 57) que apresenta picos característicos dos elementos da composição do vidro de aluminossilicato de lântânio. O pico não identificado em todos os EDS correspondem ao ouro utilizado para recobrir as amostras.

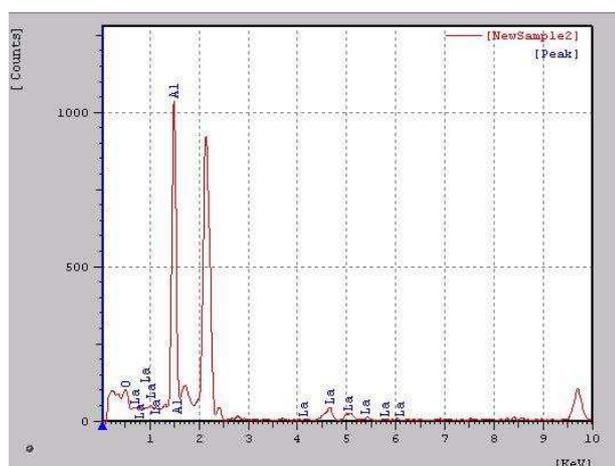
Figuras 56 a e b. Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada e infiltrada com vidro de aluminossilicato de lântânio. (a) 2000X (b) 5000X.



(a)
Fonte: Direta

(b)

Figura 57. Análise por EDS da microestrutura de alumina AL sinterizada e infiltrada com o vidro de aluminossilicato de lântânio. Aumento 2000x.

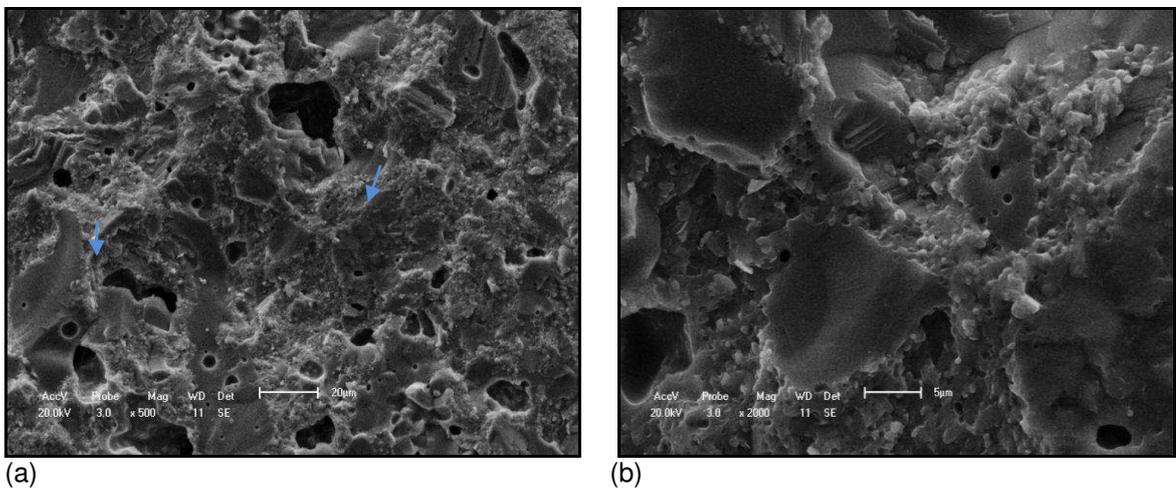


Fonte: Direta

As Figuras 58a e 58b representam a amostra de Alumina AL sinterizada, infiltrada com o vidro de aluminossilicato de lântânio e que receberam

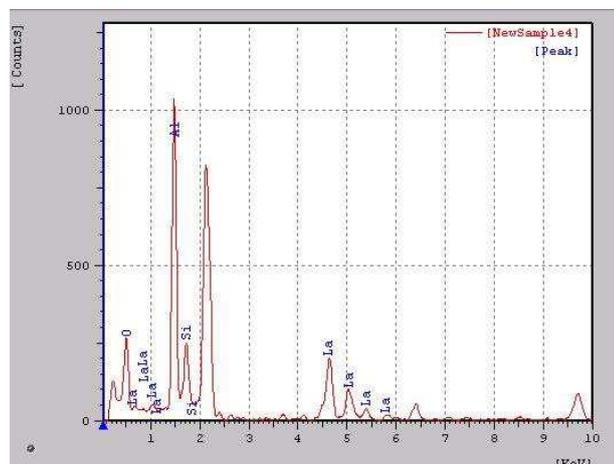
tratamento por plasma (AIP). Pela visualização das micrografias o tratamento com plasma promoveu uma significativa alteração da superfície das amostras, apresentando um aspecto heterogêneo dos grãos de alumina, com áreas com diminuição na quantidade e tamanho dos poros inter e intragranular e áreas com aspecto inverso. A superfície tratada com plasma apresenta-se com irregularidades ao longo de toda a extensão do corpo de prova.

Figura 58 a e b. Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada e infiltrada com vidro de aluminossilicato de lantânio e tratamento a plasma. (a)2000X (b) 5000X.



Fonte: Direta

Figura 59. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X das amostras com tratamento com plasma.



Fonte: Direta

Para Bittencourt (1986), esta modificação se explica por conta das partículas existentes na amostra sofrer durante o tratamento a plasma, alterações físico-químicas uma vez que o plasma é composto de substâncias neutras, contendo muitos elétrons livres, átomos e moléculas ionizadas interagindo, que exibem um comportamento coletivo devido a presença de forças de ação a distância do tipo coulombianas.

A caracterização química utilizando EDS permitiu a identificação e comparação dos elementos químicos presentes nos materiais cerâmicos antes e após o tratamento a plasma, com presença de silicatos devido a alta concentração de Si e O, resultados estes, não encontrados nas amostras com tratamento convencional, como pode ser observado no EDS da Figura 59. Estudos como o de Bienick; Mark (1994), ressaltam que a composição química do *In Ceram Alumina* difere bastante na quantidade de Al e Si, uma vez que este material apresenta alta concentração de alumina (Al₂O₃), podendo o Si fazer parte do material para atuar como aglutinante das partículas de alumina.

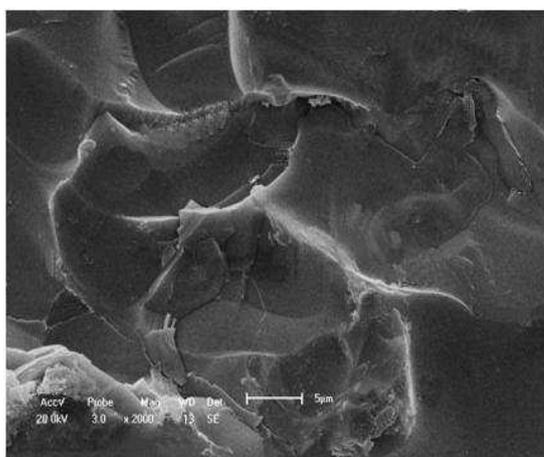
Nos estudos feitos por Malhotra; Maickell (1980), Quimones et al., (1985), Drumond et al., (1989), por meio de testes de cisalhamento, foi observado que, dependendo dos substratos, das ligações químicas e das concentrações de elementos químicos existentes na interface dos materiais, resulta em adesões químicas que apresentam maiores valores de resistência mecânica quando comparadas a aderência mecânica. Além disto, as irregularidades na superfície dos corpos cerâmicos, pode favorecer mecanismos de adsorção física, como também a exposição de espécies polares decorrentes de grupos hidroxila ou oxigênio reativo promovendo uma adsorção mais efetiva de caráter químico sobre a superfície dos materiais. A presença de uma superfície seletiva pela introdução de outros elementos e redução de óxidos pela ação dos gases de argônio e hidrogênio, são características de superfícies extremamente interessantes na garantia de uma adesão mais efetiva, aspectos estes que corroboram com os autores Dorozhkin (2002) e Uchida et al., (2002).

Os resultados obtidos neste trabalho são coerentes com o discutido acima, uma vez que os valores de resistência mecânica encontrados nas

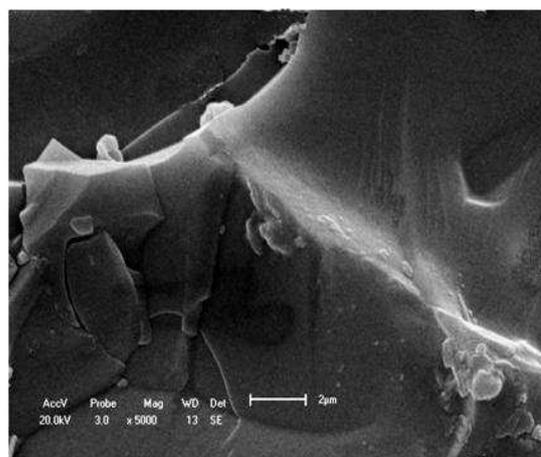
amostras com tratamento com plasma e vidro em relação aos valores das amostras com tratamento convencional, foram superiores e cujos resultados estão expostos na Tabela 10. Não se pode esquecer que o processamento dos pós, a conformação da barbotina, a técnica e o tipo de sinterização utilizada, são fatores que contribuem para o melhor empacotamento das partículas, influenciando no resultado final do produto cerâmico.

As micrografias das Figuras 60a e 60b representam a amostra de Alumina AL sinterizada, infiltrada com o vidro de aluminossilicato de lantânio e que receberam tratamento por plasma e em seguida adição de vidro (AIPV), onde observa-se áreas mais escuras referente aos grãos de alumina com tamanhos mais homogêneos em relação as micrografias anteriores com tratamento convencional e nas mesmas magnificações e áreas claras contornando os grãos. A Figura 62 mostra a morfologia descrita em maior magnificação. A análise em espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) foi realizada de forma pontual, evidenciando maior concentração do vidro nas áreas mais claras, Figuras 61a e 61b e de alumínio nas áreas mais escuras, observada no EDS da Figura 63.

Figura 60 a e b. Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada e infiltrada com vidro de aluminossilicato de lantânio, tratamento a plasma e adição do vidro. (a)2000X (b) 5000X.

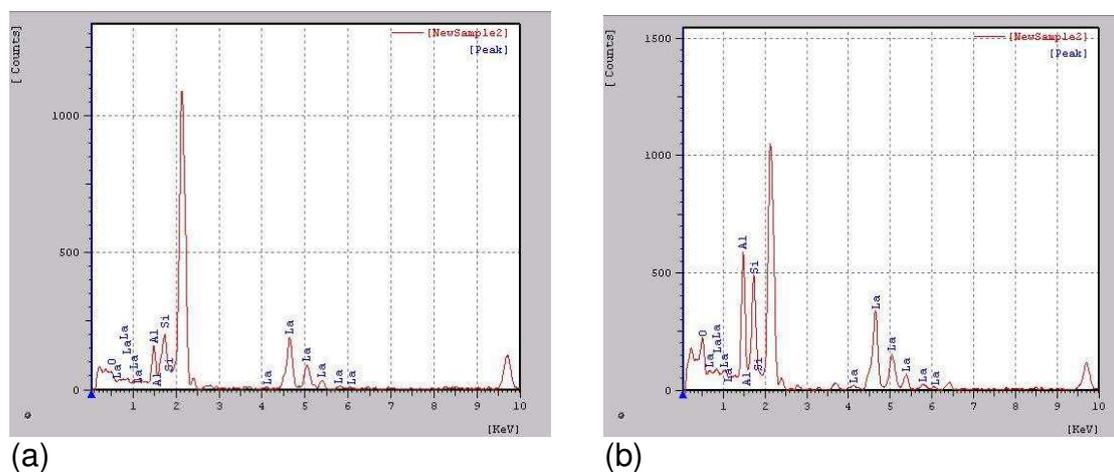


(a)
Fonte: Direta



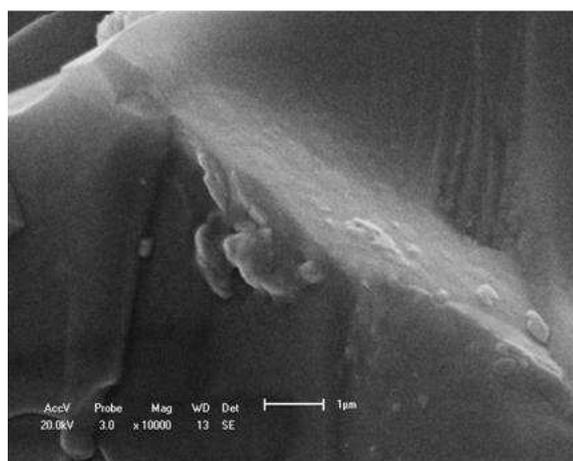
(b)

Figura 61 a e b. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X das amostras com tratamento com plasma e vidro, avaliadas de forma pontual(áreas claras).



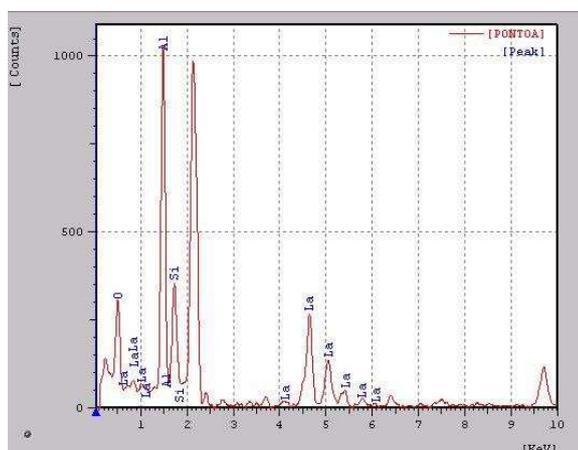
Fonte: Direta

Figura 62. Micrografias da amostra de alumina AL sinterizada e infiltrada com vidro de aluminossilicato de lantânio, tratamento a plasma e adição do vidro. Aumento 10000X.



Fonte: Direta

Figura 63. Espectroscopia dispersiva de raios X das amostras com tratamento com plasma e vidro, avaliadas de forma pontual(áreas escuras). Aumento de 10000X.

