

MARCELO MENDES PINTO

**INFLUÊNCIA DO PH DE ARMAZENAMENTO NO CRESCIMENTO
SUBCRÍTICO DE TRINCAS DE PORCELANAS ODONTOLÓGICAS
COM DIFERENTES MICROESTRUTURAS**

São Paulo
2006

Marcelo Mendes Pinto

**Influência do pH de armazenamento no crescimento subcrítico de trincas
de porcelanas odontológicas com diferentes microestruturas**

Dissertação apresentada a Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Mestre, pelo programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar

São Paulo
2006

Catálogo-na-Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Pinto, Marcelo Mendes

Influência do pH de armazenamento no crescimento subcrítico de trincas de porcelanas odontológicas com diferentes microestruturas / Marcelo Mendes Pinto; orientador Paulo Francisco Cesar. -- São Paulo, 2006.

79p. : fig., tab., graf., 30 cm.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Materiais Dentários) -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

1. Porcelana dentária 2. Resistência dos materiais 3. Sistemas cerâmicos

CDD 617.695

BLACK D15

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE E COMUNICADO AO AUTOR A REFERÊNCIA DA CITAÇÃO.

São Paulo, ____/____/____

Assinatura:

E-mail:marcelomp@usp.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Pinto MM. Influência do pH de armazenamento no crescimento subcrítico de trincas de porcelanas odontológicas com diferentes microestruturas [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de São Paulo; 2006.

Data da Defesa: ___/___/___

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico este trabalho à minha família e em especial minha esposa Adriana, pelo amor, carinho e paciência que teve durante esses anos.

Em memória do meu pai (o caráter) e meu avô (a humildade).

AGRADECIMENTOS

A todos que aqueles que deram um pouco do seu tempo para tornar esse trabalho possível muito obrigado:

Ao Prof. Dr. **Paulo Francisco Cesar** por sua excelente orientação, agradável convívio e por depositar total confiança em mim nesses anos.

Ao Prof. Dr. **Humberto Nayouki Yoshimura** pela confiança em abrir as portas do laboratório de tecnologia cerâmica do IPT; pelo suporte na dissertação e pelo exemplo de força de vontade.

Aos meus amigos de laboratório: **André, Ana, Nelson, Eiji e Rodrigo**. Valeu pela ajuda.

À Profa. Dra. **Rosa Miranda Grande** por ter acreditado em mim abrindo às portas do Departamento de Materiais Dentários da FOU SP em 2004 e me dando a oportunidade de aprender.

Aos Professores do Departamento de Materiais Dentários da FOU SP simplesmente por serem os meus grandes mestres:

Prof. Dr. **Roberto Ruggiero Braga**

Prof. Dr. **Paulo Eduardo Capel Cardoso**

Prof. Dr. **Leonardo Elloy Rodrigues Filho**

Prof. Dr. **Rafael Yaguer Ballester**

Prof. Dr. **Walter Gomes Miranda Júnior**

Prof. Dr. **Fernando Neves Nogueira**

Prof. Dr. **Igor Studart**

Profa. Dra. **Josete Barbosa Cruz Meira**

Prof. Dr. **Carlos Eduardo Francci**

Ao Prof. Dr. **Antonio Muench**, a pessoa mais carismática e agradável do mundo.

Ao meu grande amigo **José Roberto de Oliveira Bauer** “ o Zero” por partilhar sua amizade todos esses dias, mesmo às vezes em que o desespero aparecia, valeu irmão!.

À aluna de doutorado **Carla Castiglia Gonzaga** por todo o apoio e auxílio no desenvolvimento do trabalho. Obrigado pelas conversas.

Aos alunos de iniciação científica da FOU SP: **Carlos, Andréia, Maico, Luciana.**

Aos funcionários do Departamento de Materiais Dentários, **Antônio Carlos, Rosinha, Silvio, Paulinho e Mirtes.**

Ao **Douglas** do Laboratório de Bioquímica por ter feito as soluções que utilizei na dissertação.

À bibliotecária **Ágda** da SDO/FOUSP pelas correções e tabulações da dissertação.

À Profa. Dra. **Sandra Kalil Bussadori** que me acompanha desde o engatinhar quando da minha graduação, grande fonte de inspiração e motivação. Obrigado pelo querer bem de todos esses anos.

Ao Prof. Dr. **Milton Massuda** pelas oportunidades e por ter sempre acreditado em mim.

A todos os amigos, alunos e colegas de Pós-Graduação, pela excelente convivência nesses tempos.

A Sra. **Tomoe Oide Tsubaki** da Divisão de Química do IPT por ter realizado a análise química dos materiais da dissertação.

A Sra. **Joelice Leal de A. Manholetti** do LTC/IPT por ter realizado a análise de Difração de Rx.

A **Kelly Cristina Coelho** do LTC/IPT por ter realizado as interpretações da análise de Difração de Rx.

Ao Prof. Dr. **Victor Styopkin** da Ucrânia que doou 1 quilo da porcelana Ultropaline para os meus experimentos.

À minha família por serem meu porto seguro. Obrigado pelo apoio, incentivo e por acreditarem no meu potencial: **Adriana, Nilda, Ale, Paula, Adri, Alexandre, Gugu, Ana, Marli, Sálvio** e os pequenos **Lucas e Artur**. Amo vocês!

Pinto MM. Influência do pH de armazenamento no crescimento subcrítico de trincas de porcelanas odontológicas com diferentes microestruturas [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de São Paulo; 2006.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi determinar o efeito do pH de armazenamento (pH 3,5; 7,0 e 10,0) nos parâmetros de crescimento subcrítico (n e σ_{f0}) de duas porcelanas odontológicas com diferentes microestruturas (com e sem leucita). A hipótese testada foi a de que o pH do meio afeta os parâmetros de crescimento subcrítico dos dois materiais. Duas porcelanas feldspáticas foram avaliadas: 1) Ultropoline Dentina (UD), JenDental/Ucrânia; 2) Veneer Material 7 (VM7), Vita/Alemanha. A porcelana UD é composta de matriz vítrea com dispersão de partículas de segunda fase de leucita, enquanto a porcelana VM7 apresenta exclusivamente fase vítrea. Espécimes em forma de disco com características específicas (diâmetro e espessura) foram sinterizados com os dois materiais seguindo o ciclo proposto pelos fabricantes. Os espécimes foram armazenados em diferentes soluções com pH específico (3,5; 7,0 e 10,0) por 10 dias antes de serem testados. Os parâmetros de fadiga foram obtidos pelo método de fadiga dinâmica utilizando o ensaio de resistência à flexão biaxial (“piston on three balls”) com cinco taxas constantes de carregamento (0,01; 0,1; 1; 10 e 100 MPa/s). A tenacidade à fratura e a dureza foram avaliadas pelo método da fratura por indentação (IF). A microestrutura dos materiais foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e análise química por fluorescência de raios X. O efeito do pH no coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (n) foi diferente para os dois materiais estudados. Os resultados mostraram que, para a porcelana vítrea (VM7), o valor de n não variou significativamente em função do pH. Para a porcelana com leucita (UD), houve

uma diminuição do valor de n quando a armazenagem foi feita em pH 3,5. O efeito do pH no parâmetro escalar (σ_{f0}) também foi diferente para os dois materiais. Para a porcelana VM7, tanto o pH ácido como o básico resultaram em menores valores de resistência em relação ao pH neutro. Para a porcelana UD, somente a armazenagem em pH básico resultou em queda do valor de σ_{f0} . Os valores de dureza dos dois materiais diminuíram conforme o pH foi aumentado, porém, somente a diferença entre o grupo armazenado a seco e o grupo armazenado em pH 10 foi estatisticamente significativa para as duas porcelanas. Com relação à tenacidade, o pH não influenciou significativamente nas médias obtidas para os dois materiais. Com base nos resultados foi possível concluir que o efeito pH do meio de armazenamento no crescimento subcrítico de porcelanas odontológicas varia de acordo com a microestrutura do material.

Palavras chave: Porcelana Dentária; Resistência à flexão; Potencial hidrogeniônico; Saliva; Fadiga dinâmica

Pinto MM. Influência do pH de armazenamento no crescimento subcrítico de trincas de porcelanas odontológicas com diferentes microestruturas [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de São Paulo; 2006.

ABSTRACT

The objective of the study was to determine the effect of the pH of the storage medium (pH 3,5; 7,0 e 10,0) on the fatigue parameters (n and σ_{f0}) of two dental porcelains with different microstructures (with and without leucite). The hypothesis tested was that the pH affects the fatigue parameters of both materials. The dental porcelains tested were: 1) Ultropaline Dentin (UD), JenDental/Ukraine; 2) Veneer Material 7 (VM7), Vita/Germany. UD contains leucite and VM7 is only vitreous. Disc specimens were produced with both materials following manufacturers' firing cycles. The specimens were stored in water solutions with different pHs (3,5; 7,0 e 10,0) for 10 days and after that the fatigue parameters were obtained by means of the dynamic fatigue test. Hardness and fracture toughness were determined by means of the indentation fracture technique. Microstructural analysis of the materials was also carried out. The effect of the pH in the fatigue parameters was different for the two materials tested. The results showed that, for VM7, the n value did not vary as a function of the pH. For porcelain UD, the n value was lower when the specimens were stored in pH 3,5. The parameter σ_{f0} was also affected by the pH. For both materials, the storage in basic pH resulted in a decrease in the σ_{f0} value. The hardness of both materials decreased with the increase in the pH of the storage media, and fracture toughness was not affected by the pH. Based on the results, it was

possible to conclude that the effect of the pH (of the storage media) on the fatigue parameters of the dental porcelains studied varied according to the porcelain's microstructure.

Key word: Dental porcelain; Flexural strength; Hydrogen potential; Saliva; Dynamic fatigue.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Gráfico esquemático de velocidade da trinca, v , em função do fator de intensidade de tensão, K_I , mostrando três regiões de crescimento subcrítico de trincas (GREEN, 1998).....18
- Figura 2.2 - Esquema de uma indentação Vickers, mostrando as trincas produzidas a partir dos vértices. $2a$ representa o tamanho da indentação Vickers e $2c$ o tamanho da uma das trincas radiais.....23
- Figura 4.1 – A e B: Matriz de WC utilizada para confecção do corpo verde; C: Pasta de porcelana sendo aplicada na cavidade do molde com vibração.....32
- Figura 4.2 – A: Forno para porcelanas Keramat I; B: Corpo verde posicionado sobre o refratário; C: Espécime após sinterização.....32
- Figura 4.3 – A (seta vazia) aparelho emissor-receptor de pulso ultrassônico (*pulser-receiver* 5900 PR, Panametrics). A (seta cheia) osciloscópio (Tektronix). B Transdutor longitudinal; C: Transdutor transversal.....34
- Figura 4.4 – A: (seta cheia) vista do pistão. A: (seta vazia) base com as três bolas. B: Dispositivo de flexão biaxial “piston on three balls”; C: vista do espécime posicionado no dispositivo.....38
- Figura 4.5 – A e B: vista do dispositivo de flexão e recipiente de vidro acoplado a máquina de ensaio universal MTS para avaliar a resistência.....39
- Figura 4.6 – Espécimes imersos em saliva artificial pH 3,5 mantidos em estufa a 37°C por 10 dias. Do lado esquerdo espécimes da porcelana VM7 e do lado direito espécimes da porcelana UD.....40
- Figura 5.1 - Porcentagem do crescimento das trincas da porcelana UD quando comparada às médias iniciais e finais em cada condição experimental apresentada na Tabela 4.2.....45
- Figura 5.2 – Médias de resistência à flexão biaxial da porcelana UD em função da condição ambiente em que foi realizado o ensaio.....46
- Figura 5.3 - Valores de resistência da porcelana UD para cada condição experimental vista na Tabela 4.2.....47
- Figura 5.4 - Correlação entre os valores médios de resistência flexural (MPa) e a taxa de carregamento (MPa/s⁻¹) para espécimes das porcelanas UD e VM7 armazenados na condição S10 da Tabela 4.2 (pH 10,0).....50
- Figura 5.5 - Correlação entre os valores médios de resistência flexural (MPa) e a taxa

de carregamento (MPa/s^{-1}) para espécimes das porcelanas UD e VM7 armazenados na condição S7 da Tabela 4.2 (pH 7,0).....	51
Figura 5.6 - Correlação entre os valores médios de resistência flexural (MPa) e a taxa de carregamento (MPa/s^{-1}) para espécimes das porcelanas UD e VM7 armazenados na condição S3,5 da Tabela 4.2 (pH 3,5).....	51
Figura 5.7 – Curva de “tempo de vida” (“lifetime curve”) obtida para a porcelana VM7 em pH 7 (grupo S7 descrita na Tabela 4.2), através da correlação entre o Log do tempo até fratura (s) e o Log da tensão de fratura (MPa).....	53
Figura 5.8 – Correlação entre o Log do tempo até fratura (s) e o Log da tensão de fratura (MPa) para a porcelana UD em função das condições de armazenamento descritas na Tabela 4.2 (pHs 3,5; 7,0 e 10,0).....	53
Figura 5.9 – Correlação entre o Log do tempo para fratura (s) e o Log da tensão de fratura (MPa) para a porcelana VM7 em função das condições de armazenamento descritas na Tabela 4.2 (pHs 3,5; 7,0 e 10,0)	54
Figura 5.10 - Superfície de fratura de um espécime (porcelana UD) após ensaio de resistência à flexão do grupo SA (Figura 5.3) descrito na Tabela 4.2, ensaiado em saliva artificial pH=7 a 37°C. As fotos são idênticas, porém, em B foi delineado o defeito iniciador da fratura.....	55
Figura 5.11 - Superfície de fratura de um espécime da porcelana UD do grupo S7 (Tabela 4.2) armazenado e ensaiado em saliva com pH=7 a taxa de 1 MPa/s na fadiga dinâmica. As fotos são idênticas, porém, em B foi delineado o defeito iniciador da fratura.....	55
Figura 5.12 - Superfície de fratura de um espécime da porcelana VM7 do grupo S7 (Tabela 4.2) armazenado e ensaiado em saliva com pH=7 a taxa de 1 MPa/s na fadiga dinâmica. As fotos são idênticas, porém, em B foi delineado o defeito iniciador da fratura.....	55
Figura 5.13 – Micrografia mostrando a impressão de uma indentação Vickers realizada na superfície polida da porcelana UD. Setas indicam a formação das trincas radiais a partir dos vértices da indentação.....	57
Figura 5.14 – Valores médios de dureza Vickers em função das condições de armazenamento descritas na Tabela 4.2 para os materiais estudados (UD e VM7). Nota-se que o grupo SA foi inserido no eixo x (pH) para comparação entre os grupos e um desalinhamento das curvas (plots) foi utilizado para facilitar a visualização do desvio-padrão (considerar a mesma condição de armazenamento).....	58
Figura 5.15 – Valores médios de tenacidade à fratura em função das condições de armazenamento descritas na Tabela 4.2 para os materiais estudados (UD e VM7). Nota-se que o grupo SA foi inserido no eixo x (pH) para comparação entre os grupos e um desalinhamento das curvas (plots) foi utilizado para facilitar a visualização do desvio-padrão (considerar a	

mesma condição de armazenamento).....	58
Figura 5.16 – Difratomogramas dos pós de partida das porcelanas UD e VM7. A escala de intensidade só vale para a porcelana VM7. O difratograma da porcelana UD foi deslocado para cima para facilitar a visualização dos picos de difração.....	60
Figura 5.17 – A - Microestrutura da porcelana UD após condicionamento com HF 2% 15s. B-Delineamento dos cristais de leucita que foram submetidos ao analisador de imagens.....	61
Figura 5.18 - Distribuição da área (μm^2) dos cristais de leucita dispersos na fase vítrea do material Ultropoline Dentina (UD).....	62
Figura 5.19 - Distribuição do diâmetro (μm) dos cristais de leucita dispersos na fase vítrea do material Ultropoline Dentina (UD).....	62
Figura 5.20- Micrografia da superfície da porcelana Veneer Material 7 (VM7) atacada com HF 2% por 15 segundos.....	63
Figura 6.1 – Valores do parâmetro escalar (λ_{f0}) e da resistência prevista após 10 anos para a porcelana UD armazenada nas condições experimentais da Tabela 4.2 (S3,5; S7 e S10).....	68
Figura 6.2 – Valores do parâmetro escalar (λ_{f0}) e da resistência prevista até 10 anos para a porcelana VM7 armazenada nas condições experimentais da Tabela 4.2 (S3,5; S7 e S10).....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Ciclos de sinterização das porcelanas UD e VM7 de acordo com as orientações do fabricante.....	33
Tabela 4.2 – Descrição dos grupos experimentais.....	36
Tabela 4.3 – Composição das soluções de armazenamento.....	36
Tabela 5.1 - Médias dos tamanhos de trinca (μm) em função do tempo (h) para as condições experimentais (Tabela 4.2) estudadas na porcelana UD.....	45
Tabela 5.2 – Valores médios \pm desvio-padrão de tensão de fratura (MPa) em função da taxa de carregamento (MPa/s) e do pH do meio de armazenamento (3,5; 7,0 e 10,0 de acordo com a Tabela 4.2) para os dois materiais estudados.....	48
Tabela 5.3 - Parâmetros do ensaio de fadiga dinâmica para os materiais estudados nas condições de armazenamento da Tabela 4.2: n - coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico; s_{fo} – constante escalar.....	50
Tabela 5.4 – Valores médios de tenacidade à fratura (K_{Ic}) e dureza Vickers (HV) com os respectivos desvios-padrão para as porcelanas UD e VM7 em função das condições de armazenamento descritas na Tabela 4.2. Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa $p < 0,05$	57
Tabela 5.5 – Valores (média \pm desvio-padrão) do módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (?) e densidade (?) das porcelanas Ultropoline Dentina (UD) e Veneer Material 7 (VM7).....	59
Tabela 5.6 – Análise química semi-quantitativa (% em massa) por fluorescência de raios X das porcelanas Veneer Meterial 7 (VM7) e Ultropoline Dentina (UD).....	64