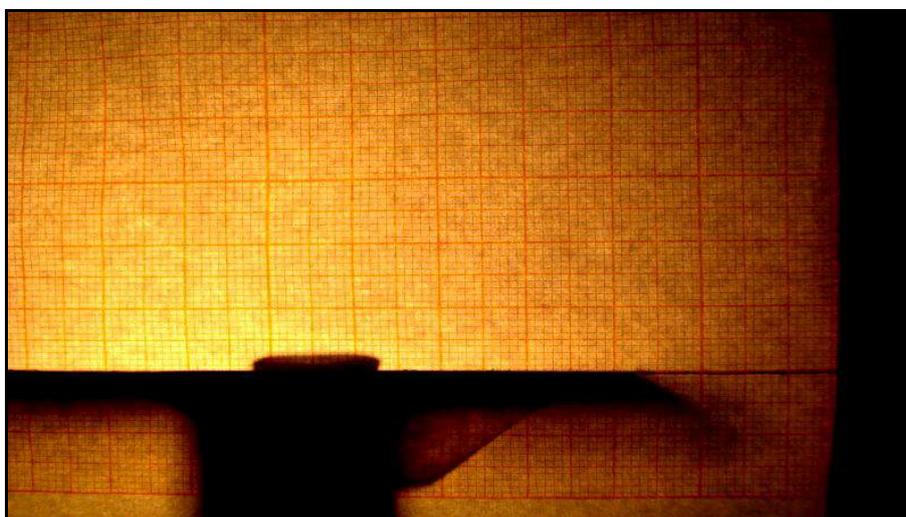


Fonte: Direta

5.5 MOLHABILIDADE

A Figura 64 ilustra a molhabilidade de superfície das amostras sinterizadas AL a 1120°C sem infiltração do vidro de aluminossilicato de lantânio, com valor médio do ângulo de contato igual a zero ($\theta = 0^\circ$). Nesta fase de pré-sinterização ocorre crescimento dos grãos de alumina e a microestrutura apresenta-se com uma grande quantidade de poros de tamanhos e formas irregulares. Este resultado esperado se relaciona com o aspecto microestrutural observado nas micrografias do MEV e MO e nos ensaios de porosimetria de mercúrio descritos em parágrafos posteriores, que demonstram uma possível interrelação entre porosidade e molhabilidade, o que justifica o grau de molhabilidade apresentado.

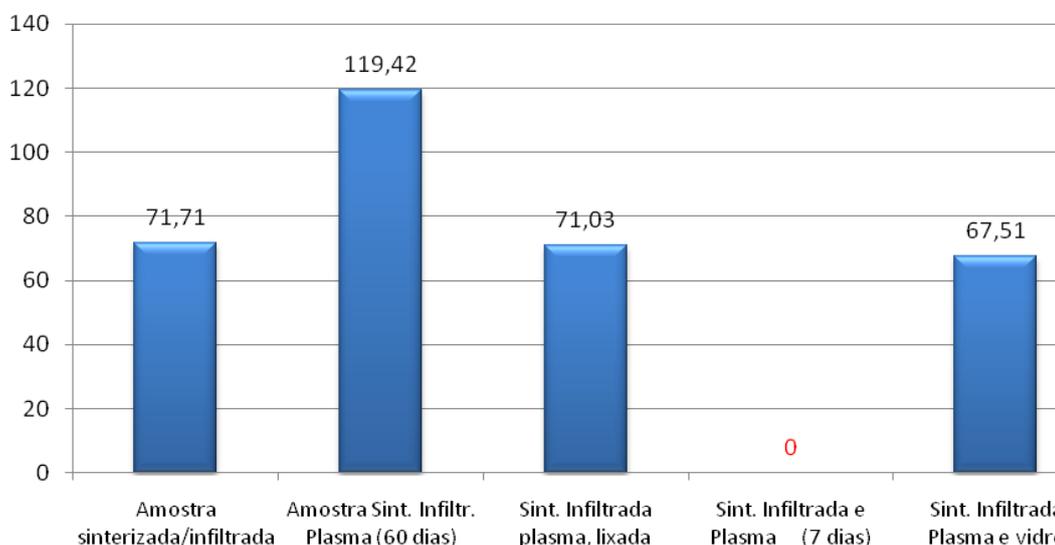
Figura 64. Molhabilidade das amostras de alumina sinterizadas a 1120°C, sem o vidro de aluminossilicato de lantânio.



Fonte: Direta

Na Figura 65 observa-se que as amostras sinterizadas, infiltradas com vidro de aluminossilicato de lantânio e tratamento com plasma após sete dias ($\theta = 0^\circ$) obtiveram uma mudança de superfície bastante significativa quando comparadas com as outras amostras, que apresentaram valor médio de ângulo de contato de $71,71^\circ$, $119,42^\circ$, $71,03^\circ$ e $67,51^\circ$, respectivamente. Este aspecto observado de mudança de superfície parcialmente molhante para superfície molhante, sugere que o tratamento por plasma realizado provocou um arranjo dos átomos na superfície quanto à disposição atômica, ocasionando a elevação do nível de energia livre na superfície, fazendo com que ocorra uma tendência maior na adsorção dos átomos e moléculas, devido ao fato de que quanto maior a energia por unidade de superfície, maior será a possibilidade de surgirem reações entre a superfície do material, além de poder ocorrer modificações físicas na superfície dos espécimes.

Figura 65. Valores de ângulo de contato obtidos a partir de uma gota de água destilada gotejada, nas diferentes superfícies cerâmicas.



Concorda-se com Morra et al., (1990) que tanto a medida quanto a interpretação do ângulo de contato devem ser encarados como um tema de profunda complexidade e que, a possibilidade de se medir os ângulos de contato com os avanços ocorridos na teoria da físico-química de interfaces, torna possível entender a relação entre o ângulo de contato e a molhabilidade, considerando a propriedade termodinâmica.

Importante se faz mencionar que o ângulo de contato entre a gota de um líquido e uma superfície sólida vai depender da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que contraem a gota na forma de uma esfera com superfície mínima. O ângulo de contato depende das tensões, entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha que se separa fases sólidas e líquidas, bem como das tensões entre o sólido e a fase de vapor, sendo assim, uma mudança na superfície de um material através da modificação das forças adesivas pode possibilitar uma modificação na molhabilidade do material, o que é sugerido como fenômeno ocorrido nas amostras tratadas com plasma.

Outro aspecto a ser considerado é a rugosidade do material. Existe na literatura uma controvérsia entre os autores sobre o efeito da rugosidade na superfície dos materiais. Krell (1967) propôs uma relação empírica entre o

ângulo de contato e a profundidade média da rugosidade do sólido e concluiu que o ângulo de contato da água com o aço inoxidável era de 50° e poderia ser aumentado para 90°, apenas aumentando a rugosidade da superfície da ordem de 2µm. Corrobora-se com Morra et al 1990, Nicolaiewsky; 1999; Lim e Oshida, 2001 e Coutinho, 2007 que o efeito da rugosidade é o de aumentar as características de molhabilidade do sólido, e também, com Della Bona (2009) onde a contribuição física para o processo de adesão depende do tratamento da superfície, uma vez que os átomos superficiais de um sólido tendem a formar ligações com outros átomos que estão próximos à superfície, reduzindo a energia superficial.

Com relação às amostras sinterizadas, infiltradas com vidro de aluminossilicato de lantânio e tratamento com plasma após um período de 60 dias, houve um aumento significativo no valor médio do ângulo de contato (119,42°), caracterizando uma superfície hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$), com menor capacidade de molhamento. Este aspecto vem reforçar o efeito da propriedade termodinâmica ocorrido nas amostras, onde uma variação no tempo de armazenamento pode influenciar e alterar a superfície tratada, a partir da dependência da energia das forças intermoleculares, ou seja, forças de adesão e coesão. Outros fatores capazes de alterar os resultados, como variação de temperatura durante o período longo de armazenamento e transferência de material orgânico, foram salientados nos trabalhos de Costa et al. (2002) e Coutinho (2007).

O aspecto apresentado tanto para as amostras com plasma no período de 7 dias, quanto para as de 60 dias, pode ser também justificado como uma relação de maior ou menor efeito da rugosidade, visto que, os trabalhos mais atuais encontrados na literatura tem como resultado uma relação entre molhabilidade e o parâmetro de rugosidade Ra (rugosidade média,) existindo uma relação positiva, e um efeito negativo com a diminuição da rugosidade. A partir desses resultados e mediante os objetivos proposto neste estudo, não se pode correlacionar o valor ideal de rugosidade que deve ser obtido pelo tratamento por plasma em relação ao efeito de modificação de superfície e molhabilidade, em virtude da imprevisibilidade dos resultados. Salienta-se que

é de valiosa importância para estudos futuros uma análise criteriosa para determinação dos valores de rugosidade produzida nos substratos cerâmicos oriundas do tratamento por plasma para determinação de critérios futuros de novas pesquisas.

Comparando as amostras sinterizadas infiltradas com vidro e plasma (60 dias) com as com o mesmo tratamento e lixamento, observa-se que o lixamento proporcionou uma diminuição considerável no ângulo de contato (71,03°) entre o substrato e o adesivo aumentando a tensão superficial e, modificando o estado de molhabilidade para parcial, onde provavelmente o efeito do lixamento deve ter sido responsável pela remoção do tratamento na superfície, favorecendo que a superfície retorne para o estado de tratamento convencional. Para Moorhead (2010) se $\theta < 90^\circ$, o líquido tem tendência a molhar a superfície e o oposto ocorre para $\theta > 90^\circ$.

Ao se comparar o resultado do ensaio de molhabilidade das amostras sinterizadas/ infiltradas com tratamento convencional, em relação as que receberam tratamento com plasma e lixamento, com as sinterizadas, infiltradas, plasma e vidro, observa-se que o ângulo de contato (θ), 71,71°; 71,03°; 67,51°, respectivamente, foram menores que 90°, com molhabilidade parcial, assemelhando-se entre si e possivelmente permanecendo com as mesmas características de adesividade (Figura 65).

Com relação ao aspecto hidrofóbico e hidrofílico da cerâmica AL, observou-se que as amostras sinterizadas, infiltradas e plasma (60 dias) apresentaram características não molhante, com superfície mais hidrofóbica e menos hidrofílica. As demais amostras: sinterizadas e infiltradas com vidro, sinterizadas infiltradas com vidro, plasma e vidro e as sinterizadas infiltradas com vidro, plasma e lixamento apresentaram molhabilidade parcial, com predominância de caráter hidrofílico, enquanto que as amostras sinterizada, infiltradas e plasma (7 dias) apresentaram um aspecto molhante com superfície mais hidrofílica.

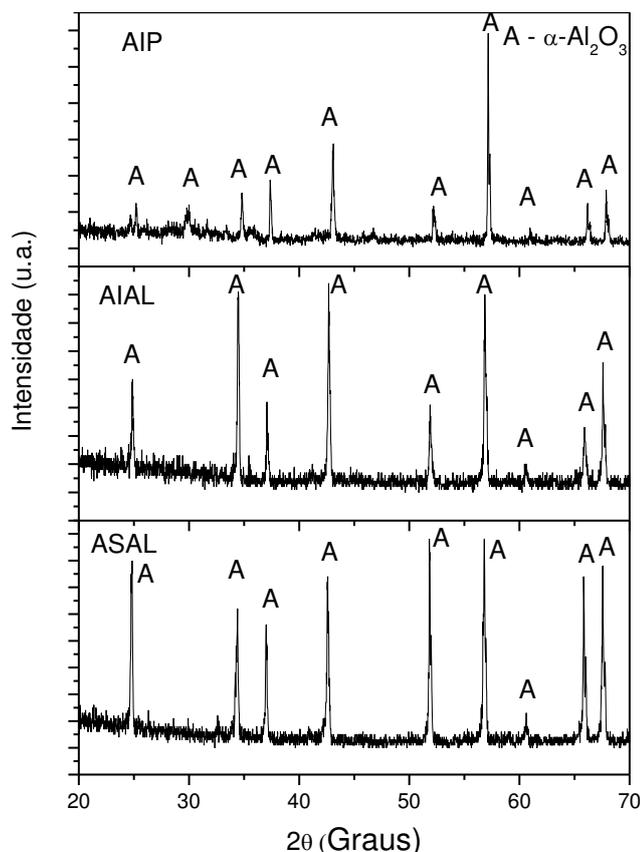
O cimento resinoso utilizado para cimentações de peças protéticas melhora o comportamento mecânico de sistemas cerâmicos. Entretanto, as cerâmicas que apresentam como componente principal os óxidos de alumínio

como o *InCeram*, o condicionamento com ácido fluorídrico e jateamento com partículas de óxido de alumínio, não se mostra eficiente devido a redução do conteúdo de sílica (GOMES, 2008). Neste contexto, tendo como referência a interface do material cerâmico e cimento resinoso, a mudança de superfície para molhante, mais hidrofílica, proporcionada pelo tratamento proposto neste estudo, tem possibilidade de mudar este aspecto de adesividade, devido à modificação físico-química, como também, pelo aumento do conteúdo de sílica observado no ensaio de espectroscopia dispersiva de raios X, sendo observado no item 6.4.

5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras após sinterizada (ASAL) infiltrada (AIAL) e tratamento por plasma (AIP) na superfície foram caracterizadas quanto à estrutura por difração de raios X. A figura 66 apresenta o resultado de difração de raios X dos corpos de prova da cerâmica AL sinterizada a 1120° C. De acordo com o difratograma, pode-se observar picos característicos que confirmam que as amostras são constituídas pela presença da fase cristalina majoritária romboédrica da alumina, designada alfa alumina, sob a forma do mineral coríndon, contendo os elementos: alumínio e oxigênio, a partir da base de dados nas microfichas JCPDS (46-1212). Estes resultados confirmam as características do material fornecido pela empresa Celmat, São Carlos, Brasil.