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	P.
REVISÃO DE LITERATURA.....	15
PROPOSIÇÃO.....	18
MATERIAL E MÉTODO.....	30
RESULTADOS.....	31
DISCUSSÃO.....	44
CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS.....	72
	74

1 INTRODUÇÃO

Restaurações totalmente cerâmicas proporcionam um excelente resultado quanto à reabilitação estética porque apresentam algumas vantagens em relação a outros materiais como alta estabilidade de cor, alta resistência ao manchamento e alta capacidade de se assemelhar às estruturas dentais (BRAGA; BALLESTER; DARONCH, 2000; PEUMANS et al., 2004). Entretanto, essas restaurações apresentam como desvantagens a alta susceptibilidade à fratura, risco de descolamento e microinfiltração (BURKE; WATTS, 1994). Com relação à fratura, alguns estudos clínicos com porcelanas feldspáticas apresentam taxas de insucesso variando de zero a 40% após 4 a 5 anos para coroas, próteses fixas e facetas laminadas (VAN DIJKEN; ÖRMIN; OLOFSSON, 1999).

A fratura da cerâmica ocorre quando o fator de intensidade de tensão, K_I , atinge um valor crítico, K_{Ic} , definido por uma combinação de tensão aplicada, σ , e tamanho do defeito, a , presente no material, em uma certa configuração de carregamento e geometria da trinca, fator Y , segundo (BARSOUM, 1997):

$$K_I = \sigma Y \sqrt{a}$$

Equação 1.1

Os materiais cerâmicos podem apresentar, principalmente em meio úmido (como o ambiente bucal), o crescimento lento e estável de defeitos (trincas) quando submetidos a níveis de tensão abaixo do valor crítico, o que resulta na diminuição da sua resistência em função do tempo de uso (BARSOUM, 1997; MYERS et al., 1994a). Este fenômeno é conhecido como crescimento de trinca subcrítico ou lento (slow crack growth, SCG) e ocorre

por uma interação química entre a cerâmica e o ambiente, geralmente na presença de umidade e tensões (ALI, 1993; ANUSAVICE; LEE, 1989). Ao se aproximar de uma ponta de trinca sob tensão, a molécula de água reage quimicamente com as moléculas ali presentes formando um hidróxido a partir da quebra das ligações dos óxidos metálicos do material cerâmico. Desta forma, o defeito irá crescer lentamente até atingir o tamanho crítico para a fratura (sob uma determinada tensão), levando à falha de forma catastrófica (RITTER, 1995).

O ambiente bucal possui vários fatores que podem influenciar o crescimento subcrítico em materiais cerâmicos, como: a) água presente na saliva; b) água proveniente do agente cimentante e dos túbulos dentinários; c) tensões geradas pela mastigação; d) tensões associadas aos diferentes coeficientes de expansão térmica dos componentes da restauração; e) variações de temperatura e f) variações do pH da saliva (MORENA; LOCKWOOD; FAIRHURST, 1986).

Com relação ao pH, Wiederhorn e Johnson (1973) demonstraram que há uma correlação positiva entre o pH do ambiente e a taxa de crescimento de defeitos em vidros. Esses autores observaram que a taxa de crescimento dos defeitos é menor conforme o pH do meio de armazenamento diminui. Uma maior taxa de crescimento dos defeitos em pH básico pode ser explicada pelas interações químicas entre íons do ambiente e o material cerâmico na ponta da trinca. Além disso, já foi demonstrado que soluções alcalinas contendo NaOH promovem a dissolução da superfície de vidros de óxido de sílica, causando o crescimento de defeitos superficiais e diminuindo a resistência do material cerâmico (TOMOZAWA; OKA; WAHL, 1981).

Os trabalhos citados acima avaliaram o efeito do pH no crescimento de defeitos em cerâmicas utilizando soluções com pH constante. Entretanto, na cavidade bucal, as restaurações cerâmicas encontram-se imersas em uma solução (saliva) cujo pH passa por alterações periódicas (FEATHERSTONE, 1996; ITTHAGARUN; WEI; WEFEL, 1999; TEN

CATE; DUIJISTERS, 1982). O pH normal da saliva (saliva tamponada) varia de 6,8 a 7,2 (THYLSTRUP; FEJERSKOV, 2001). Porém quando o indivíduo ingere carboidratos, ocorre formação de ácidos pelo biofilme bacteriano, reduzindo assim o pH salivar para valores abaixo de 4,5. Como resposta à queda do pH, o organismo aumenta o fluxo salivar, disponibilizando íons bicarbonato responsáveis pela elevação do pH até atingir o nível de normalidade. O pH da cavidade bucal também pode ser alterado por causa das características do alimento ingerido. Assim, produtos ácidos (suco de limão) ou básicos (pastilhas à base de magnésia) causam uma alteração imediata do pH do meio.

Considerando-se que o efeito do pH nas propriedades mecânicas das porcelanas odontológicas ainda não foi determinado, o objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito do pH do ambiente de armazenamento nos parâmetros de crescimento subcrítico de defeitos de porcelanas odontológicas com diferentes microestruturas. A hipótese a ser testada é a de que o pH do meio afeta os parâmetros de fadiga desses materiais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Crescimento subcrítico de trincas

O fenômeno de propagação lenta (estável) de trincas ocorre em muitas cerâmicas e é acentuada nas cerâmicas contendo sílica (SiO_2) e na presença de uma alta pressão parcial de vapor de água (WIEDERHORN, 1974). Para um dado material, temperatura e umidade relativa, o parâmetro controlador é o fator de intensidade de tensão, K_I (WACHTMAN, 1996). A Figura 2.1 mostra um gráfico típico de velocidade de propagação da trinca, v , plotada em função de K_I observado em materiais cerâmicos, onde são apresentadas três regiões distintas de comportamento de crescimento subcrítico de trincas (SCG) (GREEN, 1998).

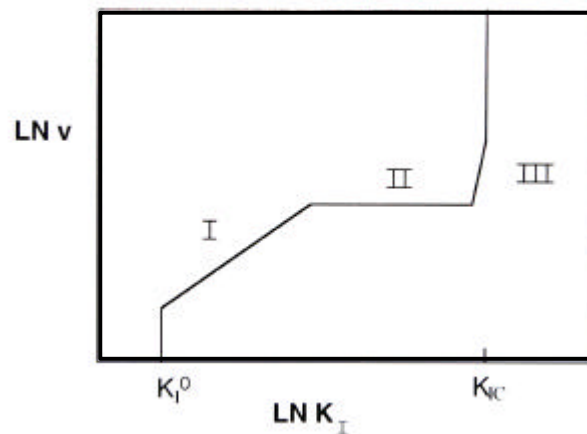


Figura 2.1 - Gráfico esquemático de velocidade da trinca, v , em função do fator de intensidade de tensão, K_I , mostrando três regiões de crescimento subcrítico de trincas (GREEN, 1998)

Em baixos valores de K_I , geralmente há um valor limiar de fator de intensidade de tensão, K_I^0 , abaixo do qual o crescimento da trinca não ocorre (Figura 2.1). Acima deste valor, há uma região onde ocorre rápido aumento de v com o aumento de K_I , denominada

Região I. Nesta região, o crescimento da trinca é controlado pela taxa de reação química intensificada pela tensão entre a água e a cerâmica, e depende da concentração da espécie reativa do ambiente, que favorece o crescimento da trinca (por ex., umidade relativa e pH), da temperatura do meio e da magnitude de K_I . Na faixa de maiores valores de K_I , há uma região de platô (Região II), na qual a velocidade da trinca ainda é dependente da pressão parcial de água, mas independente de K_I . Na Região II, a velocidade de crescimento da trinca também é controlada pela reação química intensificada pela tensão entre a água e a cerâmica, mas a velocidade de crescimento é determinada pela taxa de transporte da espécie reativa para a ponta da trinca, i.e., pela dificuldade da espécie reativa em acompanhar o movimento da ponta da trinca. Na região final (Região III), em altos valores de K_I próximos de K_{Ic} (fator de intensidade de tensão crítico ou tenacidade à fratura), a propagação da trinca torna-se independente da água do ambiente e o comportamento de crescimento da trinca geralmente está associado com a ativação térmica da ruptura das ligações químicas do material, e a velocidade de crescimento da trinca a um dado valor de K_I depende da temperatura do meio e da composição da cerâmica (GREEN, 1998; WACHTMAN, 1996; WIEDERHORN, 1967; WIEDERHORN, 1974; WIEDERHORN; JOHNSON, 1973).

Para a aplicação dos materiais cerâmicos, a ênfase tem sido dada no valor limiar, K_I^0 , e no comportamento da Região I, pois os componentes geralmente passam a maior parte de seu “tempo de vida” (*lifetime*) nestas regiões (GREEN, 1998). Na Região I, a velocidade da trinca, v , aumenta exponencialmente com o valor de K_I (WACHTMAN, 1996; WIEDERHORN, 1974):

$$v = A \exp(B K_I)$$

Equação 2.1

onde, A e n são constantes que dependem da reatividade do meio (umidade, temperatura e pH) (WIEDERHORN, 1967, 1972, 1974; WIEDERHORN et al., 1974). Entretanto, na análise de fadiga de materiais cerâmicos, costuma-se aplicar uma lei de potência empírica da velocidade da trinca, v , para descrever o comportamento de crescimento subcrítico de trincas (SCG) na Região I (GREEN, 1998):

$$v = v_0 \left(\frac{K_I}{K_{Ic}} \right)^n \quad \text{Equação 2.2}$$

onde, v_0 e n são os parâmetros do SCG, que indicam a susceptibilidade do material a este fenômeno. A compreensão dos mecanismos envolvidos no fenômeno de crescimento subcrítico de trincas de cerâmicas odontológicas é fundamental para o desenvolvimento de restaurações de cerâmicas com maior durabilidade.

Nos métodos diretos, a velocidade da trinca é determinada a partir da medição da extensão da trinca em um intervalo de tempo sob diferentes valores de K_I , sendo as principais técnicas o ensaio de *double cantilever beam* e o ensaio de torção dupla (*double torsion*) (WATCHMAN, 1974; WIEDERHORN, 1974). Estes métodos apresentam vantagem quanto à determinação de v em larga escala de K_I , mas apresentam desvantagens de utilizar espécimes com grandes dimensões e de analisar trincas grandes (macros), artificialmente introduzidas (WIEDERHORN; FULLER JR, 1985). Nos métodos indiretos, os parâmetros de SCG são determinados a partir da medição da resistência, sendo as técnicas usuais o ensaio de fadiga dinâmica, no qual a resistência do material é determinada em diferentes taxas de tensão, e o ensaio de fadiga estática, no qual o tempo para a fratura do material é medido em diferentes

níveis de solitação (GREEN, 1998; WACHTMAN, 1996; WIEDERHORN, 1974). A correlação log-log dessas variáveis possibilita determinar os parâmetros de *SCG*. No método da fadiga dinâmica a equação que correlaciona a resistência à fratura, σ_f , com a taxa de tensão constante, $\dot{\sigma}$, é dada por (GREEN, 1998; WACHTMAN, 1996;):

$$\ln \sigma_f = \frac{1}{n+1} \left[\ln B + n \ln S_I^{n+2} \right] + \ln \dot{\sigma} \quad \text{Equação 2.3}$$

e no método da fadiga estática a equação que correlaciona o tempo de fratura, t_f , com a tensão aplicada, σ_A , é dada por:

$$\ln \sigma_A = \frac{1}{n} \left[\ln B S_I^{n+2} \right] + \ln t_f \quad \text{Equação 2.4}$$

onde, n e B são os parâmetros do *SCG* e S_I é a resistência inerte (resistência na ausência de *SCG*).

Na literatura, foram encontrados os trabalhos publicados pelo grupo do pesquisador Fairhurst quanto à determinação dos parâmetros de *SCG* em cerâmicas odontológicas. A metodologia básica empregada por este grupo é a técnica de fadiga dinâmica com ensaio de flexão biaxial em taxas de tensão variando de 10^{-2} a 10^2 MPa/s, com as cerâmicas imersas em água a 37°C. Os valores do coeficiente de susceptibilidade de crescimento subcrítico de trincas, n , determinados foram: 15 (MORENA et al., 1986) e 28 (FAIRHURST et al., 1993 e MYERS et al., 1994a, 1994b) para porcelanas feldspáticas (Ceramco e Jelenko, respectivamente); 29 (MORENA et al., 1986) para porcelana aluminizada (Vitadur-N); 26 e

31 (MYERS et al., 1994) nas porcelanas reforçadas com leucita (Optec e Empress 1, respectivamente) e 81 (MORENA et al., 1986) para o compósito alumina-espínélio-vidro (Cerestore). Quanto maior o valor de n, menor é a susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico. Não se encontrou estudo na literatura utilizando o ensaio de fadiga estática em cerâmicas odontológicas. Nos estudos acima citados, a faixa de tensão média de fratura variou entre ~50% e 80% da resistência média inerte.

Gupta e Jubb (1981) apresentaram um método para determinar o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico, n, a partir de resultados do teste de fratura por indentação (IF). Este método baseia-se no crescimento do tamanho da trinca radial, c, gerada nos vértices da impressão Vickers (Figura 2.2), induzido pela tensão residual da indentação. O valor de c é medido em diferentes tempos, t, após a indentação e o valor de n é determinado por:

$$\log c = \frac{2}{3n - 2} \log t + I \quad \text{Equação 2.5}$$

onde, I é a interseção com o eixo log c.