Figura 66. Difratogramas de raios X para ASAL, AIAL e AIP



Observa-se na Figura 66, em ambos os difratogramas, para as amostras sinterizadas e infiltradas (**AIAL**) e para sinterizadas, infiltradas e tratadas com plasma (**AIP**), a presença da fase única da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, por conta do vidro de aluminossilicato de lantânio ser um vidro amorfo. Os picos na amostra de alumina sinterizada (**ASAL**) referentes à fase única da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão localizados em 24,83°; 34,35°; 37,03°; 42,60°; 51,86°; 56,85°; 60,53°; 65,73°; 67,61°. Os picos referentes à amostra **AIAL** referentes à fase única da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão localizados em 24,89°; 34,55°; 37,06°; 42,81°; 51,86°; 56,85°; 60,53°; 65,92°; 67,58°. Para a amostra **AIP** os picos referentes à fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão localizados em 25,07°; 29,80°; 34,74°; 37,47°; 43,02°; 52,28°; 57,28°; 60,77°; 66,13° e 67,99°. Observa-se que para a amostra **AIP** há um maior deslocamento dos picos de difração para 2θ maior, quando comparado com as amostras convencionais, em virtude do tratamento de superfície com plasma.

Através da Tabela 7, observa-se que o tratamento na superfície da alumina comercial com plasma (**AIP**), ocasionou aumento no tamanho de

crystalito, quando comparado aos tratamentos convencionais (**ASAL e AIAL**), e que o maior valor de tamanho médio de cristalito foi para a amostra **AIP** (102 nm). A cristalinidade da alumina comercial depois de infiltrada (**AIAL**) diminuiu para 96,54 % quando comparado com a alumina sinterizada sem vidro (**ASAL**). Após o tratamento de superfície com plasma (**AIP**), observa-se que a cristalinidade permaneceu constante quando comparado com a alumina comercial (**ASAL**). Um maior tamanho de cristalito foi observado para alumina **AIP** (102 nm) em relação à alumina (**AIAL**), porém, acompanhado de aumento da microdeformação (0,0019%), sendo o tratamento de superfície por plasma, provavelmente, o motivo desta mudança de comportamento.

Tabela 7. Valores médios de cristalinidade, tamanho de cristalito e microdeformação dos corpos de prova com tratamentos convencionais e modificados por plasma.

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Microdeformação Média (%)
ASAL	98,20	64	0,0016
AIAL	96,54	84	0,0015
AIP	98,18	102	0,0019

Análises de difração de Raios X foram feitas nas amostras com tratamento com plasma, como também nas amostras que receberam tratamento convencional para avaliação e comparação das superfícies. Os difratogramas em ângulos mais baixos revelaram ausência de picos correspondentes às estruturas cristalinas, o que indica que tanto para as amostras com tratamento convencional (**AIAL**), como para as que receberam tratamento com plasma e vidro (**AIPV**) houve predominância da fase amorfa na superfície do material e devido ao vidro ser um material amorfo, não se evidencia picos característicos, o que justifica os espectros obtidos nas Figuras 67 e 68.

Figura 67. Difratrograma das amostras cerâmicas sinterizadas e vidro sem tratamento por plasma (AIAL), com varredura da superfície em ângulos menores.

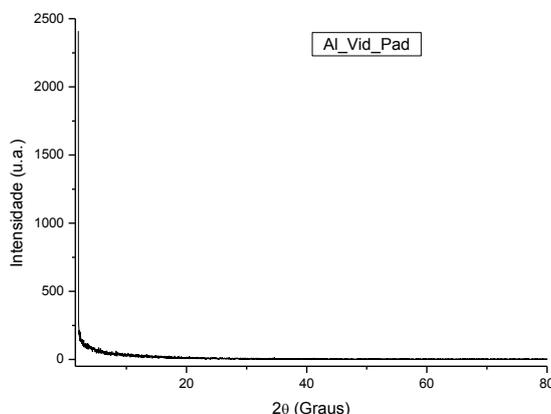
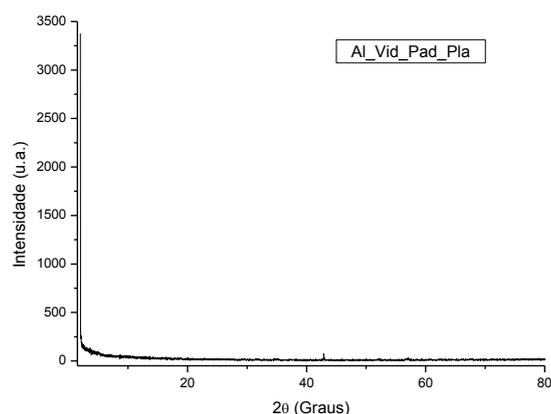


Figura 68. Difratrograma das amostras cerâmicas sinterizadas e vidro com tratamento por plasma (AIPV), com varredura da superfície em ângulos menores.



5.7 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA: Microdureza Vickers

A Tabela 8 mostra os resultados de microdureza Vickers realizados nas cerâmicas de alumina do sistema AL, das amostras sinterizadas/ infiltradas (AIAL) e as sinterizadas/ infiltradas que receberam tratamento por plasma e em seguida aplicado vidro de lantânio (AIPV). Esta caracterização não pode ser executada nas amostras sinterizadas (ASAL) e nem nas sinterizadas/ vidro e plasma (AIP), por conta da baixa resistência mecânica e irregularidades da superfície não permitindo o registro das endentações, respectivamente. Os

valores obtidos representam a média de 07 endentações feitas em cada amostra, totalizando 140 medidas.

Tabela 8. Valores de microdureza Vickers das amostras sinterizadas/ infiltradas e das sinterizadas/ infiltradas/ plasma/ vidro.

Amostras	Sinterizada/Infiltrada	Sint/Infil/Plasma e Vidro
1	983,8	1161,5
2	1312,3	1215,1
3	1097,0	1498,5
4	1124,6	1663,9
5	1479,1	1725,3
6	1204,3	1583,7
7	1110,4	1647,3
8	1070,0	1579,9
9	1097,5	1584,3
10	1270,4	1394,8
Valores Médios de Microdureza	1174,94 (Hv) 11,51(GPa)	1505,40 (Hv) 14,76(GPa)
Desvio Padrão	±144,40	±199,42

O valor mais alto de microdureza foi obtido nas amostras dos corpos de prova sinterizados/infiltrados/plasma e vidro (1725,3) que também tiveram os valores médios maiores (1505,4) comparados com (1174,94) das amostras de alumina sinterizadas e infiltradas. Estes valores estão condizentes aos obtidos nos estudos realizados por Bagani, Miranda, Bottino (2003) e Diego et al., 2007, que também trabalharam com sistemas de alumina infiltrados com vidro.

Comparando os resultados segundo o método de sinterização do sistema cerâmico via fase líquida (Hv= 1174,94) com os encontrados por Kreidler (2008) com blocos de InCeram Alumina com a mesma fase de sinterização (Hv= 1173,3) observou-se resultados semelhantes. No entanto ao relacionar com as amostras que receberam o tratamento com plasma, o valor de dureza cresce de 11,51 GPa para 14,76 GPa. Este resultado se relaciona com a afirmação de Kreidler (2008), que a técnica de sinterização influencia na dureza superficial das cerâmicas e não apenas está relacionada à composição

dos materiais cerâmicos como afirmaram Nono (1990) e Beck (2006). O plasma, portanto, possivelmente propiciou uma maior densificação da superfície, com maior infiltração da fase vítrea.

Apesar dos valores encontrados de microdureza para as amostras tratadas com plasma e vidro terem sido superiores, em relação aos blocos de sistema *InCeram* CAD/CAM do estudo feito por Kreidler (2008), compartilha-se com as afirmações de Diaz-Arnold, et al. (1999) e Teixeira (2008) que, não deve ser feita uma correlação entre a microdureza e a rigidez ou resistência mecânica da prótese como um todo, e sim, uma influencia na resistência ao desgaste e à deterioração superficial que a restauração pode apresentar.

Dentro do método de conformação das cerâmicas concorda-se com Silva, Alves Júnior (1998) em que a sinterização é uma das etapas mais importantes, pois é nela que a massa de partículas já conformada ganha resistência mecânica e adquire quase todas as propriedades finais. No entanto faz-se necessário diferenciar técnica de sinterização e tipo de sinterização. Segundo o autor, a técnica de sinterização pode ser entendida como o método usado na prática para se obter a sinterização de um material, ou seja, a forma adotada para se conseguir as condições necessárias para a ocorrência de sinterização (sinterização em forno resistivo; sinterização em fornos a vácuo; sinterização reativa; sinterização por microondas, sinterização por laser, sinterização por plasma); e o tipo de sinterização seria a forma com a qual a sinterização procede, ou seja, a cinética de sinterização, que é caracterizada pelos mecanismos operantes responsáveis pelo fechamento da porosidade (sinterização por fase sólida; sinterização por fase líquida; sinterização ativa ou sinterização rápida).

Com relação às amostras sinterizadas e as sinterizadas/ infiltradas e plasma, resultaram em corpos de prova frágeis e porosos (sinterizadas) e superfícies irregulares (sinterizadas/ infiltradas e plasma), cujas superfícies, não permitiram a identificação e consequente medição das marcas do penetrador Vickers, desta forma, não sendo utilizadas neste ensaio para estudo comparativo. Estudos feitos por Beck (2006) e Kreidler (2008) com sistema

cerâmico de alumina infiltrado com vidro de aluminosilicato de lantânio, relata as mesmas limitações para realizações deste ensaio.

Na Tabela 9 se apresenta as estatísticas descritivas da microdureza entre os dois grupos: Sintetizada e infiltrada; Sintetizada, Infiltrada com Plasma e adição de vidro. Nesta tabela é possível observar que: a média foi mais elevada no grupo com Sintetizada, Infiltrada, Plasma e adição de vidro do que no grupo sintetizada infiltrada (1505,43 x 1174,94), diferença esta que se revela significativa entre os grupos ($p < 0,001$). A variabilidade foi reduzida desde que o coeficiente de variação foi no máximo igual 12,65%.

Tabela 9. Estatísticas do ensaio de microdureza Vickers das amostras cerâmicas.

Estatísticas	GRUPO		Valor de p
	Sinterizada/ Infiltrada	Sinterizada/Infiltrada/ Plasma/Adição de vidro	
Média	1174,94	1505,43	$p^{(1)} < 0,001^*$
Desvio padrão	144,40	190,42	
Coeficiente variação (%)	12,29	12,65	
Mínimo	983,80	1161,50	
Máximo	1479,10	1725,30	

(*): Diferença significativa ao nível de 5,0%.

(1): Através do teste t-Student com variâncias iguais.

5.8 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA: Resistência a Flexão de três pontos

Na Tabela 10 são apresentadas as estatísticas descritivas da resistência à flexão por grupo. Nesta tabela se destaca que: a média foi mais elevada para as amostras com plasma e vidro (284,14 MPa), seguida das amostras com tratamento convencional (257,82 MPa) e plasma (221,06 MPa) e foi bem menos elevada as amostras sintetizadas sem vidro (32,98 Mpa), diferenças estas que se mostraram significativas entre os grupos e através dos testes de comparações múltiplas (em pares) de Tukey pôde-se comprovar diferença significativa entre as amostras cerâmicas.

A variabilidade expressa através do coeficiente de variação se mostrou reduzida desde que a referida medida foi no máximo igual a 20,19% no grupo das amostras sintetizadas sem vidro.

Tabela 10. Estatísticas da resistência à flexão de três pontos das amostras cerâmicas.

Estatísticas	Grupo				Valor de p
	Sinterizada com vidro	Plasma	Plasma + Vidro	Sinterizadas sem vidro	
Média	257,82 ^(A)	221,06 ^(B)	284,14 ^(C)	32,98 ^(D)	p ⁽¹⁾ < 0,001*
Desvio padrão	12,42	15,25	10,86	6,66	
Coeficiente variação (%)	4,82	6,90	3,82	20,19	
Mínimo	237,55	198,97	269,91	19,89	
Máximo	272,11	243,41	302,47	41,63	

(*): Diferença significativa ao nível de 5,0%.

(1): Através do teste F(ANOVA).

Obs.: Se todas as letras entre parênteses são distintas, comprova-se diferença significante entre os grupos correspondentes com comparações pareadas de Tukey.

O valor médio observado para as amostras sinterizadas sem vidro (32,98 MPa) estão de acordo com os resultados encontrados na literatura e são condizentes com a estrutura porosa da alumina nesta fase do processamento para facilitar a difusão do vidro por capilaridade. A presença de grandes quantidades de poros, que são concentradores de tensão, favorecem a redução da resistência do material e justifica os valores baixos encontrados de resistência a flexão.

As amostras sinterizadas e infiltração do vidro de lantânio apresentaram valor médio de 257,82 MPa, estando dentro da faixa especificada pelo fabricante para aplicações em peças protéticas. Este aumento da resistência ocorre devido a incorporação do vidro na estrutura. O valor médio encontrado está dentro da ordem de valores especificados pela Norma ISO 6872, para aplicação como infra-estrutura em prótese odontológica. Encontram-se na literatura apenas dois estudos com a cerâmica nacional Alglass, comparando a resistência a flexão com as cerâmicas importadas, e os valores médios encontrados foram de 258 MPa (DELLA BONA et al., 2009) e 233 MPa (MONTE ALTO, 2009).

As amostras que receberam tratamento com plasma e posterior adição do vidro de lantânio apresentaram aumento na resistência a flexão significativa pelos os dados estatísticos expostos na Tabela 10. O aumento da resistência possivelmente tem relação com a modificação da superfície físico-química provocada pela ação dos gases de argônio e hidrogênio, como também pelos parâmetros do processo utilizado. Neste estudo não houve mudança nas variáveis do tratamento por plasma, sendo feito pela mistura dos gases e parâmetros iguais como descrito na metodologia. É aconselhável para estudos posteriores uma mudança nestes parâmetros para avaliação de modificações possíveis de serem encontradas nos parâmetros de resistência do material.

Os valores de resistência a flexão descritos na literatura variam entre 243 e 530 MPa para o sistema *InCeram Alumina* importado. Isso evidencia o cuidado que se deve ter na indicação de um material pelos valores de testes mecânicos laboratoriais, não sendo recomendável a consideração de apenas uma propriedade, visto que os materiais podem ter comportamentos diferentes frente às várias propriedades. O valor médio encontrado neste estudo ($284,14 \pm 10,84$) esta acima do menor valor dos sistemas cerâmicos importados, colocando este material como promissor para aplicação odontológica.