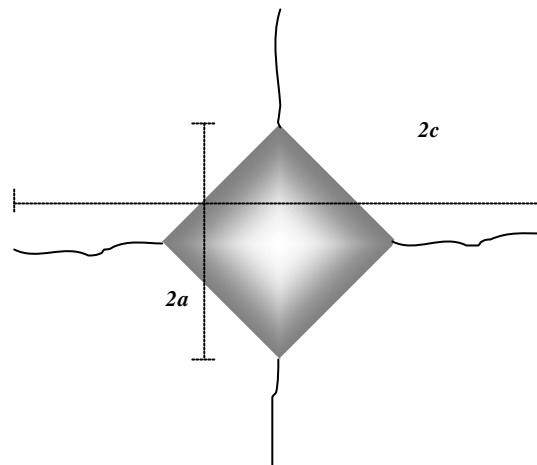


Figura 2.2- Esquema de uma indentação Vickers, mostrando as trincas produzidas a partir dos vértices. $2a$ representa a diagonal da indentação Vickers e $2c$ o tamanho da trinca radial

Este método aplicado a um vidro de soda-cal apresentou valor de n próximo ao observado por outros métodos, entretanto quando aplicado a duas porcelanas feldspáticas ensaiadas em água à temperatura ambiente apresentou valores de n altos, variando de 30 a 65 (ALI, 1993). Estes resultados mostram que a aplicabilidade deste método precisa ser melhor avaliada. Este método suscita grande interesse, pois apresenta as vantagens de ser simples e utilizar poucos espécimes. (Os ensaios de fadiga estática e dinâmica necessitam cada um de no mínimo 40 espécimes por análise.)

Dados sobre as propriedades mecânicas com relação ao crescimento subcrítico de trincas para as porcelanas dentárias são limitados, embora seus efeitos sejam consideráveis. Como já descrito acima, Morena et al. (1986) foram os primeiros a estimar os parâmetros de SCG para as porcelanas odontológicas. Até agora, os parâmetros de SCG foram estimados para um pequeno número de cerâmicas e vidros com aplicação odontológica: Cerestore, porcelana aluminizada, porcelanas feldspáticas de diferentes marcas comerciais, IPS Empress e Optec-hsp (THOMPSON, 2004; TWIGGS et al., 1995,).

2.2 Variação do pH na cavidade bucal

A saliva é um fluido produzido por glândulas que irrigam os tecidos bucais. Sua composição é complexa, pois contém componentes orgânicos, como proteínas, carboidratos, enzimas, e inorgânicos, como cálcio e fosfatos. Várias funções são atribuídas à saliva, dentre as quais a proteção da cavidade bucal, devido a sua capacidade tampão contra danos causados por alterações do potencial hidrogeniônico (pH). O sistema tampão é uma forma do organismo manter o equilíbrio no pH da saliva, sendo que em condições normais o pH na cavidade bucal encontra-se neutro (entre 6,8-7,2) (THYLSTRUP; FEJERSKOV, 2001).

O pH corresponde à concentração de íon H^+ (hidrogênio) em determinada solução, sendo a principal variável que influencia as reações químicas de equilíbrio entre os fosfatos de cálcio do tecido duro e sua fase no fluido adjacente. De acordo com Izutsu (1989), os íons de hidrogênio encontrados na cavidade bucal têm três origens: a) são secretados através das glândulas na forma de ácidos orgânicos e inorgânicos; b) são produzidos pela microbiota bucal; e c) são adquiridos através da alimentação. O pH da saliva secretada para o meio bucal depende dos ácidos e bases da composição, sendo marcante o íon de bicarbonato. O aumento na concentração do íon H^+ em condições de desafio ácido deflagra um mecanismo de retroalimentação que faz com que o pH da saliva se torne básico. Esse mecanismo é chamado de sistema tampão (sistema ácido carbônico/bicarbonato). (THYLSTRUP; FEJERSKOV, 2001).

Quando o indivíduo ingere alimentos contendo carboidratos, a microbiota oral metaboliza o açúcar produzindo ácidos orgânicos, que causa uma queda do pH no meio bucal (MENDES, 2002). A alta frequência na ingestão do açúcar associada à microbiota, promove a manutenção do pH do biofilme e da saliva em níveis críticos ($pH < 5,5$), facilitando a

dissolução do tecido mineralizado e promovendo a formação da lesão de cárie (THYLSTRUP; FEJERSKOV, 2001). Em outras condições fisiológicas, o meio bucal pode apresentar-se básico ($\text{pH} > 7,2$), como, por exemplo, quando o indivíduo ingere alimentos oleosos (grãos e castanhas) e derivados do leite (queijo).

Ten Cate e Arends (1980) descreveram o processo dinâmico que envolve o equilíbrio do pH do meio bucal. Esses autores consideraram a quantidade de mineral perdido (D) e a quantidade de mineral depositado (R) num determinado substrato, e concluíram que quando o R é semelhante ao D, há um equilíbrio no meio. No caso em que $D > R$, o pH da cavidade bucal mantém-se ácido ($\text{pH} < 6,8$), promovendo a dissolução do substrato, que em estágios mais avançados é seguida de formação cavitária. Quando o $D < R$, o pH da cavidade aumenta, tornando-se neutro ou básico, sendo que nessas condições os defeitos presentes no esmalte são remineralizados pela saliva (FEATHERSTONE et al., 1985; FEJERSKOV et al., 1994; TEN CATE; DUIJISTERS, 1982; THYLSTRUP; FEJERSKOV, 2001).

Além dos estudos de liberação de flúor e sua ação sobre o esmalte e microrganismos do biofilme, vários modelos experimentais que simulam o desafio cariogênico e a degradação dos tecidos mineralizados com as variações de pH da saliva têm sido descritos na literatura, como a ciclagem de pH (TEN CATE; DUIJISTERS, 1982). A ciclagem de pH é uma técnica *in vitro*, que simula o desafio cariogênico, ou seja, simula as situações cotidianas de variação do pH às quais são submetidos os tecidos moles, os dentes, e os materiais restauradores. Para tal metodologia são relatados diferentes ciclos, tempos de imersão e soluções.

Ten Cate e Duijisters (1982) compararam dois ciclos diários com diferentes tempos de imersão alternada em solução remineralizadora e solução desmineralizadora: no primeiro ciclo, o tempo na solução remineralizadora foi de 16 h (8 h na solução desmineralizadora) e no segundo ciclo o tempo na solução remineralizadora foi de 21 h (3 h na solução desmineralizadora). A solução remineralizadora ($\text{pH} 7,0$) foi composta por 1,5 mM de Ca, 0,9

mM de P, 130 mM de KCl, 20 mM de tampão (ácido cacodílico/cacodilato de potássio) e 2 ppm de flúor e a solução desmineralizadora (pH 4,7) composta de 2,2 mM de Ca, 2,2 mM de P, 50 mM de tampão (ácido acético/acetato de potássio). Os ensaios foram realizados a 37°C com agitação de 150 rpm para ambas as soluções por um período de 10 dias. Os autores observaram que o desafio cariogênico do segundo ciclo promoveu um padrão de desmineralização do esmalte mais próximo ao observado na cavidade bucal. Mendes (2002) e Rocha (2004) também utilizaram em seus estudos o protocolo (segundo ciclo) preconizado por Ten Cate e Duijsters (1982).

O trabalho de Featherstone et al. (1985) introduziu alterações no protocolo preconizado por Ten Cate e Duijsters (1982), onde foram modificadas as composições das soluções. A solução desmineralizadora foi composta por 2,2 mM de CaCl_2 , 2,2 mM de NaH_2PO_4 e 0,05 M de ácido acético, sendo que o pH de 4,4 foi ajustado com 1 mM de KOH. Já a solução remineralizadora (pH 7,0) foi composta por 1,5 mM de CaCl_2 , 0,9 mM de NaH_2PO_4 e 0,15 mM de KCl. Outras modificações foram a introdução de uma lavagem com água deionizada na transferência entre as soluções e a não utilização de agitação durante a ciclagem. Torrado et al. (2004) utilizaram este protocolo, mas com 16 dias em comparação com os 10 dias de Featherstone et al. (1985), com o intuito de aumentar a severidade da lesão.

Itthagarun et al. (1999, 2000) propuseram um outro protocolo de desafio cariogênico mais parecido com as condições encontradas na cavidade bucal, onde o desafio é mais acentuado durante o dia. O modelo proposto envolve imersões de 3 h em solução desmineralizadora, alternando com 2 h de imersão em solução remineralizadora durante o dia e, durante a noite, é realizado o descanso em solução remineralizante ou em saliva artificial. Além disso, introduziram um descanso de 30 minutos em saliva artificial entre as trocas de soluções da ciclagem. A saliva artificial utilizada foi àquela proposta por Ten Cate e Duijsters (1982) e apresentava a seguinte composição: 0,3 mg de CaCl_2 , 0,0004 mg de

MgCl₂, 0,2 mg de KCl, 0,2 mg de NaCl, 0,2 mg de tiocianeto de potássio, 0,5 mg de NaHCO₃, 0,3 mg de Na₂HPO₄, 0,5 mg de uréia, 0,0008 mg de Na₂Ss e 0,0008 mg de pirofosfato de sódio.

Atualmente modelos *in vitro* que simulam as condições da cavidade bucal, como a produção de lesões de cárie artificial, são utilizados principalmente nas pesquisas que analisam a incorporação pelo esmalte do íon flúor presente nos materiais preventivos (TEN CATE; DUIJISTERS, 1982; FRANCCI, 1999). De acordo com Rocha (2004), o uso desse artifício não é comum em estudos que avaliam as propriedades mecânicas dos materiais.

2.3 Microestrutura das porcelanas odontológicas

As porcelanas dentárias são materiais largamente utilizados para a confecção de restaurações e para o recobrimento de infra-estruturas (metálicas e cerâmicas). Com relação à microestrutura, esses materiais podem ser totalmente vítreos, ou constituídos de uma matriz vítrea com partículas cristalinas dispersas em seu interior (por exemplo, leucita, fluorapatita ou alumina).

As porcelanas que contêm leucita como fase cristalina podem ser produzidas a partir do mineral feldspato e são chamadas de porcelanas feldspáticas. No processamento desse tipo de porcelana, ao elevar-se a altas temperaturas (entre 1150°C e 1530°C), o feldspato funde, formando uma fase vítrea juntamente com cristais de leucita. A partir destas temperaturas, a massa é resfriada e moída para produção do pó (frita) (MACKERT JR, 1998; MCLEAN, 1979;). O pó é então aglutinado com água destilada e aplicado sobre uma infra-estrutura ou modelo de revestimento e, em seguida, a massa é sinterizada em temperaturas em geral

superiores a aproximadamente 700°C em forno sob vácuo de construção própria para esta finalidade e que apresenta alta taxa de aquecimento (~40 e 60°C/min). Em geral, as porcelanas feldspáticas apresentam resistência à flexão entre cerca de 60 e 90 MPa e tenacidade à fratura entre cerca de 0,7 e 1,0 MPa.m^{1/2} (CESAR et al., 2002; SEGHI; DENRY; BRAJEVIT, 1992; YOSHIMURA et al., 2005).

O teor cristalino de uma porcelana afeta diretamente as suas propriedades mecânicas. Kon et al. (1994) mediram algumas propriedades mecânicas da porcelana feldspática com os seguintes teores de leucita: 0, 20%, 30%, 40% e 50%. Observaram que o valor de dureza Vickers da porcelana diminuiu significativamente conforme a quantidade de leucita aumentou de zero a 50%. Em relação à resistência à flexão, os autores observaram que a porcelana com 20% de leucita apresentou aumento no valor da resistência quando comparado com a porcelana sem leucita. A adição de maiores concentrações do cristal resultou, entretanto, na diminuição dos valores de resistência. Como conclusão, os autores sugeriram que o aumento da resistência (20%) se deveu ao aumento dos mecanismos de tenacidade produzidos pela dispersão da leucita na matriz vítrea, sendo eles: deflexão de trincas, geração de tensões de compressão e desenvolvimento de microtrincas. Dessa forma, quando o conteúdo de leucita foi aumentado até 50%, os autores observaram por meio de microscopia eletrônica de varredura, um aumento considerável no tamanho das trincas geradas pelas diferenças entre os coeficientes de expansão térmica linear (CETL) da leucita e da matriz, inferindo que, provavelmente, esses defeitos agiram de forma deletéria diminuindo os valores de resistência dos grupos experimentais.

Além da quantidade, o tamanho e a distribuição das partículas de leucita também influenciam nas propriedades mecânicas das porcelanas. Sharref et al. (1994) observaram que os materiais que não possuem distribuição uniforme dos cristais apresentam uma maior quantidade de microtrincas e menor resistência em comparação aos materiais com cristais de

menor tamanho e distribuição homogênea. Outros trabalhos corroboram o anterior, afirmando que um melhor desempenho nas propriedades mecânicas é conseguido com uma maior uniformidade na distribuição das partículas de leucita (CATELL et al.,1999; CESAR et al., 2002; DONG et al., 1992; DRUMMOND, 2000; GORMAN et al., 2000).

No estudo dos materiais cerâmicos, a análise da microestrutura é empregada para explicar diferentes propriedades e, conseqüentemente, as diferentes aplicações dos materiais. Assim, materiais com composição química semelhante podem apresentar propriedades mecânicas distintas por causas das diferenças encontradas em sua microestrutura. Este fato bastante comum na análise dos materiais, quase sempre encontra explicação ao se estudar a microestrutura, observando-se, por exemplo, o tamanho de grão, quantidade de fase vítrea e forma do poro (DUTRA; ARAÚJO PONTES, 2002; MOLISANI, 2004). A literatura descreve vários métodos para análise da microestrutura das porcelanas, como por exemplo: 1) análise por difração de Raios X (DRX), 2) microscopia óptica (MO), 3) microscopia eletrônica de varredura (MEV), e 4) espectroscopia por dispersão de energia (EDS) (CULLITY, 1978).

3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos do presente estudo foram:

3.1. Determinar o efeito do pH de armazenamento (pH 3,5; 7,0 e 10,0) nos parâmetros de crescimento subcrítico de duas porcelanas odontológicas com diferentes microestruturas (com e sem leucita). A hipótese a ser testada é a de que o pH do meio afeta os parâmetros de crescimento subcrítico dos dois materiais.

3.2. Determinar a tenacidade à fratura e dureza dessas duas porcelanas odontológicas em função da condição de armazenamento (a seco; pH 3,5; 7,0 e 10,0). A hipótese a ser testada é a de que a condição de armazenamento afeta a tenacidade e a dureza das duas porcelanas.

3.3. Construir as curvas de tempo de vida para os dois materiais em função do pH de armazenamento (pH 3,5; 7,0 e 10,0). A hipótese a ser testada é a de que a resistência prevista após 10 anos depende do pH de armazenamento.

4 MATERIAL E MÉTODO

No estudo foram utilizadas duas porcelanas odontológicas: VM7 (Veneer Material 7; cor: dentina-A2, Vita, Alemanha) e UD (Ultropaline; cor: dentina-A3, JenDental, Ucrânia). Estes materiais foram escolhidos por apresentarem microestruturas distintas: a porcelana UD é descrita como sendo de matriz vítrea com partículas de leucita e a porcelana VM7 é descrita como sendo exclusivamente vítrea (sem partículas de segunda fase).

4.1 Confeção dos espécimes

Os espécimes foram confeccionados em forma de disco utilizando-se uma matriz de WC (carbeto de tungstênio) com dimensões de 14,9 mm de diâmetro e 2,9 mm de profundidade (Figura 4.1). Essas medidas foram adotadas considerando-se um sobrematerial para a usinagem e uma contração linear de aproximadamente 16% durante a cocção (sinterização). O corpo verde foi confeccionado misturando-se o pó de porcelana à água destilada em um béquer de vidro. Em seguida, realizou-se o preenchimento da matriz de aço em duas camadas, vertendo-se a suspensão no seu interior com vibração. O excesso de água da camada final foi removido com um papel absorvente e o excesso da pasta foi removido com uma lâmina de vidro. O corpo verde, depois de extraído da matriz, foi colocado sobre uma base refratária e inserido no forno Keramat I (Knebel, Porto Alegre, RS, Brasil), onde foi realizada a sinterização (Figura 4.2). Três espécimes foram sinterizados simultaneamente de

acordo com os ciclos indicados pelos fabricantes, os quais encontram-se descritos na Tabela 4.1.

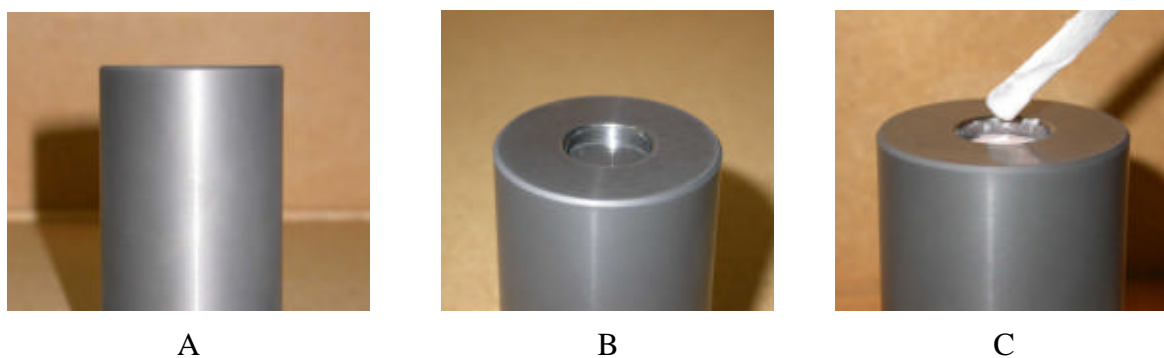


Figura 4.1. – A e B: Matriz de WC utilizada para confecção do corpo verde; C: Suspensão de porcelana sendo aplicada na cavidade do molde com vibração.

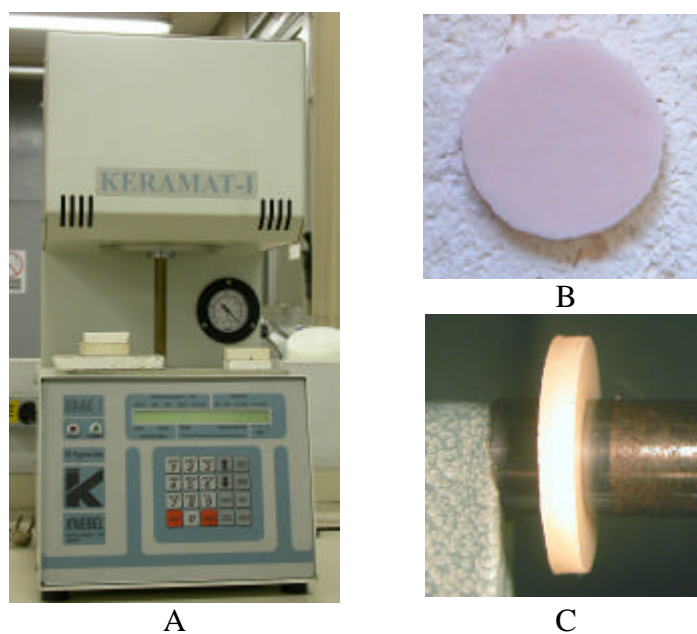


Figura 4.2 – A: Forno para porcelanas Keramat I; B: Corpo verde posicionado sobre o refratário; C: Espécime após sinterização.

Tabela 4.1 – Ciclos de sinterização das porcelanas UD e VM7 de acordo com as orientações do fabricante.

Porcelana	UD	VM7
Tempo de secagem 1 (min)	6	2
Tempo de secagem 2 (min)	3	3
Vácuo (mmHg)	29	29
Temperatura inicial (°C)	250	500
Temperatura máxima (°C)	930	910
Temperatura de desligamento do vácuo (°C)	930	910
Taxa de aquecimento (°C/min)	60	55
Tempo de resfriamento 1 (min)	3	3
Tempo de resfriamento 2 (min)	2	3
Tempo de resfriamento 3 (min)	1	0

As duas superfícies planas dos espécimes sinterizados em forma de disco (diâmetro de ~13 mm) foram usinadas em uma retificadora plana MSG-600 (Mitutoyo, São Paulo, SP, Brasil) com rebolos diamantados (Winter), baseando-se nas especificações descritas na norma ASTM C 1161 (2002). A superfície lateral do disco não foi usinada. A usinagem teve como objetivo retificar os espécimes até uma espessura de aproximadamente 1,3 mm. Após a usinagem, uma das superfícies planas do espécime foi polida em uma politriz semi-automática Ecomet 3 (Buehler, Lake Buff, IL, USA) com suspensões de diamante de 15, 6 e 1 μ m. Para controlar o desgaste dos discos durante o polimento, a espessura dos espécimes foi medida com um paquímetro digital antes de serem colados no prato de polimento e após cada etapa do ciclo, de modo atingir a espessura final de $1,00 \pm 0,13$ mm.

4.2 Determinação das constantes elásticas

O módulo de elasticidade (E) e coeficiente de Poisson (ν) foram determinados pelo método do pulso-eco ultrassônico, seguindo as recomendações da norma JIS-R 1602-1986,

que se baseia na determinação da velocidade de propagação de uma onda ultrassônica no interior do material a partir da medição do tempo de voo do pulso e da espessura do espécime. Para a obtenção desses valores, utilizou-se um aparelho emissor-receptor de pulso ultrassônico (*pulser-receiver* 5900 PR, Panametrics) de 200 MHz capaz de emitir e captar pulsos ultrassônicos com o auxílio de dois transdutores de onda, um longitudinal (modelo V208-RM, Panametrics) e outro transversal (modelo V222-RM, Panametrics), ambos de 20 MHz. A determinação do tempo de voo do pulso ultrassônico foi realizada com um osciloscópio (Tektronix) (Figura 4.3). A espessura do espécime foi medida com um micrômetro digital (Mitutoyo). A densidade (?) dos espécimes, utilizada no cálculo do módulo de elasticidade, foi determinada pelo princípio de Arquimedes.

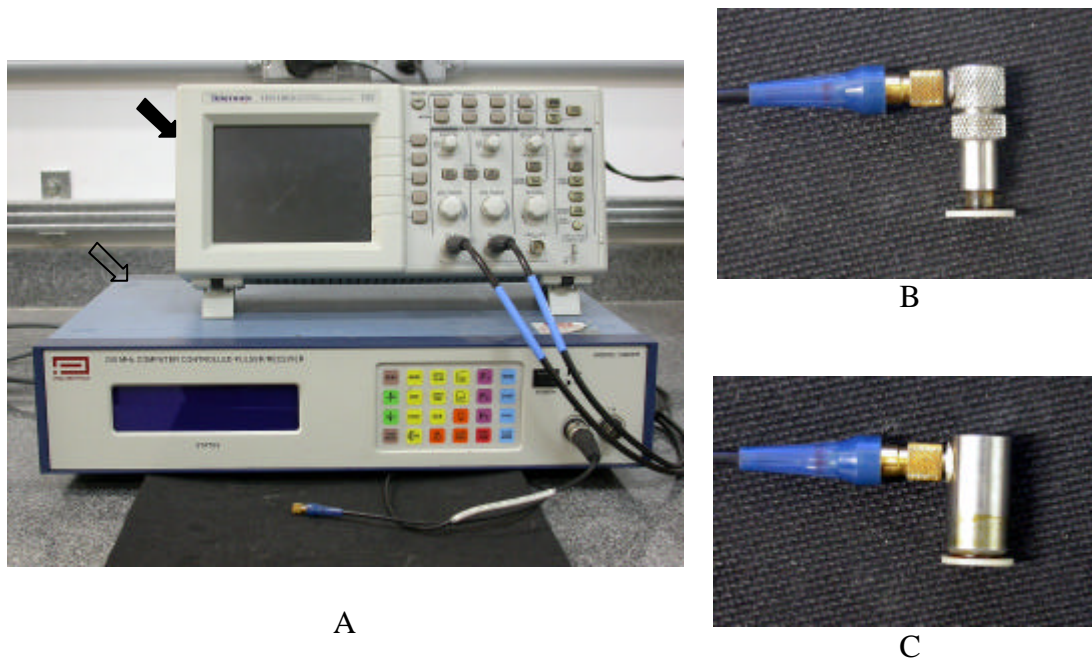


Figura 4.3 – A: a seta vazia indica o aparelho emissor-receptor de pulso ultrassônico (*pulser-receiver* 5900 PR, Panametrics), a seta cheia indica osciloscópio (Tektronix). B: Transdutor longitudinal; C: Transdutor transversal

As velocidades foram calculadas dividindo-se a espessura do corpo por duas vezes o tempo de vôo do pulso ultra-sônico. Os valores do módulo de elasticidade, E, e coeficiente de Poisson, ν , foram calculados por meio das equações propostas na norma JIS-R 1602-1986:

$$E = \rho \frac{3V_t^2 V_l^2 - 4V_t^4}{V_l^2 - V_t^2} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$\nu = 0,5 \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde, ρ é a densidade e V_l e V_t são, respectivamente, as velocidades da onda longitudinal e da onda transversal.

4.3 Influência das condições de armazenamento no crescimento de trincas e na resistência da porcelana UD

A proposta inicial deste trabalho foi avaliar a influência da ciclagem de pH (e também de outras condições de pH constante) no crescimento de trincas das porcelanas odontológicas. O experimento que será descrito a seguir refere-se à avaliação da resistência e do crescimento de trincas geradas por uma indentação, variando-se a condição de armazenamento do espécime.

Antes de realizar os ensaios, os discos de porcelana foram acondicionados em soluções específicas. Inicialmente, cinco grupos de estudo foram delineados apenas para a porcelana UD (Tabela 4.2). O primeiro grupo foi a condição controle, onde os espécimes não foram armazenados em nenhuma condição especial (foram mantidos ao ar à temperatura

ambiente). Os espécimes dos grupos 2 a 4 foram mantidos em saliva artificial com pH de 3,5; 7,0 ou 10,0 por dez dias a 37°C. Os espécimes do grupo 5 foram submetidos ao ciclo de desafio cariogênico, no qual imergiu-se alternadamente os espécimes em solução desmineralizante (pH 3,5) por 3 h e solução remineralizante (pH 7,0) por 21 h, ambas a 37°C, por um período de dez dias. Os espécimes foram lavados com água destilada durante as trocas do meio de armazenamento. As composições das soluções utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.2 – Descrição dos grupos experimentais.

Grupo	Solução	pH	Sigla	Características do armazenamento
1	Ar	---	SA	Armazenamento ao ar à temperatura ambiente.
2	Saliva artificial	3,5	S3,5	Imersão em saliva artificial com pH correspondente por dez dias em estufa a 37°C.
3		7,0	S7	
4		10,0	S10	
5	Desmineralizante (D)	3,5	D/R	Desafio cariogênico: dez dias de ciclagem de pH (D/R), onde cada ciclo de um dia consistiu na imersão alternada em solução D por 3 h e em solução R por 21 h (ambas a 37°C).
	Remineralizante (R)	7,0		

Tabela 4.3 – Composição das soluções de armazenamento apresentadas na Tabela 4.2.

Solução/pH	Composição
Saliva artificial (pH 3,5;7,0; 10,0)	2,5 mM KH_2PO_4 ; 2,4 mM de NaH_2PO_4 ; 1,5 mM de KHCO_3 ; 1,0 mM de NaCl ; 0,15 mM de MgCl_2 ; 1,5 mM de CaCl_2 ; 0,002 de Ácido cítrico.(pH ajustado com HCl abaixo de 7,0 e com NaOH em 10,0).
Solução desmineralizante (pH=3,5)	2,2 mM de CaCl_2 ; 2,2 mM de NaH_2PO_4 ; 0,05 M de ácido acético. (pH ajustado com HCl em 3,5).
Solução remineralizante (pH=7,0)	1,5 mM de CaCl_2 ; 0,9 mM de NaH_2PO_4 ; 0,15 mM de KCl.

Para a realização do ensaio de crescimento de trincas em função da condição de armazenamento, cinco indentações foram realizadas nas superfícies polidas de cada espécime (Figura 2.2). A distância mínima entre as indentações foi dez vezes o seu tamanho. As indentações foram realizadas com uma ponta de diamante Vickers, tempo de penetração de 20 s e carga de 500 g em um microdurômetro MVK-H-3 (Mitutoyo, São Paulo, Brasil). Em seguida os espécimes foram armazenados de acordo com as condições experimentais descritas na Tabela 4.2, sendo que foram utilizados três espécimes da porcelana UD em cada uma dessas condições. As medidas de tamanho das trincas radiais (Figura 2.2) foram realizadas nos seguintes tempos durante um período de 10 dias: ~0; 0,8; 1,4; 2,4; 4,3; 7,6; 13,5; 24,0; 42,7; 76; 135,0; 240,0 h.

Para a determinação da resistência à flexão em função da condição de armazenamento, ensaiaram-se espécimes polidos, sem indentação, após imersão nas condições experimentais da Tabela 4.2 (n=10). O ensaio realizado foi o de flexão biaxial, utilizando-se um dispositivo do tipo pistão sobre três bolas (“piston-on-three-balls”) acoplado a uma máquina de ensaios universal (MTS – Syntech 5G, MTS Sistemas do Brasil Ltda., São Paulo, SP, Brasil). Cada uma das três esferas de aço inoxidável martensítico tem o diâmetro de aproximadamente 1,6 mm e, sobre elas, apoiou-se o corpo-de-prova. O diâmetro do pistão foi de 1,6 mm (Figura 4.4). Os ensaios foram realizados em saliva imergindo-se o dispositivo de flexão dentro de um recipiente de vidro (8 x 20 x 20 cm) contendo saliva artificial (Figura 4.5). O aquecimento da saliva foi realizado por meio de uma resistência (150W/220V) e o controle da temperatura com um termostato (Ever Control) com capacidade de variação de temperatura de 0 a 40°C que manteve a temperatura em 37°C. Controlou-se a temperatura com um termômetro imerso no recipiente. A composição da saliva artificial é aquela descrita na Tabela 4.3 (pH 7,0). A velocidade da travessa utilizada no ensaio foi de 0,5 mm/min. A carga determinada no

momento da fratura e as dimensões dos espécimes foram aplicadas na fórmula que calcula a resistência à flexão biaxial (M):

$$M = \frac{3P(1-\nu)}{4t^2} \left[1 - 2 \ln \frac{a}{b} + \frac{(1-\nu)}{1} \left(\frac{b^2}{2a^2} - \frac{a^2}{R^2} \right) \right] \quad \text{Equação 4.3}$$

onde, P é a carga no momento da fratura (N), t a espessura do espécime, a o diâmetro do dispositivo, b o diâmetro individual das três esferas (todos em mm) e ν o valor do coeficiente de Poisson (calculado por meio da técnica do pulso-eco ultrassônico, como descrito anteriormente).