5.9 DENSIDADE E POROSIDADE(Porosimetria de Mercúrio)

Os valores encontrados na Tabela 11 são referentes à porosidade aparente e densidade aparente para as amostras ASAL, AIAL, AIP, AIPV, pelo método de Arquimedes e porosimetria de mercúrio (GARCIA, 2000). Os resultados mostram que as amostras sem infiltração de vidro (ASAL) apresentam altos valores de porosidade (29,8%), quando comparadas as outras amostras. Com relação às amostras sinterizadas com infiltração vítrea, observou-se uma diminuição na porosidade em relação às sinterizadas sem vidro, porém apresentando ainda, um alto percentual de porosidade (23,74%). Para as amostras sinterizadas com vidro e tratadas a plasma, como também, para as amostras sinterizadas, com plasma e adição de vidro, o percentual foi

de (2,02%) e (1,55%) respectivamente, demonstrando uma relação destes valores com a diminuição da área total dos poros.

Comparando as microestruturas dos corpos cerâmicos analisados, observa-se uma diminuição significativa da porosidade a partir do processamento proposto, resultando em um material mais denso.

Tabela 11. Valores médios de porosidade aparente, área total do poro e densidade aparente dos corpos cerâmicos do estudo.

	Porosidade Aparente	Área total do poro	Densidade Aparente
Amostra Sinterizada sem vidro (ASAL)	29,80%	2,560m ² /g	2,80 g/cm ³
Amostra Sinterizada e vidro (AIAL)	23,74%	1,905m ² /g	3,04 g/cm ³
Amostra Sinterizada, vidro e plasma (AIP)	2,02%	0,052m ² /g	3,82 g/cm ³
Amostra Sinterizada, vidro, plasma e vidro (AIPV)	1,55%	0,000m ² /g	4,46 g/cm ³

A porosidade em materiais cerâmicos significa menos pontos de contato e fixação das partículas de alumina na constituição do material, que repercute diretamente no seu comportamento mecânico, com diminuição da resistência mecânica. Além da resistência mecânica, outra propriedade de comportamento mecânico dos corpos cerâmicos que é influenciada pela porosidade é a dureza. O valor de dureza Vickers encontrados para as amostras sinterizadas com vidro e as sinterizadas com vidro, tratadas com plasma e adição de vidro apresentaram valores médios de $1174,94 \pm 144,40$ e $1505,40 \pm 199,42$, respectivamente, que as classificam como resistentes ao risco e penetração nas estruturas cerâmicas para uso odontológico.

Os corpos cerâmicos sem infiltração de vidro apresentaram altos valores de porosidade, ou seja, um material com elevada quantidade de poros, não deve ser utilizado na cavidade, por apresentar uma superfície propícia a formação do biofilme bacteriano, além de acúmulos de pigmentos, ocasionando manchamento na coroa, tornando esteticamente inaceitável. A redução

acentuada da porosidade nos corpos cerâmicos com tratamento a plasma e posterior infiltração do vidro indica a correta utilização como forma de minimizar a porosidade, tornando uma superfície ideal, pois facilita a remoção mecânica da placa, dificulta a sua formação, sem que sua superfície seja pigmentada pelos corantes naturais da alimentação.

A literatura é concordante que os melhores resultados de penetração capilar do vidro ocorre em estruturas cerâmicas porosas, com poros grandes (LEE, et al., 2003, ALVES, 2007). Nos resultados deste estudo, apesar de apresentar uma superfície menos porosa e mais densificada em relação ao processamento convencional, a infiltração vítrea, também ocorreu após o tratamento de superfície com plasma, o que possivelmente justifica o aumento da resistência mecânica dos corpos cerâmicos. Este fato, pode indicar a correta utilização do vidro como material de reforço da estrutura, mesmo sendo um material frágil, devido a penetração por capilaridade nas porosidades, com fechamento dos interstícios, aumentando a quantidade de ligações entre as partículas, fortalecendo, desta forma, a estrutura.

As Figuras de 69 a 72 mostram a intrusão de mercúrio sobre as amostras cerâmicas nas diferentes condições do estudo proposto, onde as amostras sinterizadas sem vidro foram as que apresentaram curva de porosimetria mais acentuada, que corresponde a uma maior quantidade de poros existentes nas amostras, resultado esperado nesta fase do processamento do material, e visto na Tabela 11. As amostras sinterizadas e infiltradas com vidro de lantânio apresentaram uma menor intrusão do mercúrio em relação às sinterizadas sem vidro, o que é explicado pela diminuição dos poros, após a infiltração do vidro de aluminossilicato de lantânio. As amostras sinterizadas com tratamento a plasma, como também as sinterizadas, infiltradas, com plasma e adição do vidro, mostram um comportamento de curva de porosimetria extremamente diferenciado das amostras cerâmicas convencionais, sugestivo de molhamento do mercúrio nas superfícies das amostras por conta da diminuição considerável da porosidade das amostras e corpo cerâmico mais densificado. Estes resultados estão relacionados com as

imagens de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura descrita nos parágrafos 5.3 e 5.4.

Figura 69. Porosimetria de mercúrio do corpo de prova sinterizado sem vidro.

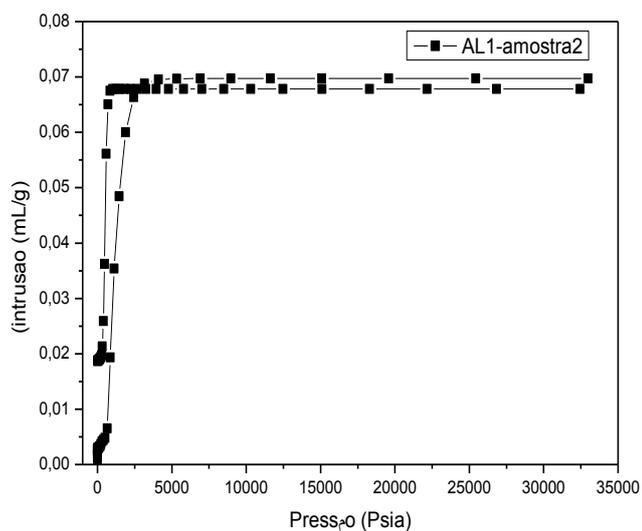


Figura 70. Porosimetria de mercúrio do corpo de prova sinterizado com vidro.

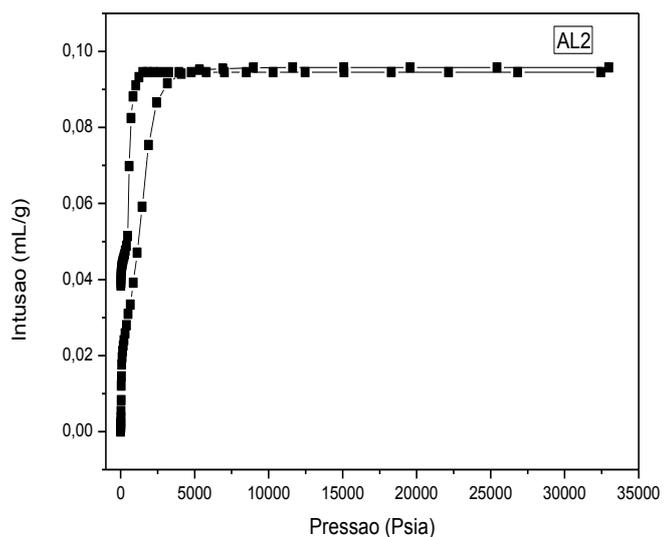


Figura 71. Porosimetria de mercúrio do corpo de prova sinterizado com vidro e plasma

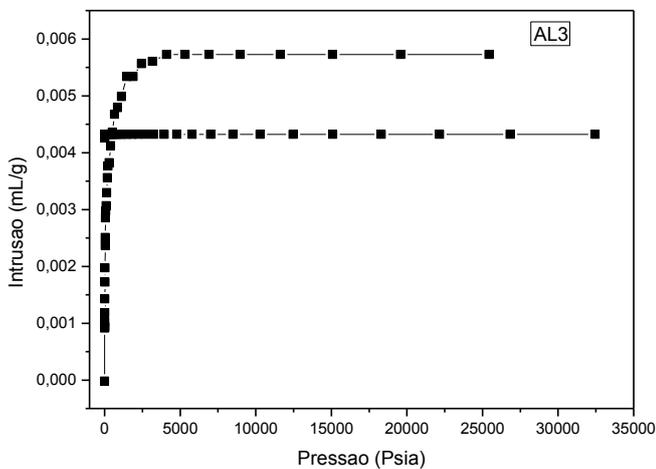
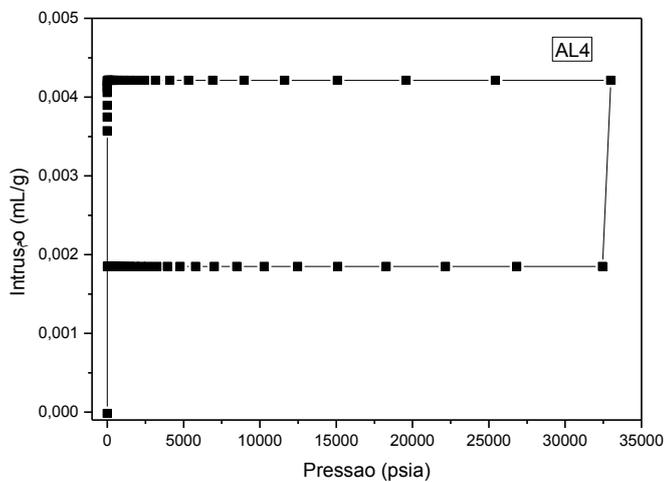


Figura 72. Porosimetria de mercúrio do corpo de prova sinterizado com vidro, plasma e vidro



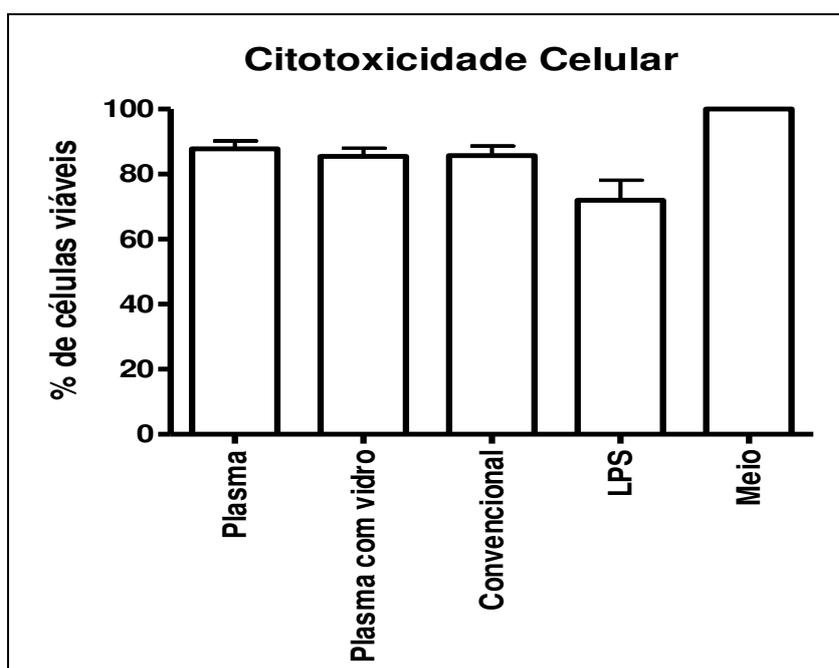
5.10 ENSAIO DE CITOTOXICIDADE

5.10.1 Avaliação da Viabilidade Celular de Macrófagos

A Figura 73 mostra os percentuais de viabilidade celular dos blocos cerâmicos testados e calculados através do ensaio do MTT (MOSMANN, 1983)

As células do meio de cultura equivalendo a 100% de viabilidade foram utilizadas como controle negativo e LPS (lipopolissacarídeo) como controle positivo. Os controles positivo e negativo são utilizados para verificar a eficácia do ensaio de citotoxicidade de acordo com Daguano, Santos, Rogero em 2007.

Figura 73. Viabilidade celular dos macrófagos por meio do ensaio do MTT na presença de blocos cerâmicos.



A viabilidade das células expostas aos blocos cerâmicos tratados com plasma, plasma e vidro e convencional foi acima de 85%. Os testes de citotoxicidade avaliam o material através da mensuração do número ou crescimento de células após a exposição a um material. Se o material não for citotóxico, as células irão permanecer aderidas às cavidades de avaliação e irão proliferar com o passar do tempo, caso o material seja citotóxico as células param de crescer, mostram características citopáticas ou se descartam da cavidade (CRAIG; POWER, 2004).

Comparando com valor mínimo requerido para o teste de citotoxicidade (50%), de acordo com Bispo (2009), essa análise mostrou resultados promissores, pois as amostras apresentaram comportamentos semelhantes entre si e significativamente próximas ao controle negativo e acima do controle

positivo, ou seja, não apresentaram toxicidade, em nenhuma das diferentes composições testadas. Desta forma, é possível afirmar que os compósitos cerâmicos desenvolvidos neste trabalho não causam morte ou prejuízo à população celular, sendo, portanto, caracterizados como não citotóxicos. Além disso, através deste teste, garante-se que não houve contaminação em quantidade significativa durante o processamento convencional, e nem tão pouco, com as amostras submetidas ao tratamento com plasma.

O ensaio de citotoxicidade *in vitro* é o primeiro teste para avaliar a biocompatibilidade dos materiais usados na área de saúde e depois de comprovada a sua não toxicidade é que o estudo da biocompatibilidade do produto pode ter continuidade realizando-se os ensaios necessários em animais de laboratório (WATAHA, 2001; BATISTA, et al. 2002; ROGERO, et al., 2003; ANUSAVICE, 2005). Na tabela 12 observou-se os resultados com as médias, desvios e erros padrões para todas as variáveis de amostras cerâmicas testadas e com valores equivalentes ao meio e superiores ao controle positivo, mostrando um comportamento compatível para uso desta cerâmica como biomaterial.

Tabela 12. Avaliação estatística da viabilidade celular dos blocos cerâmicos

	Plasma (AIP)	Plasma/Vidro (AIPV)	Convencional (AIAL)	LPS	Meio
Média	87,78	85,42	85,73	71,97	100
Desvio padrão	7,79	8,00	9,15	19,40	0
Erro padrão	2,46	2,53	2,89	6,14	0

LPS =P<0,001 quando comparado a todos os grupos.

Concorda-se com Batista et al. (2002) que os testes de biocompatibilidade são essenciais na aceitação do material e que os modelos de estudo *in vitro* são uma alternativa imprescindível na pesquisa de citotoxicidade de materiais odontológicos nos dias atuais. Estes testes permitem uma rápida avaliação, melhoram os protocolos padronizados,

produzem dados quantitativos e comparáveis, e devido à sua sensibilidade, permitem que os materiais tóxicos sejam descartados previamente aos experimentos em animais. A *Internacional Organization Standardization (ISO)* e o *Council on Dental Materials, Instruments and Equipment of the American Dental Association* recomendaram o uso de uma bateria de testes *in vitro* e *in vivo* para estudar a biocompatibilidade dos materiais, visto que se acredita que nenhum destes, isoladamente, seria capaz de definir isoladamente biocompatibilidade. De acordo com estas normatizações a maior categoria de testes para avaliação de materiais é o teste de citotoxicidade, assegurando a primeira etapa de biocompatibilidade de um dispositivo odontológico.

Os resultados encontrados no teste de viabilidade celular nesta pesquisa corroboram com os estudos realizados com cerâmica por Santos; Duaguano, 2007; Vitral, 2008; Kimura et al., 2009.

5.10.2 Determinação da produção de óxido nítrico

O óxido nítrico (NO) é uma molécula reguladora, produzida principalmente por macrófagos ativados, de extrema importância nos processos de resposta imune, inflamação, metabolismo ósseo e apoptose. Esta molécula gasosa pode apresentar efeitos benéficos, tais como atividade antimicrobiana e modulação da resposta imune. Por outro lado, quando presente em altas concentrações, pode atuar como uma influente molécula citotóxica desencadeando prejuízos aos tecidos adjacentes, incluindo osso alveolar (KENDAL, MARSHALL, BARTOLD, 2001).

Para a determinação da produção do óxido nítrico pelos macrófagos, utilizou-se um controle negativo (células em cultura) e um controle positivo (células em cultura estimuladas por LPS). As células expostas aos blocos cerâmicos testados tiveram então a produção de óxido nítrico comparadas entre si e aos controles, resultados observados na Figura 74. A concentração de óxido nítrico em sobrenadantes de cultura foi de $2,11 \pm 2,26$ $\mu\text{mols/mL}$ para os blocos tratados com plasma, $1,59 \pm 3,09$ $\mu\text{mols/mL}$ para as convencionais e $0,32 \pm 0,64$ $\mu\text{mols/mL}$ para os blocos tratados com plasma/vidro, em relação a

83,22 ± 14,68 do controle positivo e 3,5 ± 5,9 μmols/mL do controle negativo, determinados na Tabela 13. Os resultados foram similares ao meio, ou seja, nenhum dos blocos cerâmicos avaliados produziu óxido nítrico. Observou-se aumento de óxido nítrico apenas para as células do controle positivo, ou seja, as células em cultura estimuladas com LPS.

Figura 74. Produção de óxido nítrico por macrófagos de camundongos Swiss na presença de blocos cerâmicos tratados com plasma, plasma e vidro e do sistema convencional.

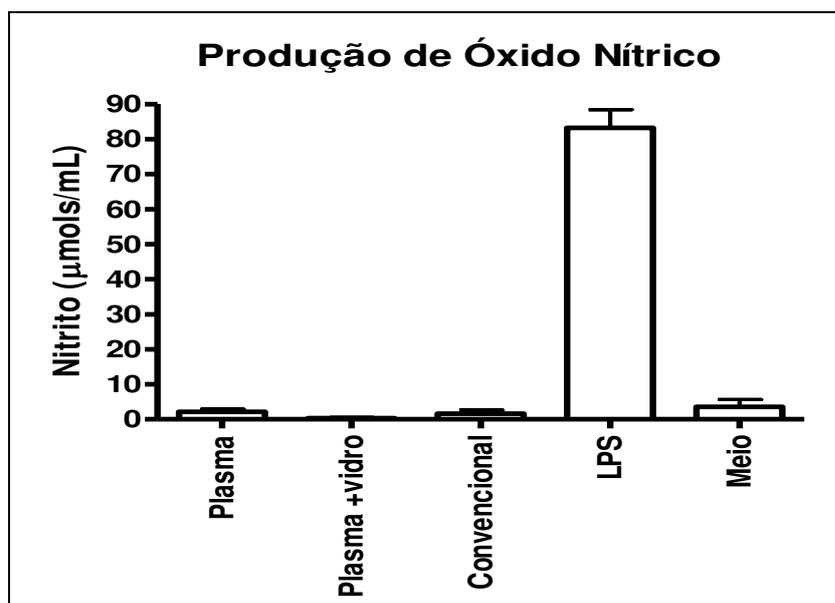


Tabela 13. Avaliação estatística da produção de óxido nítrico dos blocos cerâmicos do estudo

	Convencional (AIAL)	Plasma (AIP)	Plasma c/ vidro (AIPV)	LPS	Meio
Média	1,595	2,113	0,325	83,22	3,58
Desvio padrão	3,098	2,265	0,646	14,68	5,98
Erro padrão	1,095	0,800	0,228	5,19	2,11

O papel do NO na mucosa bucal ainda é desconhecido. Os achados sugerem que uma concentração excessiva de NO na saliva exerce um papel potencial nas modificações das doenças da mucosa bucal apresentando um efeito regulador patofisiológico. O aumento de nitrito quantificado na saliva foi encontrado em pacientes com recorrentes ulcerações orais aftosas (OHASHI, IWASE, NAGUMO, 1999).

Todas as modalidades de materiais de infraestrutura testados neste estudo sejam elas utilizadas posteriormente em próteses parciais fixas unitárias ou múltiplas, parciais ou totais, estarão em contato com os tecidos periodontais pelos princípios de localização do terminal cervical. Desta forma, considerando que o NO é encontrado desempenhando função de sinalização molecular em muitas partes do organismo, bem como sendo uma importante molécula citotóxica de resposta imune inata, é quase certo que um aumento em níveis percentuais, tenham importantes e danosas ações no desenvolvimento da doença periodontal (KENDALL; MARSHALL; BARTOLD, 2001; BRENNAN; THOMAS; LANGDON, 2003) o que no presente estudo os níveis de produção de NO encontrados foram estimuladores, apresentando valores extremamente baixos de citotoxicidade, classificando como um material não-citotóxico, permitindo a sua aplicação experimental *in vivo* com segurança.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos durante a elaboração do estudo podemos apresentar as seguintes conclusões:

- ❖ Os resultados obtidos no ensaio de FTIR das matérias primas corretivo (estado líquido) e barbotina do sistema cerâmico apresentaram grupamentos moleculares característicos semelhantes. Para as amostra com tratamento por plasma observou-se uma considerável modificação na intensidade dos grupos funcionais característicos.
- ❖ O tratamento por plasma propiciou uma alteração na morfologia microestrutural dos substratos com modificações dos grupos funcionais e mudança físico-química na superfície.
- ❖ As análises por microscopia ótica das amostras sinterizadas sem vidro e infiltradas e vidro com tratamento convencional apresentaram poros com tamanho e formato irregular. As com tratamento a plasma apresentaram um aspecto morfológico distinto e sugestivo das características do processo utilizado.
- ❖ As análises pelo MEV da morfologia das amostras com plasma apresentaram uma microestrutura homogênea, com maior fechamento dos interstícios dos grãos de alumina, com menos poros e uma superfície mais densificada, sendo confirmadas pelo EDS das áreas. As análises pelo MEV das amostras com plasma apresentaram uma microestrutura irregular e heterogênea.
- ❖ Pelo ensaio de molhabilidade observou-se que a superfície das amostras que receberam tratamento por plasma 30 dias apresentaram caráter hidrofóbico e as com 7dias, caráter hidrofílico. As com plasma e adição do vidro apresentaram comportamento semelhante às com tratamento convencional, ou seja, molhabilidade parcial.
- ❖ O aumento da microdureza Vickers e a diminuição da porosidade poderá proporcionar ao novo biomaterial cerâmico, uma nova capacidade para reter biofilme e pigmentos naturais da alimentação.
- ❖ Os ensaios de citotoxicidade para avaliação biológica demonstraram viabilidade deste sistema cerâmico para aplicação odontológica.

- ❖ A metodologia aplicada demonstrou a possibilidade desta técnica, pelo incremento nas propriedades mecânicas avaliadas.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, A. B. Avaliação de tratamentos químicos e recobrimento biomimétrico em cerâmicas de alumina-zircônia. **Tese** (Doutorado) 2007, 104f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo.

ALBAKRY, M.; GUAZZATO, M.; SWAIN, M.V. Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials. **J Dent.** v.31, p. 181-188, 2003.

ALBAKRY, M.; GUAZZATO, M.; SWAIN, M.V. Effect of sandblasting, Grinding, polishing and glazing on the flexural strength of two pressable all-ceramic dental materials. **J Dent.** v.32, p. 91-99, 2004.

ÁLVAREZ - FERNADÉZ, M. A.; PEÑA - LÓPEZ, J. M.; GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, I. R. OLAY-GARCÍA, M.S. Características generales y propiedades de las cerámicas sin metal. **RCOE**, v. 8, n.5, p.525 –546, 2003.

ALVES, D. B. R. Efeito do tempo e temperatura de processamento na resistência à flexão e microestrutura do sistema, In Ceram® Spinell **Dissertação** (Mestrado). 2007., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ALVES JUNIOR, C. Nitretação em plasma pulsado: equipamento, preparação e caracterização das camadas nitretadas. 1995. **Tese** (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Paulo, SP. 1995.

ANDERSON, J. C.; LEAVER, K. D; RAWLINGS, R. D.; ALEXANDER, J. M. **Materials Science**. 4.ed. 608 p. Great Britain: Chapman and Hall, 1990.

ANUSAVICE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. 11.ed., Rio de Janeiro: Elsevier ed. Ltda., 2005.

APHOLT, W.; BINDL, A.; LÜTHY, H.; MÖRMANN, W. H. Flexural strength of cerec 2 machined and jointed in ceram-alumina and in ceram-zirconia bars. **Dental Materials**, v.17, n.3, p. 260-267, 2001.

ASTM, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, C 1327-99, v.14, p.3, 1999.

ASTHANA R., SOBCZAK N., Wettability, spreading and interfacial phenomena in high-temperatures coatings, **JOM**, v.52, p. 1-18, 2000.

ATTIA, A.; KERN, M. Influence of cyclic loading and luting agents on the fracture load of two all-ceramic crow systems. **J Prosthet Dent**, v.92, p.551-556, 2004.

AURENTY P.; V.; LANET, V.; TESSADRO, A.; GANDINI, A. Na apparatus for the characterization of the static and dynamic wettability of complex interfaces. **Rev.Sci.Instrum.** v. 68, n.4, p.1801-1808, 1997.

AUROUX, A.; GERVASINI, A. Infrared spectroscopy study of the acidic character of modified alumina surfaces. **Adsorptions Science & Technology**, v.21, p.721-737. 2003.

AZÁROFF, L. V, “**Elements of X-ray crystallography**”, McGraw-Hill Book Company, 1968.

BAGANI, C. MIRANDA, C. B. BOTTINO, M.C. Relative fracture toughness of different dental ceramics. **J Appl Oral Sci**, v.11, n.1, p.69-75, 2003.

BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L.; HOWELL, P. R. The formation of alpha-Al₂O₃ from theta-Al₂O₃: The relevance of a critical size and: Diffusional nucleation or “synchro-shear”? **Journal of Materials Science**, v.36, p.1833-1841, 2001.

BAKKE, M. Mandibular elevator muscles: Physiology, Action and Effect of Dental Occlusion, **Scand J Dent Res**, v.1001, p.314-333, 1993.

BALBINO, L. C.; BRUAND, A.; BROSSARD, M.; GRIMALDI, M.; HAJNOS, M.; GUIMARÃES, M. de F. Changes in porosity and microaggregation in clayey ferralsols of the Brazilian Cerrado on clearing for pasture. **European Journal Soil Science**, v.53, p. 219-230, 2002

BALDISSEROTO, S. M. et al. Prótese fixa adesiva metal-free: uma solução estética e conservadora. **Am Odont Est Dent**, v.2, n.8, p.327-334, 2003.

BARBOSA, J. C. P. Análise por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica das espécies ativas em nitretação iônica e gaiola catódica. **Dissertação** (Mestrado) , 2007 p.94f., Natal.

BATISTA, A.C.; SILVA, T. A.; CHUM, J.H. LARA, V.S. Nitric oxide synthesis and severity of human periodontal disease. **Oral Dis.**, v.8, n.5, p. 245-260, 2002.

BAUMANN H, GAULDIE J. The acute phase response. **Immunol Today**. v.15, p.74-80, 1994.

BAUMANN, T. F.; GASH, A. E.; CHINN, S. C.; SAWVEL, A. M.; MAXWELL, R. S.; SATCHER, J. H. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. **Chemistry of Materials**, v. 17, 395-401. 2005.

BECK, H. Estudo das cerâmicas de CeO₂ – ZrO₂ –Al₂O₃ Consolidadas por Infiltração e Sinterização na presença de Vidra visando Aplicações Estruturadas, 2006.141p. **Dissertação**, (Mestrado em Engenharia e Tecnologias Espaciais) INPE, São José dos Campos, SP.

BIENIEK, K. W; MARX, R. Die mechanische belastbarkeit neuer vollkeramischer kronen-und brückenmaterialien. **Schweiz Monatsch Zahnmed.** v.104, n.3, p. 284-289, 1994.

BINDL, A.; MORMANN, W. H. An up to year clinical evaluation of posterior Inceram CAD/CAM core crown. **Int J Prosthodont**, v.15,p.451-456, 2002.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3.ed. USA: John Wiley & Sons, p. 578 1984.

BOGAERTS, F.W. **Plasma Spray Testing**. Disponível em:< <http://www.plasmagate.weizmann.ac.il/plasmal.html>> Acesso em: 02 de julho de 2009.

BONTE, B.; LINDEN, R. W. A.; SCOTT, B. J. J. Role of Periodontal Mecho-Receptors in Evoking Reflexes in the Jaw-Closing Muscles of the Cat, **J Physiol**, v.465, p.581-594, 1993.