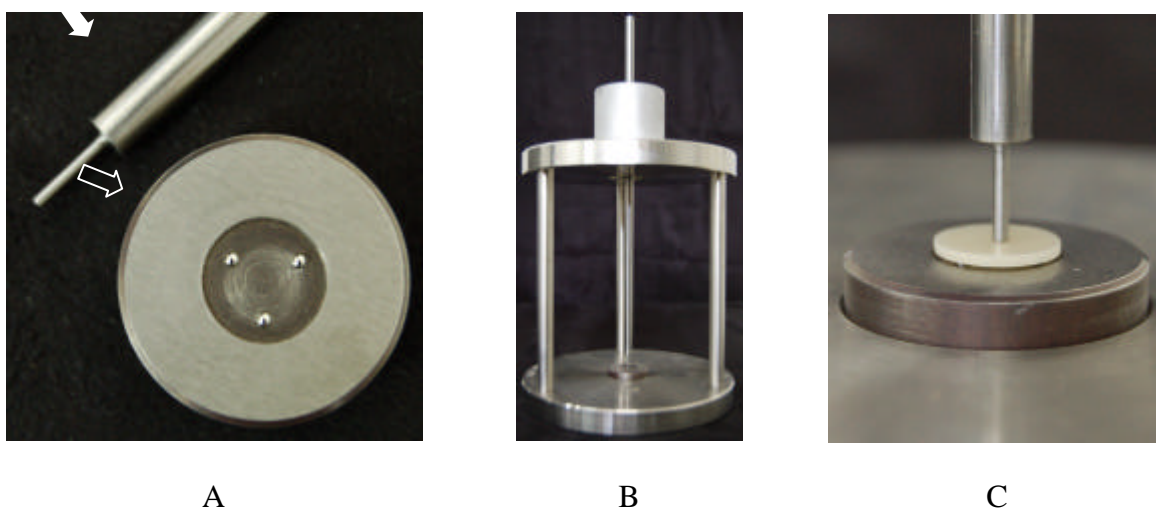
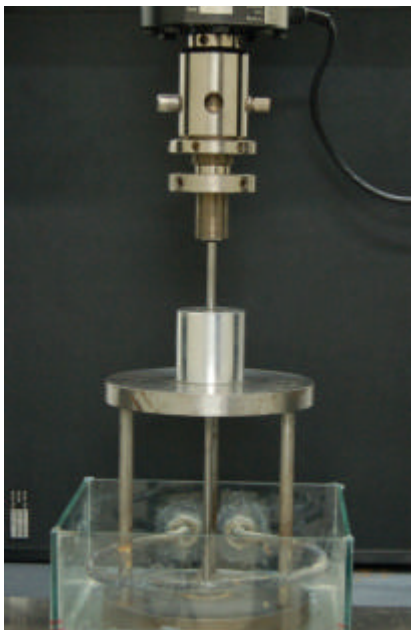
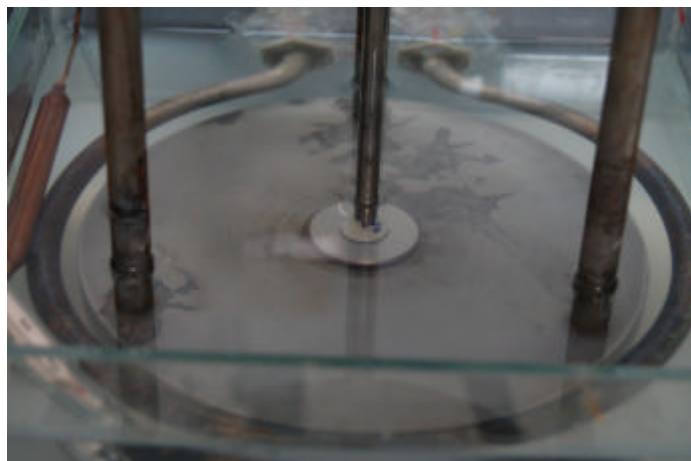


Figura 4.4 – A: a seta cheia indica o pistão.e a seta vazia indica a base com as três bolas. B: Dispositivo de flexão biaxial tipo “piston on three balls”; C: vista do espécime posicionado no dispositivo



A



B

Figura 4.5 – A e B: vista do dispositivo de flexão e recipiente de vidro acoplado a máquina de ensaio universal MTS para ensaio de resistência.

4.4 Determinação dos parâmetros de fadiga dinâmica em função do pH do ambiente de teste

Depois de realizado o experimento descrito no item 4.3 (Influência das condições de armazenamento no crescimento de trincas e na resistência da porcelana UD), decidiu-se mudar o delineamento experimental do trabalho. Essa mudança se deu porque nesses primeiros grupos experimentais, os espécimes foram somente armazenados nas diferentes condições ambientais, sem a aplicação simultânea de carga. No entender do autor, é mais relevante realizar um ensaio (por exemplo, fadiga dinâmica) em que seja possível conjugar o armazenamento em um determinado pH e a aplicação de carga ao mesmo tempo. Dessa forma o ensaio de fadiga dinâmica foi escolhido para a avaliação dos parâmetros de crescimento subcrítico das duas porcelanas.

Para a realização desse ensaio, foram utilizados 150 espécimes de cada porcelana, os quais foram inicialmente armazenados por 10 dias (Figura 4.6) nas condições descritas para os grupos 2, 3 e 4 da Tabela 4.2 (as condições de armazenamento 1 e 5 foram descartados neste ensaio). O ensaio de fadiga dinâmica foi baseado na norma ASTM C 1368-00. Depois de transcorrido o período de armazenamento, os espécimes foram submetidos ao ensaio de flexão biaxial (“piston on three balls”), em cinco diferentes taxas de carregamento constantes: 10^{-2} , 10^{-1} , 10^0 , 10^1 e 10^2 MPa/s (10 espécimes em cada taxa). Os ensaios foram realizados com os espécimes imersos em solução com o pH igual ao da solução em que foram armazenados. A carga aferida no momento da fratura, as dimensões dos espécimes e a constante elástica foram aplicadas à Equação 4.3 para o cálculo da resistência.

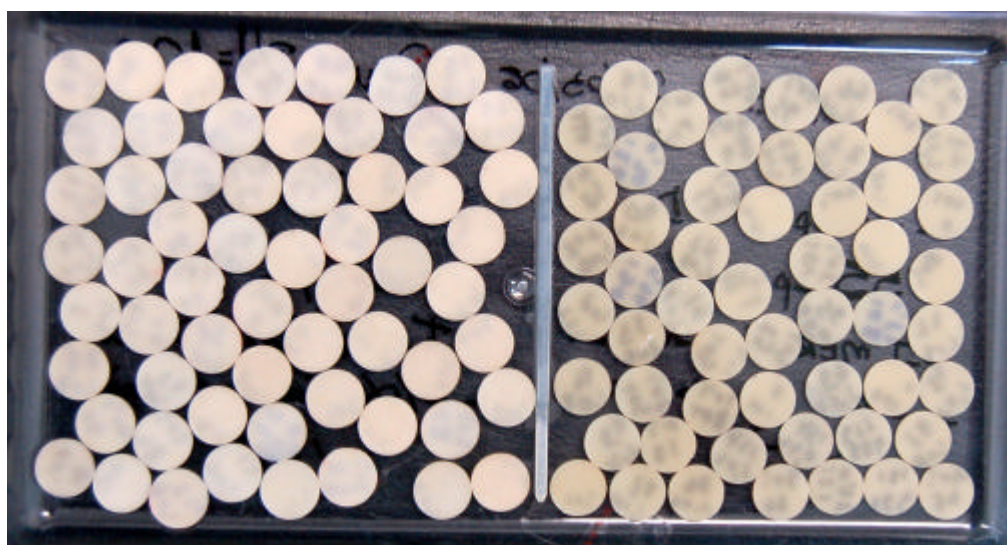


Figura 4.6 – Espécimes imersos em saliva artificial (pH 3,5). Do lado esquerdo espécimes da porcelana VM7 e do lado direito espécimes da porcelana UD

Os parâmetros de fadiga dinâmica (n e s_{f0}) e seus respectivos desvios-padrão foram calculados de acordo com as equações propostas na norma ASTM C 1368-00, que foram baseadas na seguinte equação:

$$\log \sigma_f = \frac{1}{n+1} \log \dot{\sigma} + \log \sigma_{f0} \quad \text{Equação 4.4}$$

onde, σ_f é a resistência à flexão, $\dot{\sigma}$ é a taxa de tensão, n é o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas e σ_{f0} é o parâmetro escalar. Os valores de n e σ_{f0} foram calculados considerando os valores individuais de resistência à flexão, como sugere a norma ASTM C 1368-00. Na representação gráfica, entretanto, foram plotados os valores médios e os respectivos desvios-padrão para facilitar a visualização dos resultados.

4.5 Dureza e tenacidade em função da condição de armazenamento

Nos ensaios de dureza e tenacidade à fratura, foram utilizados 10 espécimes polidos e mantidos a seco e 10 fragmentos de cada porcelana recolhidos após o ensaio de fadiga dinâmica (em cada um dos três pHs) na taxa de carregamento 1 MPa/s para cada pH. Cada espécime recebeu uma indentação com uma ponta de diamante Vickers (carga de 0,5 kgf e penetração de 20 s) em um microdurômetro MVK-H-3 (Mitutoyo). Imediatamente após a indentação, foram medidas com auxílio do próprio microdurômetro as diagonais da marcação e a extensão das trincas radiais superficiais.

A dureza Vickers (HV) foi calculada pela seguinte equação:

$$HV = \frac{1,8544 Q}{2a^2} \quad \text{Equação 4.5}$$

onde, Q é a carga e 2a é a média das medidas das diagonais da indentação.

A tenacidade à fratura foi determinada pelo método da fratura por indentação (IF) utilizando-se a equação 4.3 (ANSTIS, 1981):

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0,5} P/c^{1,5} \quad \text{Equação 4.6}$$

onde, P é a carga, c é a medida da trinca radial, E é o módulo de elasticidade e H é a dureza Vickers.

4.6 Análise estatística

Todas as análises realizadas nesse trabalho foram feitas por meio de análise de variância de fator único e teste de Tukey para comparação das médias, com nível global de significância de 5%.

4.7 Análise microestrutural e análise química

Esta análise foi realizada para as duas porcelanas após o condicionamento com o ácido fluorídrico (HF) 2% por 15 segundos para revelar a microestrutura. Para a porcelana UD, foram realizadas dez imagens em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Jeol – JSM 6300), de diferentes áreas das superfícies condicionadas. Após o tratamento das imagens no

programa Adobe Photoshop 7.0[®] para melhora do contraste e brilho, as mesmas foram levadas a um programa analisador de imagem (Leica QWin, Alemanha) para determinação da fração volumétrica de leucita e tamanho das partículas. Essa análise não foi realizada para a porcelana VM7 pois esta não apresenta partículas de segunda fase.

A análise por difração de raios X (DRX) foi realizada num difratômetro (Rigaku Rint 2000, Japão) utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ do cobre e passo de 0,1 grau. A análise química semi-quantitativa dos pós de partida das porcelanas estudadas foi realizada pelo método de fluorescência de raios X, XRF (Shimadzu XRF1500, Japão).

5 RESULTADOS

Na primeira parte desse capítulo são apresentados os resultados de crescimento de trincas e resistência à flexão da porcelana Ultropaline Dentina (UD) em função do meio de armazenamento. Esses dados representam os resultados preliminares do estudo que embasou o desenvolvimento da segunda parte do trabalho. Na segunda parte do capítulo, serão descritos: a) os resultados dos parâmetros do SCG (n e s_{fo}) pelo método de ensaio por fadiga dinâmica; b) os valores de tenacidade à fratura e dureza e c) análise microestrutural.

5.1 Influência das condições de armazenamento no crescimento de trincas e na resistência da porcelana UD

A Tabela 5.1 apresenta as médias dos tamanhos de trinca ($2c$) para a porcelana estudada (UD) em função do tempo. Os grupos experimentais SA, S3,5, S7, S10 e D/R correspondem a armazenamento ao ar, imersão em saliva a 37° C a pH 3,5; 7,0; 10,0 e desafio cariogênico, respectivamente (Tabela 4.2). Nota-se que, em todas as situações experimentais, o crescimento da trinca é mais pronunciado nas primeiras horas (de ~0 até 0,8 h). Após 0,8 h, o tamanho da trinca aumentou em proporções menores entre os diferentes tempos de medição. A Figura 5.1 representa o quanto (em porcentagem) a trinca cresceu quando são comparadas as médias de tamanho iniciais (tempo ~0 h) e finais (tempo 240 h). Nota-se que o grupo S10 apresentou a maior porcentagem de crescimento da trinca (31,7%), em comparação com os outros grupos. Já o grupo S7 apresentou um percentual de crescimento intermediário de

30,8%, e os grupos S3,5 (28,2%), SA (27,4%) e D/R (27,3%) apresentaram os menores valores percentuais.

Tabela 5.1 - Médias dos tamanhos de trinca (μm) em função do tempo (h) para as condições experimentais (Tabela 4.2) estudadas na porcelana UD.

	~0	0,8	1,4	2,4	4,3	7,6	13,5	24	42,7	76	135	240
SA	90 \pm 7,8	93 \pm 7,6	93 \pm 7,4	99 \pm 6,8	101 \pm 6,8	102 \pm 7,4	103 \pm 7,1	105 \pm 6,9	106 \pm 6,8	109 \pm 6,4	111 \pm 6,1	114 \pm 7,4
S3,5	92 \pm 7,7	98 \pm 9,3	98 \pm 9,2	102 \pm 9,5	103 \pm 9,3	105 \pm 9,6	107 \pm 8,9	109 \pm 8,8	111 \pm 8,0	113 \pm 7,6	117 \pm 9,2	119 \pm 10,1
S7	91 \pm 6,4	98 \pm 6,2	101 \pm 6,6	102 \pm 6,2	103 \pm 6,6	106 \pm 7,2	107 \pm 7,6	109 \pm 7,1	111 \pm 7,4	112 \pm 7,7	114 \pm 7,8	119 \pm 9,7
S10	91 \pm 9,9	100 \pm 9,4	101 \pm 10,3	104 \pm 11,3	105 \pm 9,8	108 \pm 8,9	109 \pm 8,8	111 \pm 10,0	113 \pm 10,0	111 \pm 5,5	118 \pm 12,3	120 \pm 12,5
D/R	97 \pm 10,1	103 \pm 11,1	104 \pm 10,9	108 \pm 11,7	109 \pm 11,9	107 \pm 16,9	111 \pm 12,3	113 \pm 11,3	117 \pm 11,1	120 \pm 12,3	122 \pm 11,2	124 \pm 11,5

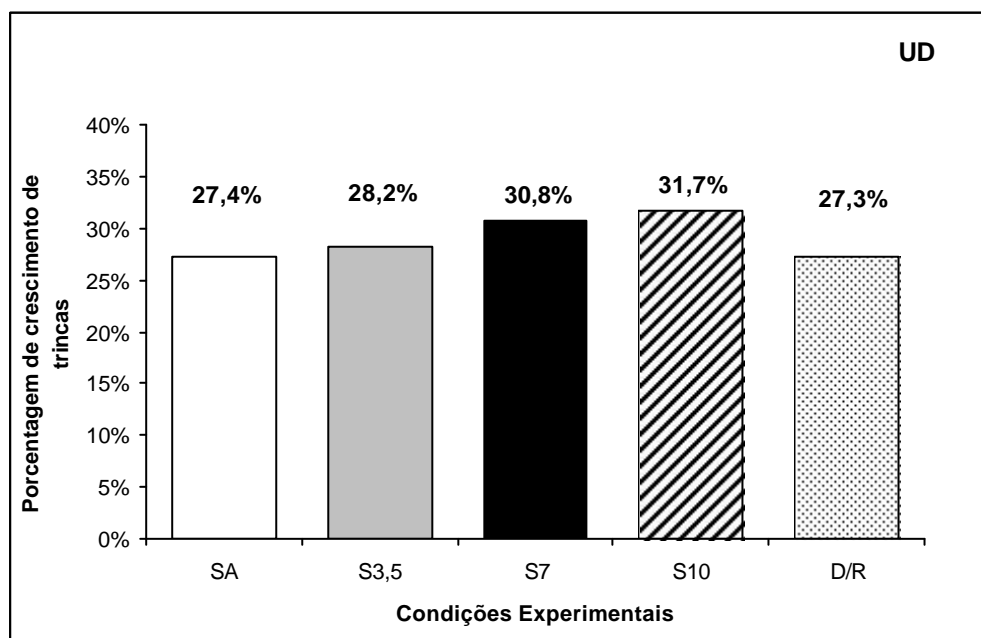


Figura 5.1-Porcentagem do crescimento das trincas da porcelana UD quando comparada às médias iniciais e finais em cada condição experimental apresentada na Tabela 4.2.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram respectivamente as médias e os valores individuais de resistência em função das condições experimentais estudadas. A resistência do grupo S10 foi significativamente menor do que aquelas dos outros grupos, os quais apresentaram resistência estatisticamente semelhante. A resistência do grupo S10 (51,1 MPa) foi 11% menor do que a do grupo que apresentou a maior média do experimento (SA: 57,3 MPa). A Figura 5.3 mostra que o grupo S10 apresentou uma maior dispersão dos valores experimentais em relação aos grupos S3,5 e S7. Apesar dos grupos S7, S3,5, SA e D/R terem apresentado valores de resistência semelhantes, é possível notar na Figura 5.3 que a dispersão dos dois últimos foi maior.