BOTTINO, M. A.; QUINTAS, A. F.; MIYASHITA, E.; GIANNINI, V. **Estética em reabilitação oral metal free**. São Paulo: Artes Médicas, p. 496, 2002.

BISPO, V.M. Estudo do efeito da reticulação por genipin em suportes biocompatíveis de quitosana- PVA. 2009, 206f. **Tese** (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalurgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. Oxford, USA: Pergamon Press, 1986.

BLATZ, M. B. Long-term clinical success all-ceram posterior restorations. **Quintessence Int.**, v.69, n.12, p.1791-1799, 2002.

BRENNAN,P.A.;THOMAS,G.J.; LANGDON,J.D. The role of nitric oxide in oral diseases. **Arch of Oral Biol.** v.48, p. 93-100, 2003.

BRUAND, A.; TESSIER, D. Water retention properties of the clay in soils developed on clayey sediments: significance of parent material and soil history. **European Journal of Soil Science**, v. 51, p.679-688, 2000.

BRUNATTO S. F. Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos

de liga em descarga elétrica de cátodo oco. 2000, **Tese** (Doutorado), CPGEM, UFSC - Florianópolis / SC.

BROCHU, J.; EL-MOWAFY, O. Longevity and Clinical Performace of IPS-Empress Ceramic Restorations- A Literature Review. **J of the Can Dent Assoc.** v.68, n.4, p.233-239, 2002.

CACKO, M. C. Avaliação da Resistência a flexão biaxial de porcelana dental de dissilicato de lítio moldada por injeção a quente. 2007.106p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Rio de Janeiro, RJ.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**: Na Introduction, 5. ed. New York: John Wiley, 2002.

CAMPBELL, S. D. et al. Dimensional and formation analysis of a restorative ceramic and how it works. **J Prosthet Dent**, v.74, n.4, p.332-340, 1995.

CASTRO, C. M. M. B.; AGUIAR, J. L. A.; MELO, F.A.D.; SILVA, W.T.F.; MARQUES, E.; SILVA, D. B. Citotoxicidade de biopolímero de cana-de-açúcar. **An.Fac.Med.Univ.Fed.Pernamb.**, v.49, n.2, p.73-76, 2004.

CASTRO, R. H. R. Estudo da influencia de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina. 2005. **Tese** (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

CATTEL, M. J.; PALUMBO, R. P.; KNOWLES, J. C.; CLARKE, R. L.; SAMARAWICKIRAMA, D. Y. D. The effect of veenering and heat treatment on the flexural strength of Empress® 2 ceramics. **J Dent**, v.30, p. 161-169, 2002.

COUTINHO, M.P. Influência da morfologia da superfície na Molhabilidade do titânio comercialmente puro. 2007, 84f. **Dissertação** (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro.

CHAIN, M. C.; ARCARI, G. M.; LOPES, G. C. Restaurações cerâmicas estéticas e próteses livres de metal: as novas alternativas possibilitadas pelas novas porcelanas. **RGO**, v.10, n.2, p.67-70, 2000.

CHAWLA, K. K. Ceramic matrix materials. In:_____. **Ceramic matrix composites**. London: Chapman & Hall, 1993. p. 32-33.

CHONG, K. H.; CHAI, J.; TAKAHASHI, Y.; WOZNIAK, W. Flexural strength of In Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia core materials. **Int J Prosthodont, Lombard**, v.15, n. 2, p.183-188, 2002.

- CHAPMAN, B. **Glow Discharge Process**. New York, John Wiley & Sons. 406 p., 1980.
- CONCEIÇÃO, E. N et al. **Restaurações Estéticas**: compósitos, cerâmicas e implantes. São Paulo: Artmed, 2005, p. 198-217.
- COSTA, C. A. S.; SOUZA, P. P. C. Testes de citotoxicidade em culturas de células. In: **Estrelça C. Metodologia Científica**. 2.ed. São Paulo: Artes Médicas, 2005, p. 213-30.
- COSTA, G. C. C. **Síntese e Caracterização do Lantânio beta-alumina**. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo – São Paulo, 2005.
- COTRAN, R.S., KUMAR, V., ROBBINS, S.L. Inflamação e reparação. In: COTRAN, R.S., KUMAR, V., ROBBINS, S.L. **Patologia estrutural e funcional**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, cap.3, 1996, p.45-83.
- CRAIG, R. G.; POWERS, J. M. **Materiais Dentários Restauradores**. 11 ed. São Paulo: Santos, 2004, p.552-571.
- CRUZ, N. C. **Aplicações de Superfícies modificadas por plasma**. Disponível em: <www.sorocaba.unesp.br/gpm/aplicações.pdf>. Acesso em: 12 de dezembro de 2009.
- DAGUANO, J.K.M.F.; SANTOS,C.; ROGERO,S.O. Avaliação da citotoxicidade de biocerâmicas desenvolvidas para uso em sistemas de implantes. **Matéria**, v.12, n.1, p.134-139, 2007.
- D' AGOSTINO, R. Plasma deposition, treatment, and etching of polymers. San Diego. **Academic Press**, INC, 526 p., 1993.
- DELLA BONA, A.; ANUSAVICE, K. J.; DEHOFF, P. H. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. **Dent Mater**. v.19, p. 602-609, 2003.
- DELLA BONA, A.; MECHOLSKY Jr. J. J.; ANUSAVICE, K. J. Fracture behavior of lithia disilicate- and leucite based ceramics. **Dent Mater**, v.20, p.956-962, 2004.
- DELLA BONA, A. **Adesão às cerâmicas**: evidências científicas para uso clínico. São Paulo: Artes Médicas, 2009. p. 254.

DELLA BONA, A.; MECHOSKY J. R. J. J., BARRET, A. A., GRIGGS, J. A. Characterization of glass infiltrated alumina based ceramics. **Dent. Mater.**, v.24, n.11, p.1568-1574, 2008.

DEHOFF, P. H.; ANUSAVICE, K. J.; GOTZEN, N. Viscoelastic finite element analysis of an all-ceramic fixed partial denture. **J Biomechanics**, v.39, n.1, p.40-48, 2006.

DENIZOT, F.; LANG, R. Rapid colorimetric assay for cell growth and survival. Modifications to the tetrazolium dye procedure giving improved sensitivity and reliability. **Journal of Immunological Method**, v. 89, p. 271-277, 1986.

DENRY, I. L. Recent advances in ceramics for dentistry. **Crit Rev Oral Biol Med**, v.7, n.2, p.134-43, 1996.

DIAS, A. H. M.; MYASHITA, E.; NONO, M. C. A.; BOTTINO, M. A. Avaliação mecânica e micro-estrutural da interface ceramo-cerâmica. **Cienc Odontol Bras**. v.8, n.2, p. 31-38. 2005.

DIAZ-ARNOLD, A. M.; DUNNE, J.T.; JONES, A.H. Microhardness of provisional fixed prosthodontic materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.82, p.525-528, 1999.

DIEGO, A. A.; SANTOS, C.; LANDIN, K. T.; BOTTINO, M. A.; ELIAS, C. N. Efeito do tratamento térmico pós-infiltração nas propriedades de cerâmicas dentárias do Sistema In Ceram. **51º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Salvador/Bahia, julho de 2007.

DING, A.; NATHAN, C.F.; STUEHR, D.J. Release of reactive nitrogen intermediates and reactive oxygen intermediates from mouse peritoneal macrophages. Comparison of activating cytokines and evidence for independent production. **J Immunol**. v. 141, p. 2407-2412, 1988.

DÖBNER, E.; HÜBNER, H. **Alumina: processing, properties and applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 329p.

DONG, J. K.; LUTHY, H.; WOHLWEND, A.; SCHARER, P. Heat-pressed ceramics: technology and strength. **Int J Prosthodont**, v.5, n.1, p.9-16, 1992.

DOROZHKIN, S.V. A review on the dissolution models of calcium apatites. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Mat**. P.45-61, 2002.

DUARTE, G. D. Síntese e processamento de compósitos à base de alumina e zircônia com infiltração de fase vítrea para aplicações odontológicas.

Dissertação (Mestrado). 2009, 118f Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, SP.

DRUMMOND, J. L.; KING, T. J.; BAPNA, M. S.; KOPERSKI, R. D. Mechanical property evaluation of pressable restorative ceramics. **Dent Mater**, v.21, p.586-589, 2005.

DRUMMOND, J. L. RANDOLPH, R.G.; JEKALS, V. J. LENKE, J.W. Shear testing of porcelain-metal bond. **J Dent Res**. v.63, n.12, p.1400-1401, 1989.

EGEA, S.J.J., RUBIO-MANZANARES, A.J. Los macrófagos peritoneales de rata como modelo celular in vitro para el estudio de la biocompatibilidad de los materiales odontológicos. **Operatoria Dental y Endodoncia**, v.2, n.1, p.1-6, 1998.

EISENBARTH, E.; MEYLE, J.; NACHTIGALL, W.; BREME, J. Influence of the surface structure of titanium materials on the adhesion of fibroblasts. **Biomaterials**, v.17, n.14, p.1399-1403, 1996.

EUSTATHOPOULOS N., Dynamics of wetting in reactive metal ceramic systems, **Acta Materialia**, v.46, n.7, p. 2319-2327, 1998

ELIAS, C.N. LOPES, H.P. Materiais Dentários- Ensaio Mecânicos. Editora Santos, 266p. 2007.

FERKEL, H.; HELLMIG, R. J. Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behavior. **Nanostructured Materials**, v.11, n.5, p.617-622, 1999.

FERNANDES, C. P.; GLANZ, P. O. J.; SVENSSON, S. A.; BERMARK, A. A novel sensor for bite force determination. **Dental Materials**, v.19, n.2, p.118-126, 2003.

FERNANDES NETO, A. J.; SIMAMOTO Jr. P. C. **Cerâmicas Odontológicas**. <<http://www.fo.ufu.br/downloads/Cap01.pdf> > Acesso em:10 de março 2010.

FIGUEIREDO, M. do A.; VARAJÃO, A.F.D.C.; FABRIS, J.D.; LOUTFI, I.S. Porosidade textural de regolitos do complex baçõ, quadrilátero ferrífero, Minas Gerais, Brasil. **VI Simposio Nacional de Geomorfologia / Regional Conference on Gemorphology**, setembro, 2006.

FISCHER, H.; RENTZSCH, W.; MARX, R. R-curve behavior of dental ceramic materials. **J Dent Res**, v.8, n.18, p.547-551, 2002;

FISCHER, H.; WEBER, W.; MARX, R. Lifetime prediction of all-ceramic bridges by computational methods. **Journal of Dent Res.**, v.82, n.3, p.238-242, 2003.

FOOK, M. V. L. Desenvolvimento da técnica de deposição de hidroxiapatita na superfície de polietileno de ultra-peso molecular para aplicação como biomaterial. 2005, 128f **Tese** (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

FRAGA, R. C. et al. Reforço de Spinell para coroa cerâmica sem metal. **Rev Científica OCEX**, v.6, p.10-11, 2002.

FRANCISCHONE, C. E.; CONEGLIAN, E. A. C.; CARVALHO, R. S. Coroas Totais sem metal. **Biodont.**,v.2, n.6, p.303-305, 2004.

FREIMAN, S. W. **Science of whitewares**. Westerville: The American Ceramic Society; 1996.

FREITAS, A. P. et al. Cimentação Adesiva de restaurações cerâmicas. **Salusvita**, Bauru, v.24, n.3, p.447-457, 2005.

GALVÃO, R.M.O. **Introdução a física de plasmas e suas aplicações**. <<http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/graduacao/pdf> > Acesso em: abril de 2010.

GALLAGHER, P. K. **Chemical Synthesis**, Department of Chemistry and Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Engineered materials Handbook, vol 4, Ceramics and Glasses, p. 52-64, 1991.

GARBER, D. A. et al. The quest for the all-ceramic restoration. **Quintessence Dent Technol**, v.23, p.27-36, 2000.

GARBER, D.A.; GOLDSTEIN, R.E. **Inlay e onlay de porcelana e resina composta – Restaurações estéticas em dentes posteriores**. Quintessence Publ. Co Inc, São Paulo, 1998.

GARCIA, T., BITTENCOURT, E.; JOVA, Z. Estudo do efeito do plasma de argônio e misturas na limpeza da superfície do alumínio por análise goniométrica. **Revista Ciencia e Tecnologia**, v.12, n.20, p. 63-69, 2009.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2000, 247p.

GARCIA, L. T.; LANDESMAN, H. M. Prosthodontic and restorative care in the 21st century. **Compend Contin Educ Dent** v. 21, n.10A, p. 919-926, 2000.

GARCIA, R.H.L. Síntese e processamento de compósitos zircônia-alumina para aplicação como eletrólito em células de óxido sólido. 2007, **Dissertação** (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

GARONE NETO, N.; BURGER, R. C. Inlay e onlay em Dentística: cimentações adesivas com cimentos resinosos. In: Todescan, F.F.; BOTTINO, M. A. **Atualização na clínica odontológica**. A prática da clínica geral. São Paulo: Artes Médicas, p.161-190, 1998.

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H. J.; PASCOES, R. T. Ceramic steel? **Nature**, v.258, n.1, p.703-704, 1975.

GEA, P.M. Mojado em condiciones de no-equilibrio sobre superficies reales. **Tese** (Doutorado). 2006, 128f. Departamento de Fisica Aplicada. Universidad de Granada, 128p., 2006.

GIORDANO, R. A. Comparasion of All-Ceramic Restaurative Systems: Part I. **Gen. Dent.** v.47, n.6, p.566-570, 1999.

GIORDANO, R. A. Comparasion of All-Ceramic Restaurative Systems: Part II. **Gen. Dent.** v.48, n.1, p.38-40, 2000.

GOMES, E.A.; ASSUNÇÃO, W.G.; ROCHA, E.P.; SANTOS, P.H. cerâmicas odontológicas: o estado atual. **Cerâmica**, v.54, p. 319- 325, 2008.

GOMES, J. C.; SAMRA, A. P. B.; CHIBINSKI, A. C. R.; CAVINA, D. A.; GOMES, O. M. M. Prótese estéticas sem metal. *Dentistica & Estética*. **Biodonto**, v.2, n.2, março/abril, 2004.