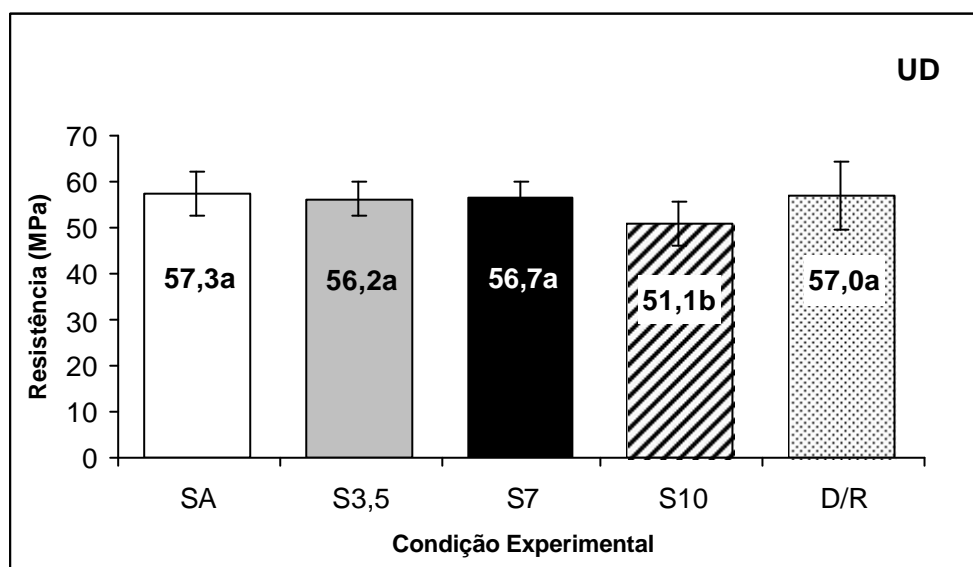


Figura 5.2 – Médias de resistência à flexão biaxial da porcelana UD em função condição experimental apresentada na Tabela 4.2.

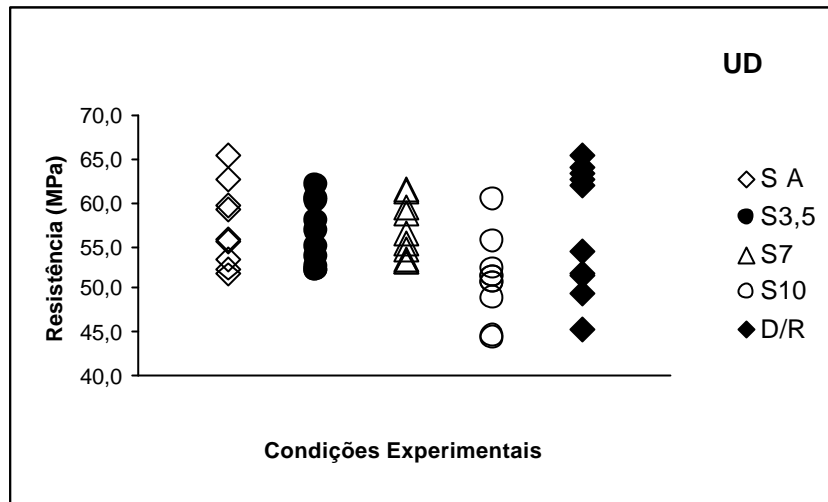


Figura 5.3 - Valores de resistência da porcelana UD em função da condição experimental apresentada na Tabela 4.2.

5.2 Parâmetros de fadiga dinâmica em função do pH do ambiente de teste

A Tabela 5.2 mostra os valores médios da tensão de fratura para os materiais estudados em função da taxa de carregamento e do pH do meio. Nota-se que os valores de resistência sofreram um aumento gradativo conforme a velocidade de carregamento foi aumentada de 0,01 até 10 MPa/s (independentemente do material e do pH de armazenamento). Em média o valor de resistência aumentou 33% quando se comparam essas duas velocidades de carregamento. Entretanto, o valor de resistência medido na taxa de 100 MPa/s foi numericamente (e não estatisticamente) menor do que aquele observado para a taxa de 10 MPa/s, com exceção da porcelana VM7 armazenada no pH 7,0 (S7) e da UD em pH 3,5 (S3,5).

Tabela 5.2 - Valores médios \pm desvio-padrão de tensão de fratura (MPa) em função da taxa de carregamento (MPa/s) e do pH do meio de armazenamento (3,5; 7,0 e 10,0 de acordo com a Tabela 4.2) para os dois materiais estudados.

Condição de armazenamento	Taxa (MPa/s)	Tensão de fratura (MPa)	
		VM7	UD
S3,5	100	80,7 \pm 13,4 a,b	66,3 \pm 6,4 b
	10	87,2 \pm 14,3 a	66,0 \pm 7,4 b
	1	75,9 \pm 17,3 a,b	56,9 \pm 9,2 b,c
	0,1	65,9 \pm 14,7 b	55,3 \pm 5,5 b,c
	0,01	64,7 \pm 11,5 b,c	47,7 \pm 6,8 c
S7	100	90,7 \pm 16,9 a	63,9 \pm 9,5 b
	10	89,8 \pm 14,3 a	65,6 \pm 8,5 b
	1	80,8 \pm 15,0 a,b	57,2 \pm 7,4 b,c
	0,1	75,1 \pm 10,0 a,b	56,1 \pm 8,0 b,c
	0,01	68,4 \pm 7,9 b	52,4 \pm 7,1 b,c
S10	100	78,5 \pm 15,7 a,b	57,2 \pm 6,7 b,c
	10	87,5 \pm 13,6 a	60,0 \pm 7,6 b,c
	1	74,4 \pm 13,9 a,b	53,4 \pm 8,5 b,c
	0,1	64,1 \pm 11,3 b,c	52,2 \pm 5,5 b,c
	0,01	62,8 \pm 8,7 b,c	45,9 \pm 2,8 c

Os valores de resistência da porcelana VM7 foram maiores do que aqueles obtidos para a porcelana UD independentemente do pH de armazenamento e da taxa de carregamento, entretanto as diferenças nem sempre foram estatisticamente significativas. Em média a porcelana VM7 foi 34% mais resistente do que a porcelana UD. Com relação ao efeito do pH na resistência, a Tabela 5.2 mostra que, para a porcelana VM7, quando se considera uma mesma velocidade de carregamento, nota-se que o valor de resistência medido em pH 3,5 e 10 (S3,5 e S10) foram sempre menores do que aqueles medidos em pH 7,0, entretanto as diferenças não foram estatisticamente significativas. Para a porcelana UD, os valores de resistência em pH 10 foram menores do que aqueles medidos em pH 7,0, porém quando se comparam os valores medidos neste último pH com os obtidos para pH 3,5 é possível notar que, em algumas taxas de carregamento (100 e 10 MPa/s), houve um aumento numérico do valor. Novamente, nenhuma das comparações entre os valores de resistência nos diferentes pHs (considerando-se a mesma taxa de carregamento) foi estatisticamente diferente.

A Tabela 5.3 apresenta os valores calculados para os parâmetros de fadiga dinâmica e seus respectivos desvios-padrão. Para a porcelana UD, os valores de n (coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico) obtidos nos pHs 7,0 e 10 foram semelhantes (40,8 e 39,6, respectivamente) e maiores do que o valor de n obtido em pH 3,5 (26,5). Para a porcelana VM7, os valores de n nos diferentes pHs foram muito semelhantes, sendo que o valor variou de 29,9 a 31,2. A comparação entre os valores de n dos dois materiais tem de ser feita levando-se em conta o pH do meio de armazenamento. Assim, nos pHs 7,0 e 10, a porcelana UD obteve os maiores valores de n . Entretanto, no pH 3,5, a porcelana VM7 é que obteve o maior valor de n . Esses resultados podem ser visualizados nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 (correlação entre resistência e taxa de tensão), já que a inclinação das retas é dada pelo valor de n (quanto maior o valor, menor a inclinação). Assim, o maior valor de n da porcelana UD em relação ao valor da VM7 em pH 7,0, pode ser notada pela diferença entre as inclinações das retas observadas na Figura 5.5.

Com relação ao parâmetro escalar, a Tabela 5.3 mostra que a porcelana VM7 apresentou valores de s_{fo} 33% maiores (em média) do que aos valores calculados para a porcelana UD. Com relação ao efeito do pH neste parâmetro, notou-se que para a porcelana UD, o valor de s_{fo} nos pHs 3,5 e 7 (57,9 e 58,3 MPa, respectivamente) foram semelhantes e maiores do que aquele calculado para o pH 10 (53,2 MPa). Para a porcelana VM7, o valor de s_{fo} obtido para o pH 7,0 (79,6 MPa) foi maior do que o dos outros dois pHs (pH 3,5: 73,2 MPa e pH 10: 71,8 MPa), os quais foram considerados semelhantes.

Tabela 5.3 - Parâmetros do ensaio de fadiga dinâmica para os materiais estudados nas condições de armazenamento da Tabela 4.2: n - coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico; s_{fo} - constante escalar

Porcelana	Condição de Armazenamento	$n \pm dp$	$s_{fo} \pm dp$ (MPa)
UD	S3,5	$26,5 \pm 4,2$	$57,8 \pm 0,02$
	S7	$40,8 \pm 10,2$	$58,3 \pm 0,02$
	S10	$39,6 \pm 8,9$	$53,2 \pm 0,02$
VM7	S3,5	$29,9 \pm 8,1$	$73,1 \pm 0,03$
	S7	$31,2 \pm 7,1$	$79,6 \pm 0,02$
	S10	$30,4 \pm 7,6$	$71,8 \pm 0,03$

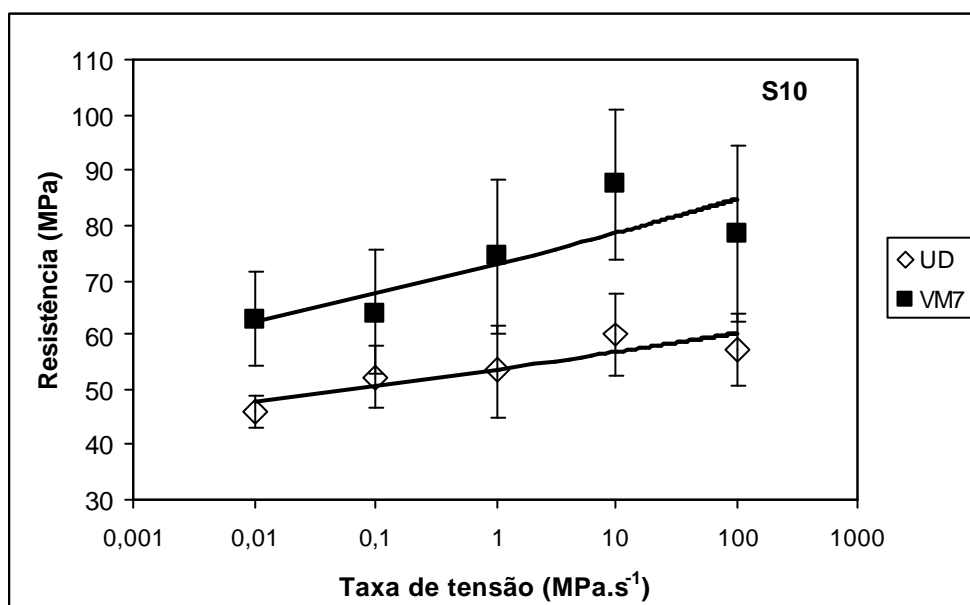


Figura 5.4 - Correlação entre os valores médios de resistência flexural (MPa) e a taxa de carregamento (MPa/s⁻¹) para espécimes das porcelanas UD e VM7 armazenados na condição S10 da Tabela 4.2 (pH 10,0)

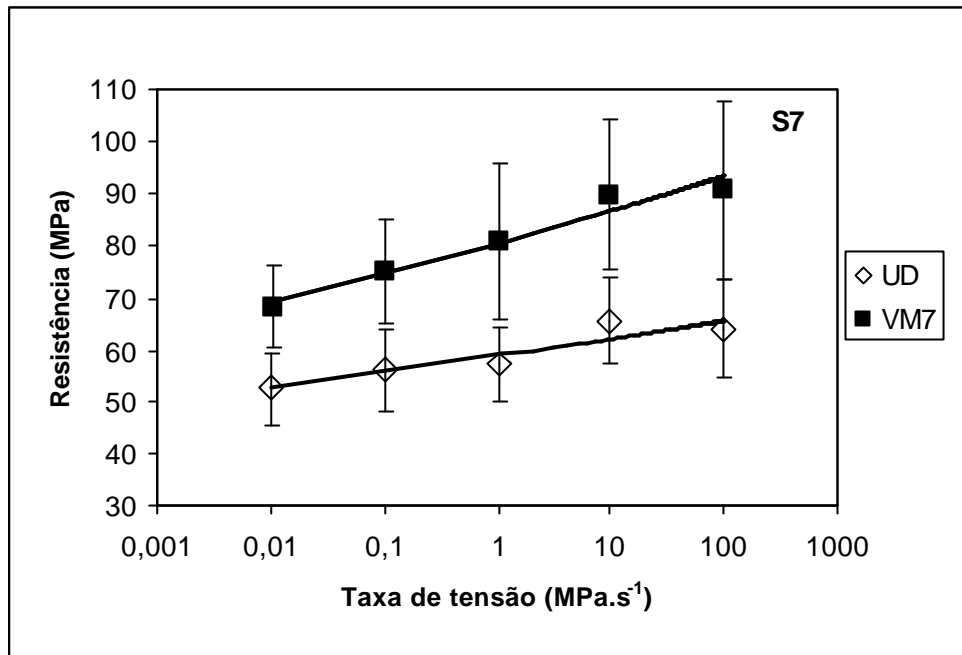


Figura 5.5 - Correlação entre os valores médios de resistência flexural (MPa) e a taxa de carregamento (MPa/s⁻¹) para espécimes das porcelanas UD e VM7 armazenados na condição S7 da Tabela 4.2 (pH 7,0)

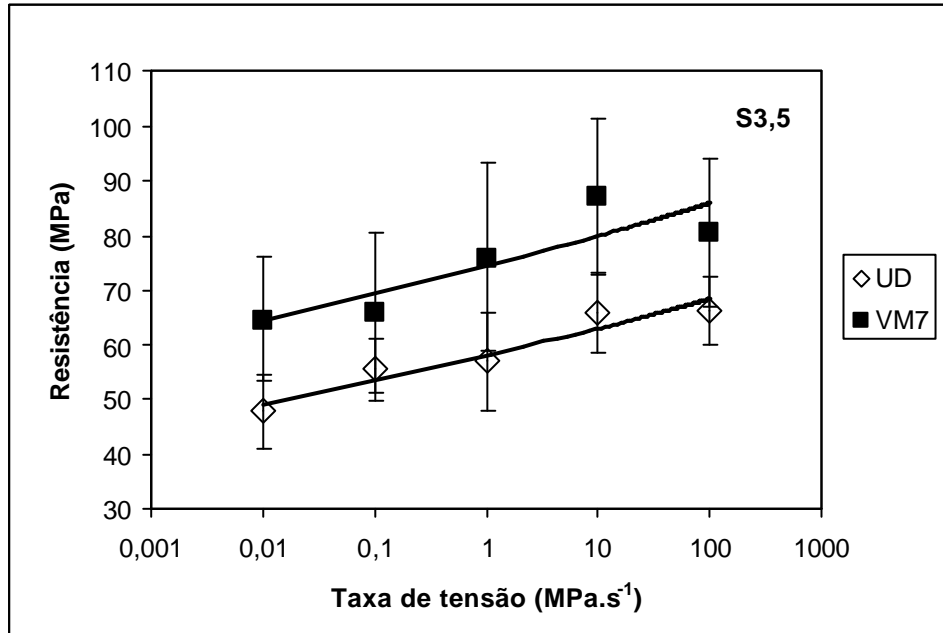


Figura 5.6 - Correlação entre os valores médios de resistência flexural (MPa) e a taxa de carregamento (MPa/s⁻¹) para espécimes das porcelanas UD e VM7 armazenados na condição S3,5 da Tabela 4.2 (pH 3,5)

A Figura 5.7 apresenta um exemplo de curva de “tempo de vida” (“lifetime curve”) obtida para a porcelana VM7 em pH 7,0. Essa Figura apresenta a correlação entre o logaritmo da tensão de fratura versus o logaritmo do tempo até fratura dos espécimes ensaiados no teste de fadiga dinâmica. A curva obtida a partir da regressão foi estendida até tempos acima de 10 anos para que se possa prever a carga de fratura do material após longos tempos de vida. As Figuras 5.8 e 5.9 apresentam as curvas de “tempo de vida” para as porcelanas VM7 e UD, nos três pHs estudados.

Na Figura 5.8, nota-se que para a porcelana VM7, as curvas de tempo de vida nos diferentes pHs são aproximadamente paralelas. Considerando-se a predição feita pela análise de regressão, a tensão de fratura desse material após 10 anos será de aproximadamente 46 MPa em pH 10; 51 MPa em pH 7,0 e 47 MPa em pH 3,5. A Figura 5.9 mostra que para a porcelana UD há uma diferença significativa na inclinação da curva de tempo de vida obtida para o pH 3,5 em relação às inclinações obtidas para os outros dois pHs, as quais foram similares. A predição da análise de regressão mostra que a tensão de fratura desse material após 10 anos será de aproximadamente 37 MPa em pH 10; 41 MPa em pH 7,0 e 33 MPa em pH 3,5.

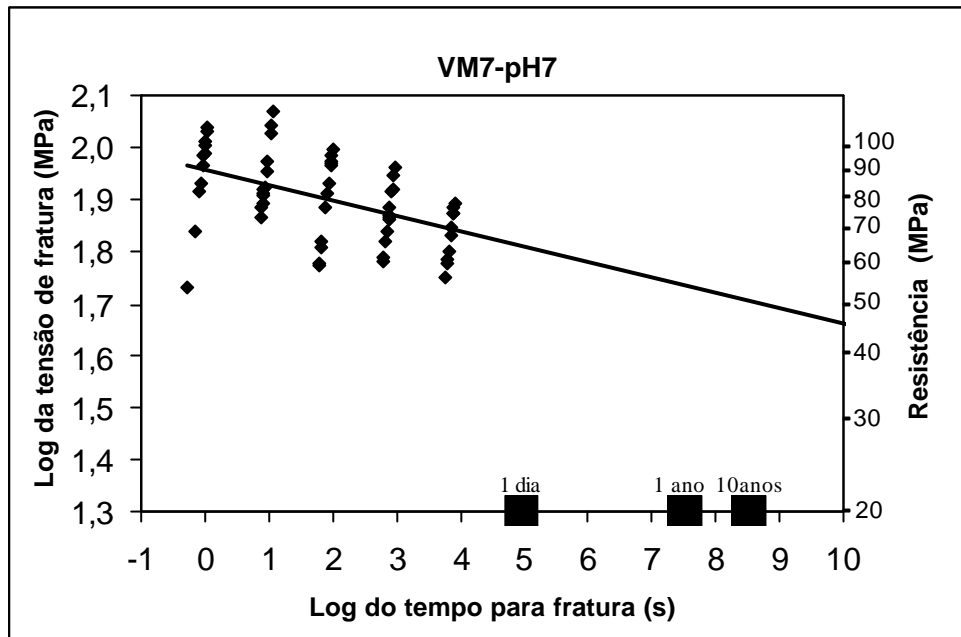


Figura 5.7 – Curva de “tempo de vida” (“lifetime curve”) obtida para a porcelana VM7 em pH 7 (grupo S7 descrito na Tabela 4.2), através da correlação entre o Log do tempo até fratura (s) e o Log da tensão de fratura (MPa).

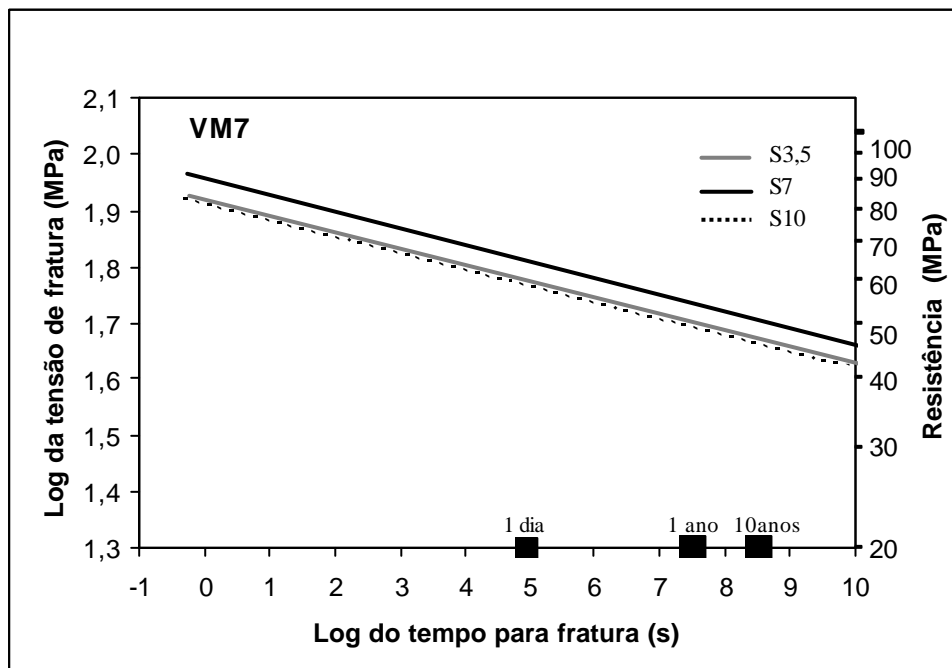


Figura 5.8 – Correlação entre o Log do tempo até fratura (s) e o Log da tensão de fratura (MPa) para a porcelana UD em função das condições de armazenamento descritas na Tabela 4.2 (pHs 3,5; 7,0 e 10,0).

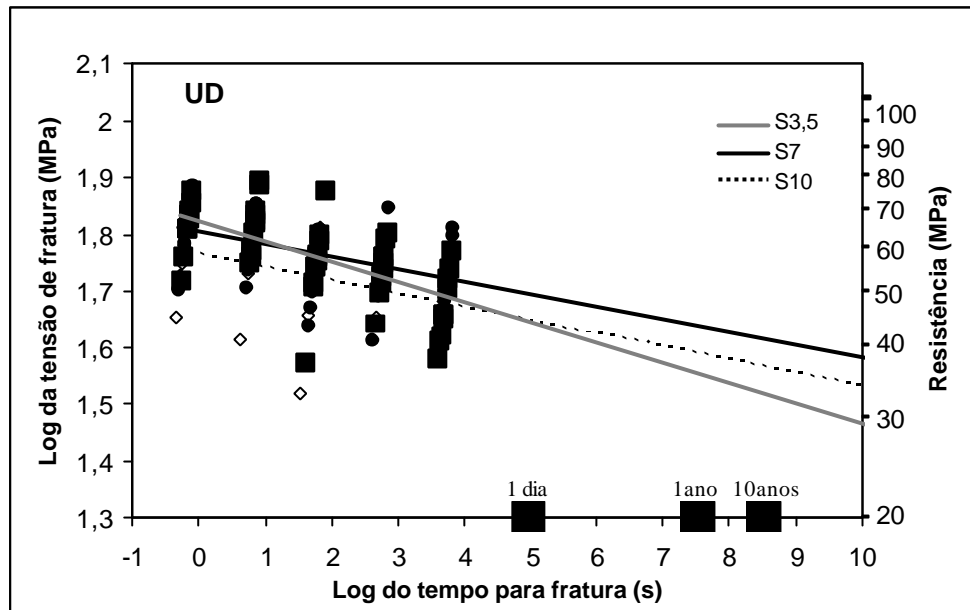


Figura 5.9 – Correlação entre o log do tempo até fratura (s) e o log da tensão de fratura (MPa) para a porcelana VM7 em função das condições de armazenamento descritas na Tabela 4.2 (pHs 3,5; 7,0 e 10,0)

A Figura 5.10 apresenta a micrografia óptica da superfície de fratura de um dos espécimes fraturados no ensaio de resistência em saliva artificial com pH 7,0 (Grupo SA da Tabela 4.2). Nesta figura, as duas fotos são iguais, mas na foto da direita o defeito iniciador da fratura foi delineado com a ajuda de um programa para tratamento de imagem (Adobe Photoshop 7.0[®]). O defeito apresentado na Figura 5.10 é superficial e com formato semi-elíptico. A elipse maior representa o provável tamanho do defeito após a ocorrência do fenômeno do crescimento subcrítico antes do momento da fratura. As Figuras 5.11 e 5.12 são semelhantes à Figura 5.10, mas representam as micrografias ópticas das superfícies de fratura de espécimes das porcelanas UD e VM7, respectivamente, fraturados no ensaio de fadiga dinâmica a 1 MPa/s no pH 7,0, apresentando da mesma forma que a Figura 5.10 defeitos superficiais com formato semi-elíptico.

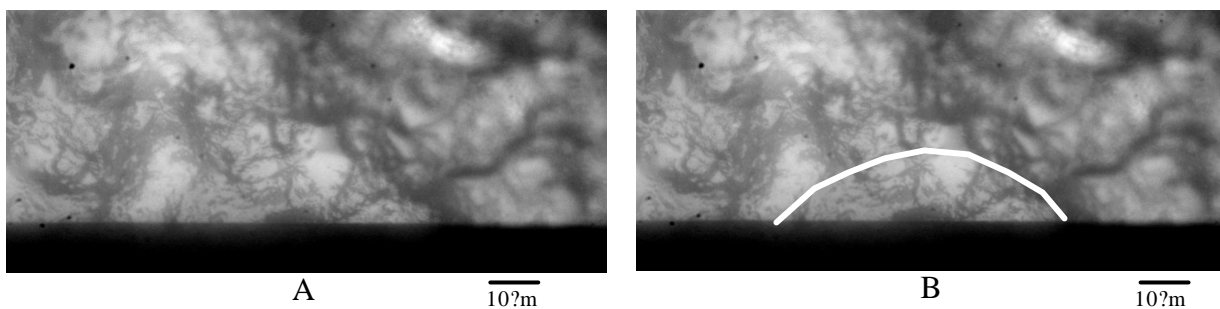


Figura 5.10 - Superfície de fratura de um espécime (porcelana UD) após ensaio de resistência à flexão do grupo SA (Figura 5.3) descrito na Tabela 4.2, ensaiado em saliva artificial pH=7 a 37°C. As fotos são idênticas, porém, em B foi delineado o defeito iniciador da fratura

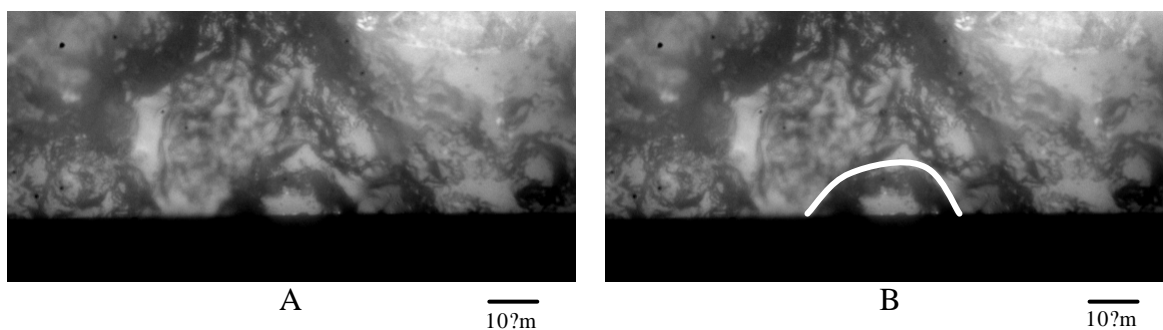


Figura 5.11 - Superfície de fratura de um espécime da porcelana UD do grupo S7 (Tabela 4.2) armazenado e ensaiado em saliva com pH=7 a taxa de 1MPa/s em fadiga dinâmica. As fotos são idênticas, porém, em B foi delineado o defeito iniciador da fratura

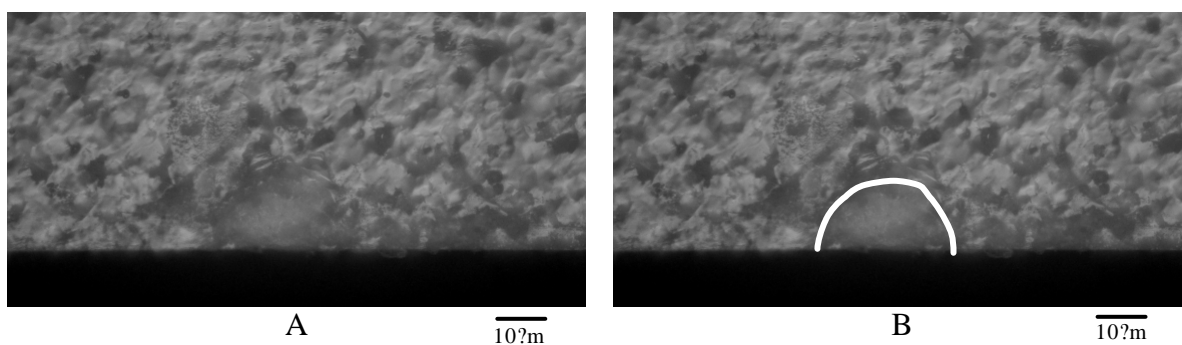


Figura 5.12 - Superfície de fratura de um espécime da porcelana VM7 do grupo S7 (Tabela 4.2) armazenado e ensaiado em saliva pH=7 a taxa de 1MPa/s na fadiga dinâmica. As fotos são idênticas, porém, em B foi delineado o defeito iniciador da fratura

5.3 Dureza e tenacidade à fratura.

Nessa parte deste capítulo são apresentados os resultados de tenacidade à fratura (K_{Ic}) e dureza Vickers (HV) realizados nos fragmentos dos espécimes após o ensaio de resistência à flexão a 1 MPa/s nos diferentes pHs (3,5; 7,0 e 10,0) e em espécimes mantidos a seco (SA) (n=10). A Figura 5.13 mostra uma indentação típica realizada na superfície polida de um espécime de porcelana UD.

A Tabela 5.4 e a Figura 5.14 mostram que os valores de dureza dos dois materiais diminuíram conforme o pH foi aumentado. Entretanto, somente a diferença entre o grupo armazenado a seco (SA) e o grupo armazenado em pH 10 (S10) foi estatisticamente significativa para as duas porcelanas. A dureza da porcelana UD foi numericamente maior do que a da VM7 em todas as condições de armazenamento, entretanto essas diferenças não foram estatisticamente significativas. Com relação à tenacidade, a Tabela 5.4 e a Figura 5.15 mostram que o pH não influencia significativamente nas médias obtidas para os dois materiais. Entretanto, é possível notar que a porcelana UD apresentou tenacidade à fratura significativamente maior do que a da porcelana VM7, independentemente do meio de armazenamento.