GONZAGA, C. C. Crescimento de Trinca Subcrítico em Cerâmicas Odontológicas: Efeito do Material (Microestrutura) e do Método de Ensaio. 2007. 194p. **Tese** (Doutorado). Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Journal Materials Processing Technology**, v.48, n.1, p.1-29, 2000.

GREEN, D. J. **An Introduction to the Mechanical Properties of ceramics**. Cambridge: Cambridge University Press; 1998.

GREGG, S.J.; SING, W.S.W. **Adsorption, surface área and porosity**, Academic Press Inc., 2nd Ed., New York, 1982.

GRIFFITH, A. A. **The phenomena of rupture and flow in solids**. Phil. Trans. Roy.Soc., A221, p. 163-198, 1921.

GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; RINGER, S. P.; SWAIN, M. V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glassinfiltrated ceramics. **Dent Mater**, v.20, p.441-448, 2004.

GUERRA, T. D. B. Estudo da adesão de pinos endodônticos modificados superficialmente por plasma de oxigênio. 2007. 78p. **Dissertação** (Mestrado em Ciências Engenharia de Materiais do Centro de Ciências Exatas), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2007.

GUIMARÃES, A. M. F.; SALAZAR, A. O.; ALVES JUNIOR, C. Projeto e implementação de um controle de processo de superfícies metálicas utilizando plasma. **XII Congresso Brasileiro de Automática**, setembro 14-18, v.1, p. 35-40, 1998.

GUIN, J. P.; WIEDERHORN, S. M. Crack growth threshold in soda lime silicate glass: role of hold-time. **J Non-Crystalline Solids**. v.316. p.12-20, 2003.

GUPTA, T. K.; BECHTOLD, J. H.; KUZNICKI, R. C.; CADOFF, L. H.; ROSSING, B. R. Stabilization of tetragonal in polycrystalline zircônia. **Journal of Materials Science**, v. 12, n.1, p. 2421-2426, 1997.

HAHN, H., PADMANNABHAN, K. A. Mechanical response of nanostructured material. **NanoStructured Materials**, v.6, n.1-4, p.191-200, 1995.

HASHIGUCHI, S.; HASIKUNI, M. **Theory of the Hollow Cathode Glow Discharge**. Japanese Journal of Applied Physics, v. 26, n.2, p. 271- 280,1987.

HASSANZADEH-TABRIZI, S.A.; TAHERI-NASSAJ, E. Economical synthesis of Al₂O₃ nanopowder using a precipitation method, **Materials Letters**, 63, p.2274-2276, 2009.

HÖLAND, W. Materials science Fundamentals of the IPS Empress 2 glass-ceramics. **Ivoclar-Vivadent Rep**, v.12, p.3-19, 1998.

HWANG, J. W.; YANG, J. H. Fracture strength of copy-milled and conventional In-ceram crowns. **J Oral Rehabil**, v.28. p.678 - 683, 2001.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 10993-5:2009. Biological evaluation of medical devices, Part 5 Tests for Cytotoxicity: In Vitro Methods. [www.iso.org/iso/10993-5%3B2009_\(E\)-character_PDF_document.pdf](http://www.iso.org/iso/10993-5%3B2009_(E)-character_PDF_document.pdf). Acesso disponível em 17 de março de 2011.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 6872:2008 (E). **Dental Ceramics**, International Organization for Standardization, Genève, Switzerland. p.1-30.

IRWIN, G. R. Analysis of stress and strain near to the end of a crack traversing a plate. **J. Appl. Mech.** v. 24, p. 361-364, 1957.

ISGRÓ, G.; WANG, H.; KLEVERLAAN, C. J.; FEILZER, A. J. The effects of thermal mismatch and fabrication procedures on the deflection of layered all-ceramic discs. **Dent Mater**, v.21, p.649-655, 2005.

JORGE, M. Z. Moldagem de forma quase final de infraestrutura cerâmica dental. **Tese** 2007, 146f., (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ,

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; DOS REIS, R.R.; ALCES, L.O. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v.23, n.4, p.518-522, 2000.

KSIAZEK M., SOBCZAK N., MIKULOWSKI B., RADZIWIŁ W., SUROWIAK I., Wetting and bonding strength in A/Al₂O₃ system, **Materials Science and Engineering A**, 324: 162-167, 2002.

KELLY, J. R. Perspectives on strength. **Dental Material**. v.11, p.103-110, 1995.

KELLY, J. R.; NISHIMURA, I.; CAMPBELL, S. D. Ceramics in dentistry: Historical roots and current perspectives. **J Prosthet. Dent.**, v.75, p.18-32, 1996.

KELLY, J. R.; CAMPBELL, S. D.; BOWEN, H. K. Fracture-surface analysis of dental ceramic. **J. Prosthet. Dent.**, v.62, n.5, p.536-541, 1989.

KEMER, E. L.; JOHNSON, D. L. Microwave plasma sintering of alumina. **American Ceramic Society Bulletin**, v.64, n.8, p.1132-1136, 1985.

KENDALL, H. K., MARSHALL, R.L.; BARTOLD, P.M. Nitric oxide and tissue destruction. **Oral Dis**, v.7, n.1, p.2-10, 2001.

KERN, M.; THOMPSON, V. P. Bonding to glass infiltrated alumina ceramic: adhesive methods and their durability. **J Prosthet Dent**, v.73, n.3, p. 240-249, 1995.

KRELL, G. **The Solid-Liquid Boundary in Chemical Engineering**, **Brit. Chem. Eng.**, v.12, n.4, 1967.

KIMURA, A.; DOS SANTOS, C.; ORTEGA, F. S. PEÇANHA, R. M. ; HABIBE, A.F. ROGERO, S.O. Propriedades de cerâmicas dentárias consolidadas pela técnica de gelcasting. **Caderno UniFOA**, n.10, p.73-78, 2009.

KINA, S. Cerâmicas dentárias **R Dental Press Estét**, v.2, n.2, p.112-128, abr./maio/jun, 2005.

KINA, S. et al. Laminados Cerâmicos. In: MIYASHITA, E.; FONSECA, A.S. **Odontologia estética: o estado da arte**. São Paulo: Artes Médicas, 2004, p.181-202.

KOHORST, P.; DITTMER, M. P.; BORCHERS, L.; STIESCH-SCHOLZ M. Influence of cyclic fatigue in water on the load-bearing capacity of dental bridges made of zirconia. **Acta Biomater**. v.4, n.5, p.1440-1447, may, 2008.

KOLOBOV, V.I.; TSENDIN, L. D. **Analytical Model of the Hollow Cathode Effect. Plasma**. Sources Science Thecnology. v. 4, p. 551- 560, 1995.

KREIDLER, M. A. M. Caracterização da influência do tipo de sinterização na composição química, resistência à flexão e dureza de blocos cerâmicos para CAD/CAM. **Tese** (Doutorado). 2008 180f, UNESP, Faculdade de Odontologia de Araraquara,

KRÖNCKE, K.D., FEHSEL, K. KOLB-BACHOFEN, V. nitric oxide: citotoxily versus cytoprotection – how, why, when, and where? **No Biol Chem**, v.1, p.107- 120, 1997.

LAWN, B. R.; PAJARES, A.; ZHANG, Y.; DENG, Y.; POLACK, M. A.; LLOYD, I. K.; REKOW, E. D.; THOMPSON, V. P. Materials design in the performance of all-ceramic crowns. **Biomaterials**. v.25, p.2885-2892, 2004.

LEE, D. Y.; KIM, D. J.; KIM, G. Y.; SONG, Y. S. Effect of alumina particle size and distribution on infiltration rate and fracture toughness of alumina-glass composites prepared by melt infiltration, **Materials Science and Engineering A**, v.341, p.98-105, 2003.

LI, J.; PAN, Y.; XIANG, C.; GE, Q.; GUO, J. Low temperature synthesis of ultrafine α -Al₂O₃ powder by a simple aqueous sol-gel process, **Ceramics International**, v.32, p.587-591, 2006.

LIM, Y.J. ; OSHIDA, Y., **Initial contact angle measurements on variously treated dental/medical titanium materials**, Bio-medical materials and engineering, 00: 1-17, 2001.

LIU, R.; LI,Y.; ZHAO,H; ZHAO,F.; HU,Y. Synthesis and characterization of Al₂O₃ hollow spheres, **Material Letters**, 62, p.2593-2595,2009.

LIMA, C. R. P. Caracterização de coberturas obtidas por aspersão térmica a plasma. Engenharia Mecânica, Unicamp, 2001, 143f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP.

LISTON, E. M.; MARTINU, L.; WERTHEIMER,W.R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. **Plasma Surface Modification of Polymers**, M. Srobel, C. Lyons, K.L. Mittal (Eds), The Netherlands, p.3-39, 1994.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários, **Cerâmica**, v.54, n.330, 2008.

MACKERT, J. R.; EVANS, A. L. Effect of colling rate on leucite volume fraction in dental porcelain. **J Dent Res**, v.70, p.137-139, 1991.

MCLEAN, J. W. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. **J. Prosthet. Dent.**, v.85, p.61-66, 2001.

MCLEAN, J. W.; HUGHES, T. H. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. **Br. Dent J**, v.119, n.6, p.251- 257, 1965.

MAEDA, L. D.; HABIBE, A. F.; SANTOS, C.; DAGUANO, J. K. M. F.; BICALHO, L.K.;SOUZA,R.C.;BARBOZA,M.J.R.Disponívelem:<www.abceram.org.br/51cbc/artigos/51cbc-13-02.pdf>. Acesso em: 01 de agosto de 2009.

MAGNER, P.; BELSER, U. Esthetic improvements and in vivo testing of In-Ceram Alumina and Spinell ceramic. **Int J Prosthodont**, v.10, n.5,p.459-466,set/out,1997.

MALHOTRA, M. L.; MAICKEL, L. B. Shear bond strength in porcelain-metal restorations. **J. Prosthet Dent**. v. 43, n.4, p.397-400, 1980.

MARQUES, C. M. Relação entre a microestrutura e desgaste erosivo a frio ea quente em materiais cerâmicos à base de alumina. 2006. **Tese** (Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas e Metalúrgica e de Materiais-PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MARQUES, F. C., OLIVEIRA, M. H., **Espectroscopia de plasma frio**. Disponível em: <http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F690_F809_F895/F809/809_sem11_2002/992253.pdf>. Acess em; 19 de dezembro 2010.

MARTINS, A. M. C. Influência das dimensões da infra estrutura na resistência flexural do In Ceram Zircônia. 2006. 119p. **Dissertação** (Mestrado em Reabilitação Oral) - Universidade Veiga de Almeida, Instituto de Ciências da Saúde, Faculdade de Odontologia, Rio de Janeiro, RJ. 2006.

MENDES, W. B. Avaliação da resistência à fratura de coroas submetidas à fadiga mecânica, em função de diferentes sistemas cerâmicos. 2007. 164f. **Tese** (Doutorado em Materiais Dentários) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia, (UNICAMP). Piracicaba, São Paulo.

MIRANDA, C. C. Coroas metalo-cerâmicas x Ceramo-cerâmicas. **Anais**. IN: do 16º Conclave Internacional de Campinas ISSN 1678-1899 - n. 115 - Março/Abril 2005.

MONTE ALTO, R. V. Caracterização de sistemas aluminizados infiltrados por vidro, por meio de microscopia eletrônica de varredura e resistência à flexão. 84p., 2009. **Tese** (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Odontologia. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MORENA, R.; LOCKWOOD, P. E.; FAIRHURST, C. W. Fracture toughness of commercial dental porcelains. **Dent Mater** v.2, p.58-62, 1986.

MORRA, M., OCCHIELLO, E.; GARBASSI, F., Knowledge about Polymer Surfaces from Contact Angle Measurements. **Advances in Colloid and Interface Science** , v.32, 1990.

MOORHEAD, A.J.; KEATING, H. Direct brazing of ceramics for advanced heavy-duty diesels. **Weld.J.**, v.65,n.10,p.17-31, 1986.

MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **J. Immunol. Methods**, v.65, p.55-63, 1983.

NARCISI, E. M. Three-unit bridge construction in anterior single pontic áreas using a metal-free restorative. **Compend. Contin. Educ. Dent.**, v.20, n.2, p.109-120,1999.

NASCIMENTO R.M, Metalização mecânica de Al₂O₃ para brasagem metalcerâmica, **Tese** (Doutorado) , Universidade Federal Santa Catarina-UFCS, 2001.

NISHIOKA, R. S.; CARVALHO, R. L.; ALMEIDA, E. E. S. Prótese Adesiva sem metal com o Sistema IPS Empress II. **Rev. APCD**, v. 56, n.4, jul/ago, 2000.

NITSCHKE, M., MEICHSNER, J., "Low-pressure plasma polymer modification from the FTIR point of view", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 381–390, 1997.

NICOLAIEWSKY, E.M.A. Escoamento de Líquido e Geração de Área Superficial em Recheios Estruturados, **Tese** (Doutorado). 1999 -Escola de Química/UFRJ.

NONO, M.C.A. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema CeO₂-ZrO₂ (Ce- TZP). **Tese** (Doutorado). São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Paulo, 1990.

NOORT, R. V. **Introdução aos materiais dentários**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda., 2004, 292p.

OH, S. C.; DONG, J. K.; LUTHY, H.; SCHARER, P. Strength and microstructure of IPS empress 2 glass-ceramic after different treatments. **Int J Prosthodont**, v.13, n.6, p.468-472, 2000.

OH, W.; GOTZEN, N.; ANUSAVICE, K. J. Influence of connector desing on fracture probability of ceramic fixed-partial dentures. **J. Dent. Res.**, v.81, n.9, p.623-627, 2002.

OHASHI, M.; IWASE, M.; NAGUMO, M. Elevated production of salivary nitric oxide in oral mucasal diseases. **J Oral Pathol.**, v.7, n.4, p.652-658, 2001.

ORAWAN, E. Energy criteria of fracture. **Weld J Res Suppl**.v. 20, p.157, 1955.

ORAWAN, E. Fracture and strength of solids. **Rep Prog Phys**, v. 12, p.185, 1949.

ORAWAN, E. The fatigue of glass under stress. **Nature**, v.154, p.341-343, 1944.

PAGANI, C.; MIRANDA, C. B.; BOTTINO, M. C. Relative fracture toughness of different dental ceramics. **J Appel Oral Sci**, v.11, n.1, p.69-75, 2003.

PARREIRA, G. G.; SANTOS, L. M. **Cerâmicas Odontológicas** - conceitos e técnicas. São Paulo: Santos, 2005.

PAUL, S. J.; PIETROBON, N.; SCHARER, P. The new In-Ceram Spinell- a case report. **Int J. Periodontics Restorative Dent**, Chicago, v.15, n.6, p.521-527, 1995.

PAULILLO, L. A. M. S.; SERRA, M. C.; FRANCISCHONE, C. E. Cerâmica em dentes posteriores. **ROBRAC** v. 6, p.37-39, 1997.

PENA, E. P. Caracterização dos parâmetros intrínsecos de porosidade e de superfície específica de pellet feed de minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero empregando o método de absorção de nitrogênio. 78 p, 2002. **Dissertação** (Mestrado), Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

PIDDOCK, V., QUALTROUGH, A. J. E. "Dental Ceramics- an update". **Journal of Dentistry**. v.18, n.5, p.227-235, 1990.

PROBSTER, L. Four year clinical study of glass-infiltrated, sintered alumina crowms. **J Oral Rehabil**. v.23, n.3, p.147-151, 1996.

QUIMONES, E.E.; VERMILYEA, S.G.; GRISWOLD, W. H. Apparent bond strength of nonnoble alloy-porcelain combinations. **J Prosthet Dent**, v.54, n.3, p.359- 361, 1985.

RAIGRODSKI, A. J. Contemporary materials and technologies for allceramic fixed partial dentures: A review of the literature. **J Prosthet Dent**, v.92, n.6, p.557-562, 2004.

RAIGRODSKI, A. J.; CHICHE, G. J. The safety and efficacy of anterior ceramic fixed partial dentures: A review of the literature. **J Prosthetic Dentistry**, v.86, n.5, p. 520-525, 2001.

RANIERI, M.G.A.;MOTA, R.P.; HONDA,R.Y.; LUCENA,E.F.; CAMPOS,E. Influência da polimerização a plasma de hidrocarbonetos em alumina. **Rev. Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.27, n.2, p.107-112, 2008.

RANDALL, M. **Fundamentals of Sintering, Engineering Science and Mechanics Department**, Ceramic Monographs, Verlag Schmid, Alemanha, p. 260-269, 1991.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Introduction to Materials in Medicine**, Academic Press; New York, 1996.

REIS, A.; LOGUERCIO, D. A. **Materiais Dentários Diretos – dos fundamentos à aplicação clínica**. São Paulo: Santos, p. 423, 2009.

REIS, D. S.; SOUZA, M. A.; MINEO, J. R.; ESPINDOLA, F. S. Myosin V and iNOS expression is enhanced in J774 murine macrophages treated with IFN- γ . **Braz. J. of Med. Biol. Res.**, v.34, p. 221-226, 2001.

RHEE, Y. W.; KIM, H. W.; YAN, D.; LAWN, B. R. Brittle fracture versus quasi plasticity in ceramics: a simple predictive index. **J Am Ceram Soc.**, v. 84, p.561-565, 2001.

RIBEIRO, J. B.; ALVES, D. B. R; LOPES, T. L.; OSAGAWARA, T. Análise de imagens bidimensionais em seção de fratura de amostras In-Ceram®Spinell: Ceramografia Quantitativa. **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, 2008.

RICARD, A. **Reactive Plasmas**. 1st ed. Paris, França, Société Française Du Vide, 180p., 1996.

RIZKALLA, A. S.; JONES, D. W. "Mechanical Properties of Commercial High Strength Ceramic Core Materials". **Dental Materials**, v.20, n.3, p.207-212, 2004.

ROCHA, S. S.; ANDRADE, S. G.; SEGALLA, J. C. M. Sistema In-Ceram de infra-estruturas totalmente cerâmicas. **Rev Fac Odontol Lins**, Piracicaba, v.16, n.1, p.7-12, 2004.

ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B.; IKEDA, T. I.; CRUZ, A. S. Teste *in vitro* de Citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias. **Materials Research**, v.6, n.3, p.317-320, 2003.

ROMANO, R. **A arte do sorriso**. São Paulo: Quintessence, 2006, p. 446.

ROMÃO JUNIOR., W.; MIRANDA JR., W. G.; CESAR, P. F.; BRAGA, R. R. Correlation between microleakage and cement thickness in three Class II inlay ceramic systems. **Oper Dent**, v.29, n.2, p.212-218, 2004.

ROMÃO, W. J.; MALLMANN, A. **Atualização em prótese dentária**. São Paulo. Maio, 2003.

ROSEMBLUM, M. A.; SCHULMAN, A. A review of all-ceramic restorations. **J Am Dent Assoc.**, v.128, p.297-307, 1997.

ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. **Handbook of plasma processing technology - fundamentals, etching, deposition and surface interactions**. New Jersey, Noyes, p.523, 1989.

SADOWSKY, S. J. An Overview of treatment considerations for esthetic restorations: A review of the literature. **J Prosthetic Dentistry**, v. 96, n.6, p.433-442, 2006.

SANTOS, R.C.C.; SOUZA, A.F.; HABIBE, L.D.; MAEDA, M.J.R.; BARBOZA, C.N. E. Mechanical properties of Y-TPZ ceramics obtained by liquid phase sintering using bioglass as additive. **Materials Science and Engineering**, v.478, p. 257–263, 2008.

SANTOS, M.H.; VALERIO, P.; GOES, A.M.; LEITE, M.F.; HENEINE, L.G.D.; MANSUR, H.S. Biocompatibility evaluation of hydroxyapatite/collagen nanocomposites doped with Zn²⁺. **Biomedical Materials**, v. 2, p. 135-141, 2007.

SANTOS, D.C.R.; MOTA, R.P.; CRUZ, N.C.; SCHRENEIR, V.H.; RANGEL, E.C. Modification of plasma polymer film by ion implantation. **Materials Research**, v.7, n.3, p.493, 2004.

SANTOS, E. M. B. Daguano, J.K.M.F.; RIBEIRO, S. citotoxicidade da zirconia estabilizada com ítria obtida via géis de amido de milho. **51º Congresso Brasileiro de Cerâmicas**, 2007.

SARKAR, D.; MOHAPATRA, D.; RAY, S.; BHATTACHARYYA, S.; ADAK, S.; MITRA, N. Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO₂ doped Al₂O₃ nanopowder. **Ceramics International**, 2006. Disponível em <www.sciencedirect.com> Acesso em 01 de junho de 2009.

SCHAAF, P. Laser nitriding of metals. **Program Materials Science**, v. 47, n.1, 2002.

SCOTTI, R.; CATAPANO, S; D'ELIA, A. A. clinical evaluation of In-Ceram crowns. **Int J Prosthodont**.v. 8, n.4, p.32, 1995.

SEGHI, R. R.; DENRY, I. L.; ROSENSTIEL, S.F. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **J Prosthet Dent**. v.74, n.2, p.145-150, 1995.

SEGHI, R. R.; SORENSEN, J. A. Relative flexural strength of six new ceramic materials. **Int J. Prosthodont**. v.8, p.239-246, 1995.

SELLI, E. et al. Characterisation of poly (ethylene terephthalate) and cotton fibres after cold SF₆ plasma treatment. **J Mater Chem.**, Milano, Italy, 2001.

SILVA, A. G. P. da; ALVES JUNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v.44, p.225-232, 1998.

SILVA, A. G. P. da; ALVES JUNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de SUS aplicação. **Cerâmica**, v.44, p.171- 176, 1998.

SOUZA R.C.; DOS SANTOS, C.; BARBOZA, M.J.R.C.; BAPTISTA, C.A.R.P.; STRECKERB,K. ELIAS, C.N., Performance of 3Y-TZP Bioceramics under Cyclic Fatigue Loading. **Materials Research**, vol.11, n. 1, p.00-1, 2008.

SJOGREN, G.; LANTTO, R.; GRANBERG, A.; SUNDSTROM, B.; TILLBERG, A. Clinical examination of leucite-reinforced glass-ceramic crowns (Empress) in general practice: a retrospective study. **Int J Prosthodont**, v.12, n.2, p.122-128, 1999.

SMITH, T. B.; KELLY, J. R. TESKE, J. A. Fracture behavior of In-Ceram and PFM crowns. **J Dent Res**. v.71, n.32, 1992.

SORENSEN, J. A. et al. A clinical investigation on three-unit fixed partial dentures fabricated with a lathum disilicate glass-ceramic. **Pract Periodont A esthet Dent II**, v.11, p.95-106, 1998.

SORENSEN, J. A. et al., Inceram fixed partial dentures: three-year clinical Trial results. **CDA Journal**, v.26, n.3, p.207-214, 1998.

SOUZA, C. F. Resistência à fratura de subestruturas para próteses parciais fixas posteriores de zircônia densa sob testes de fadiga cíclica. 2007.64p. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

SCHMALZ, G.; ARENHOLT-BINDSLEW, D. Biocompatibility of Dental Materials. **Spring- Verlag Berlin Heidelberg**, 2009, 379p.

SUÁREZ, M. J.; LOZANO, J. F.; PAZ SALIDO, M. P.; MARTINEZ, F. Three-year clinical evaluation of Inceram zircônia posterior FPDs. **Int J Prosthodontic**, v. 17, n.1, p. 35-38, 2004.

STEVENS, R. Zirconia: Second phase particle transformation toughening of ceramics. **British Ceramics**., v. 80, n.4, p.81-85, 1981.

TEIXEIRA, R.P. Influência da adição de alumina nas propriedades de compósitos de matriz polimérica para restaurações provisórias dentais. 2008, 93f., **Dissertação** (Mestrado) Instituto Militar de Engenharia.

TINSCHERT, J. ZWES, D., MARX, R., ANUSAVICE, K. J. Structural reliability of alumina-feldsper-leucite-mica-and zircônia based ceramics, **J Dent**, v.28, n.7, p.529- 535, 2000.

TOMANDL, G.; RÖDEZ, J. **Sintering of Ceramics**, Ceramic Monograh 3.5, Handbook of Ceramics, p. 1-9, Schmid Verlag, 1984.

TONIOLO, J. C. Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução (**Tese de Doutorado**) 2009. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

THOMPSON, G. A. Influence of relative layer height and testing method on the failure modes and origin in a bilayered dental ceramic composite. **Dent Mater**, v.16, p.235-243, 2000.

TOUATI, B.; MIARA, P.; NATHANSON, D. **Odontologia Estética e Restaurações Cerâmicas**. São Paulo: Santos, 2000, p.25-38.

TRAITEL, M. Desenvolvimento de cerâmicos à base de alumina infiltrada com vidro para próteses fixas odontológicas. 2006. 82p. **Dissertação** (Mestrado em Ciências dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

UCHIDA, M.; KIM, M.H.; KOKUBO, T.; NAWA, M.; ASANO, T.; TANAKA, K.; NAKAMURA, T. Apatite-forming ability of a zircônia/alumina nano-composite induced by chemical treatment. **Materials Research**, p.277-282, 2002.

UPADHYA, K. Na Innovate technique for plasma processing of ceramics and composite materials **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, p. 1691-1694, 1988.

VALENTE, C. O. Ativação de feltro de PAN em plasma de oxigênio. 2001. **Dissertação (Mestrado)** – ITA, São José dos Campos, São Paulo, SP.

WAGNER, W. C.; CHU, T. M. Biaxial, flexural, strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics, **J. Prosthet. Dent.**, v.76, n.2, p.140-144, 1996.

WATAHA, J.C. Principles of biocompatibility fo dental practioners. **J. Prosthet Dent Mater.**, v. 86, n.2, 203-209, 2001.

WASSERMANN, A.; KAISER, M.; STRUB, J.R. Clinical long-term results of Vita Inceram classic crowns and fixed partial dentures: A systematic literature review. **Int J Prosthodont**, v.10, n.4, p.355-363, 2006.

WEINBERG, J. B.; MISUKONIS, M. A.; SHAMI, P. J.; MASON, D. L.; SAUIS, W. A.; DITTMAN, E.R.; WOOD, G.K.; SMITH, B. McDONALD, K.E.; BACHUS, A.F. HANEY, and GRANGER, D.L. Human mononuclear phagocyte inducible nitric oxide synthase (iNOS): Analysis of iNOS mRNA, iNOS protein biopterin, and nitric oxide production by blood monocytes and peritoneal macrophages. **Blood**, v.86, n.3, p.1184-1195, 1995.

WENZEL, R. N. **Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water**, Ind. Eng. Chemistry, v. 28,n.8, p.988, 1936.

WIEDERHORN, S. M.; DRETZKE, A.; RODEL J. Near the static fatigue limit in glass. **Int J fract**, v.121, p.1-7, 2003.

WILDGNOOSE, G. D.; JOHNSON, A.; WINSTANLEY, R. B. Glass/ceramic/refractory techniques, their development and introduction into dentistry: A historical review. **J Prosthetic Dentistry**, v.91, n.2, p.136-143, 2004.

WILSON, A.P. Cytotoxicity and viability assays. In JRW Masters, **Animals Cell Culture**, 3rd ed, Oxford University, Oxford, p. 175-219, 2000.

XIA, B.; DUAN,L.; XIE,Y. ZrO₂ Nanopowders Prepared by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis, **J Mat Science**,v.83, n.5, p.1077-1080, 2000.

XIAO-PING, L., JIE-MO, T., YUNG-LONG, Z., LING, W. Strength and fracture toughness of MgO-modified glass infiltrated alumina for CAD/CAM. **Dental Materials**, v.18, p.216-220, 2002.

YAO, D.; VLESSIDIS, A.G.; EVMIRIDIS, N. P. Determination of nitric oxide in biological samples. **Microchim Acta**, v.147, p.1-20, 2004.

YEO, I.; YANG, J.; LEE, J. In vitro marginal fit of three all ceramic crow systems. **J Prosthet Dent**, v.90, n.5, p.459-464, 2003.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R.; DE CAMARGO, A. C.; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de uma elevada pureza. **Cerâmica**, v.51, p.239-252, 2005.

ZHANG, Y.; GRIGGIS, J. A.; BENHAM, A. W. Influence of powder/liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelains. **J. Prosthet Dent**, n.91, p.128-135, 2004.