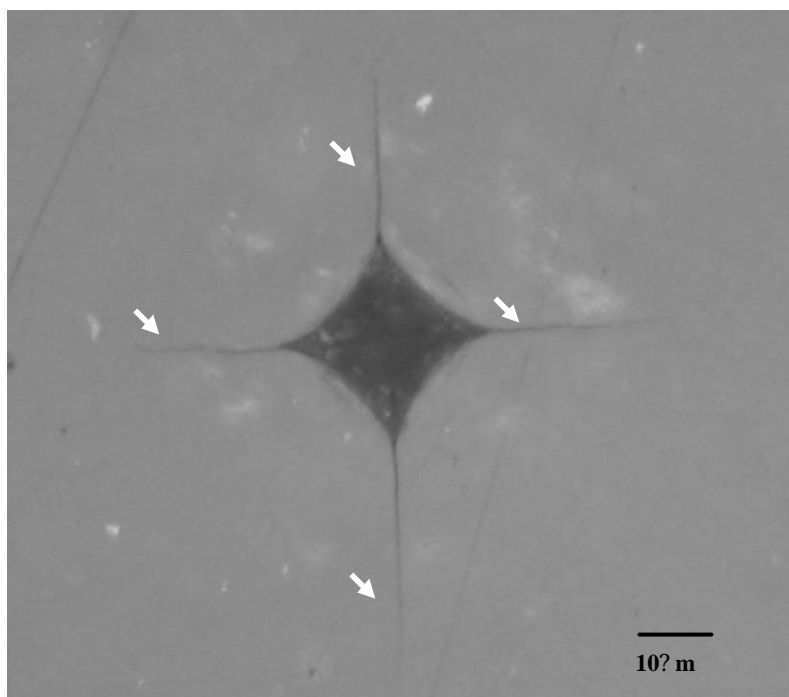


Figura 5.13 – Micrografia mostrando a impressão de uma indentação Vickers realizada na superfície polida da porcelana UD. Setas indicam a formação das trincas radiais a partir dos vértices da indentação.

Tabela 5.4 – Valores médios de tenacidade à fratura (K_{Ic}) e dureza Vickers (HV) com os respectivos desvios-padrão para as porcelanas UD e VM7 em função das condições de armazenamento descritas na Tabela 4.2. Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

Parâmetros	Condição de armazenamento	Média±Desvio Padrão	
		UD	VM7
K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	SA	1,07 ± 0,07 a	0,81 ± 0,04 b
	S3,5	0,97 ± 0,09 a	0,78 ± 0,05 b
	S7	1,00 ± 0,12 a	0,80 ± 0,10 b
	S10	0,96 ± 0,11 a	0,77 ± 0,02 b
HV (GPa)	SA	7,2 ± 0,5 a	6,5 ± 0,7 a,b
	S3,5	6,8 ± 0,6 a,b	6,3 ± 0,5 b,c
	S7	6,5 ± 0,5 a,b	6,2 ± 0,6 b,c
	S10	6,2 ± 0,6 b,c	5,7 ± 0,4 c

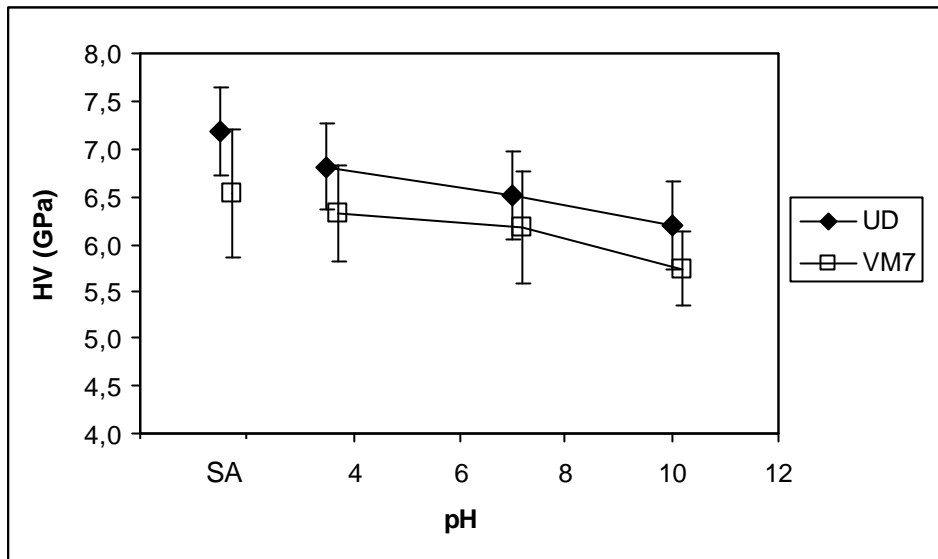


Figura 5.14 – Valores médios de dureza Vickers em função do pH do meio para os materiais estudados (UD e VM7). O grupo SA, apesar de não ser uma variável quantitativa, foi inserido no eixo x para que pudesse ser comparado com os outros grupos. As médias das duas porcelanas foram levemente desalinhadas em relação ao eixo x para facilitar a visualização dos valores médios.

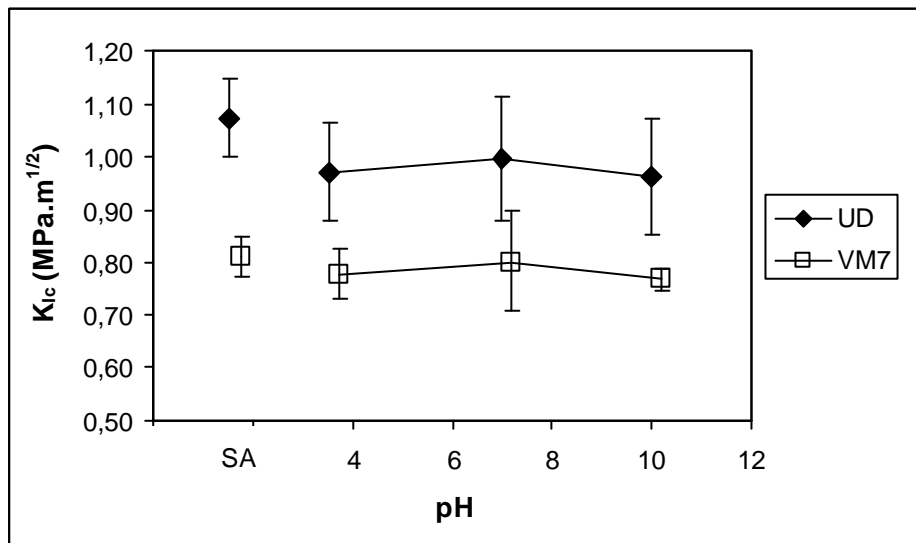


Figura 5.15 – Valores médios de tenacidade à fratura em função das condições de armazenamento descritas na Tabela 4.2 para os materiais estudados (UD e VM7). O grupo SA, apesar de não ser uma variável quantitativa, foi inserido no eixo x para que pudesse ser comparado com os outros grupos. As médias das duas porcelanas foram levemente desalinhadas em relação ao eixo x para facilitar a visualização dos valores médios.

5.4 Análise Microestrutural

Os resultados de módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (?) e densidade (?) encontram-se na Tabela 5.5. O módulo de elasticidade e a densidade da porcelana UD foram maiores do que os da VM7. O coeficiente de Poisson dos dois materiais foi semelhante.

Tabela 5.5 – Valores (média \pm desvio-padrão) do módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (?) e densidade (?) das porcelanas Ultropoline Dentina (UD) e Veneer Material 7 (VM7)

	E (GPa)	?	? (g/cm³)
UD	74,38 \pm 2,41	0,223 \pm 0,009	2,46 \pm 0,07
VM7	66,00 \pm 3,46	0,220 \pm 0,001	2,35 \pm 0,01

A Figura 5.16 apresenta os difratogramas dos pós de partida das duas porcelanas estudadas. O difratograma da porcelana UD apresenta fase cristalina leucita, cujos picos de difração mostram intensidades relativas próximas às do padrão do cartão JCPDS 38-1423, além da banda larga característica da fase amorfa. Já o difratograma da porcelana VM7 mostra uma banda larga decorrente de fase amorfa exclusivamente.

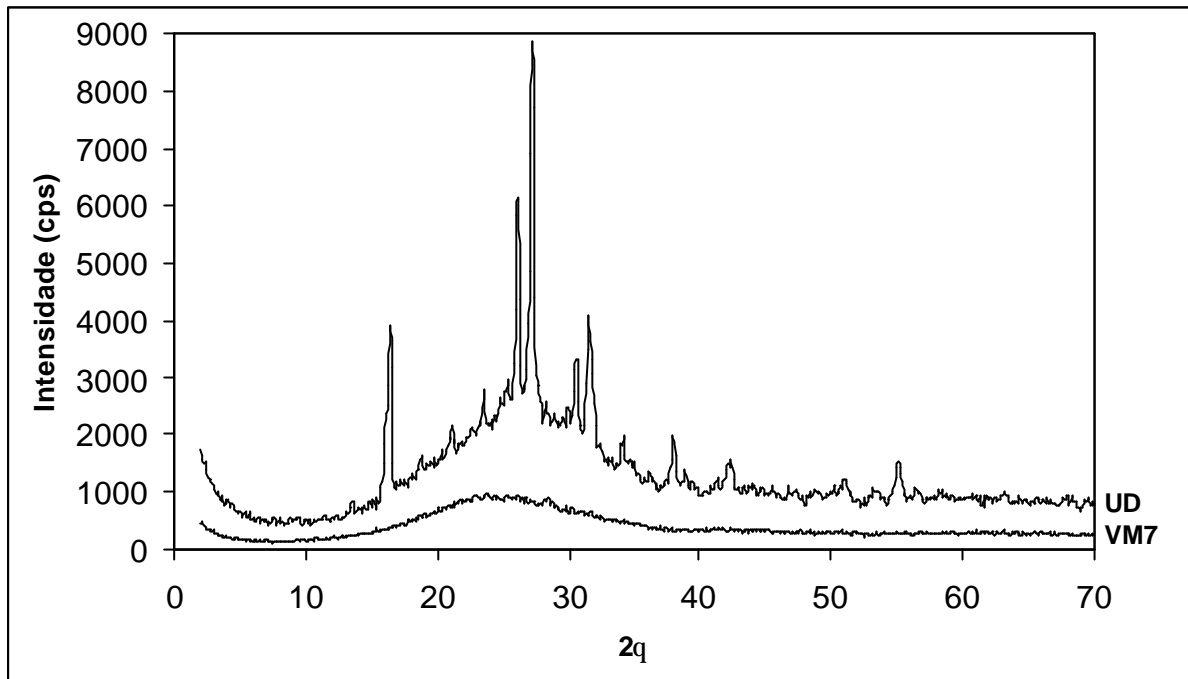


Figura 5.16 - Difratogramas dos pós de partida das porcelanas UD e VM7. A escala de intensidade só vale para a porcelana VM7. O difratograma da porcelana UD foi deslocado para cima para facilitar a visualização dos picos de difração

A Figura 5.17-A mostra a superfície da porcelana UD após condicionamento realizado com HF 2% por 15 segundos, o qual revelou partículas de segunda fase (leucita, segundo o resultado de DRX). Na Figura 5.17-B é possível observar uma imagem gerada no programa Adobe PhotoShop em que somente as partículas de leucita estão demarcadas. A fração volumétrica de leucita medida foi de 13,2%, sendo que as partículas encontravam-se heterogeneamente distribuídas na matriz vítrea (formando aglomerados), o que pode ser notado na Figura 5.17-B. Os cristais de leucita apresentaram forma equiaxial, sendo que algumas trincas ao redor das partículas de leucita foram observadas (Figura 5.17A). Ainda na Figura 5.17A, notam-se partículas aciculares espalhadas ao longo de toda a superfície. Essas partículas são provavelmente precipitados formados pela reação do HF com a porcelana e que ficaram fortemente aderidos à superfície.

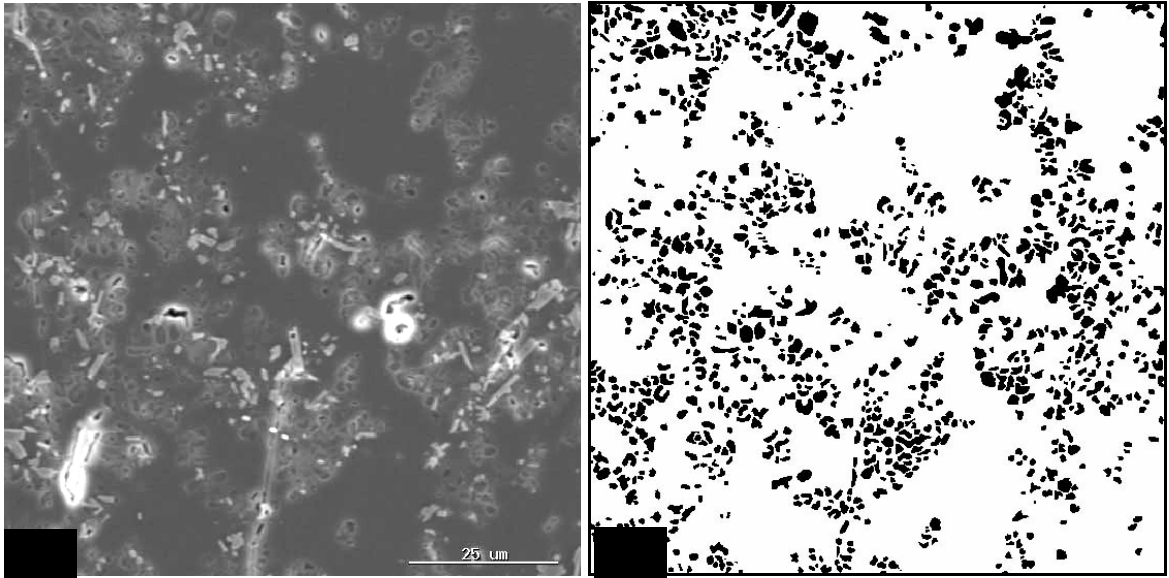


Figura 5.17 - A - Microestrutura da porcelana UD após condicionamento com HF 2% 15s. B-Delineamento dos cristais de leucita que foram submetidos ao analisador de imagens

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam os histogramas das distribuições de área e tamanho de partículas, respectivamente, da porcelana UD. A Figura 5.18 mostra que os valores de área mais frequentes variaram de 0,5 a 2,0 μm^2 . O tamanho médio de área calculado foi de 1,67 μm^2 . A Figura 5.19 mostra que os tamanhos de partícula mais frequentes são aqueles variando de 0,8 a 2,2 μm . O tamanho médio de partícula calculado foi de 1,4 μm .

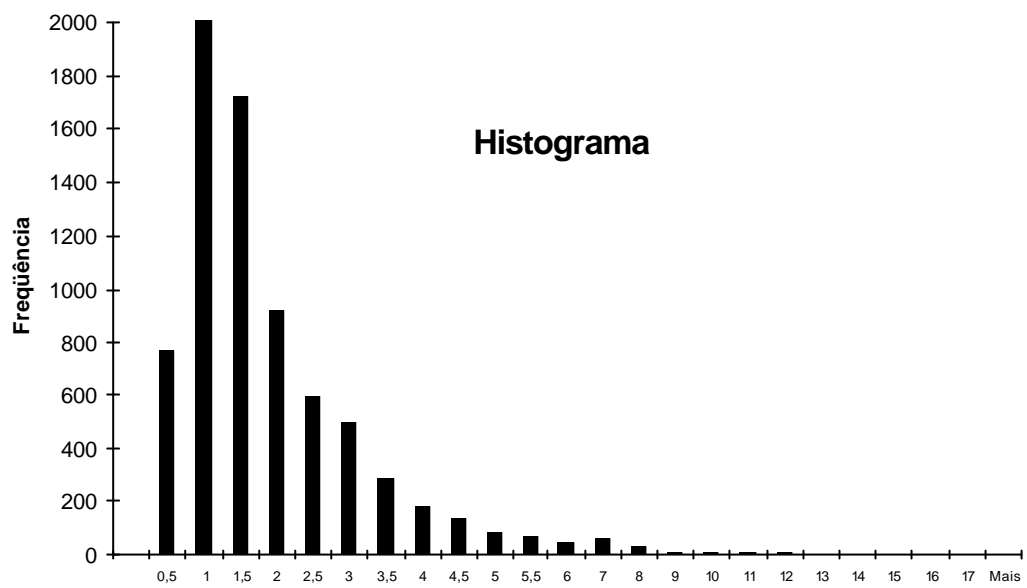


Figura 5.18 - Distribuição da área (μm^2) dos cristais de leucita dispersos na fase vítrea da porcelana Ultropaline Dentina (UD)

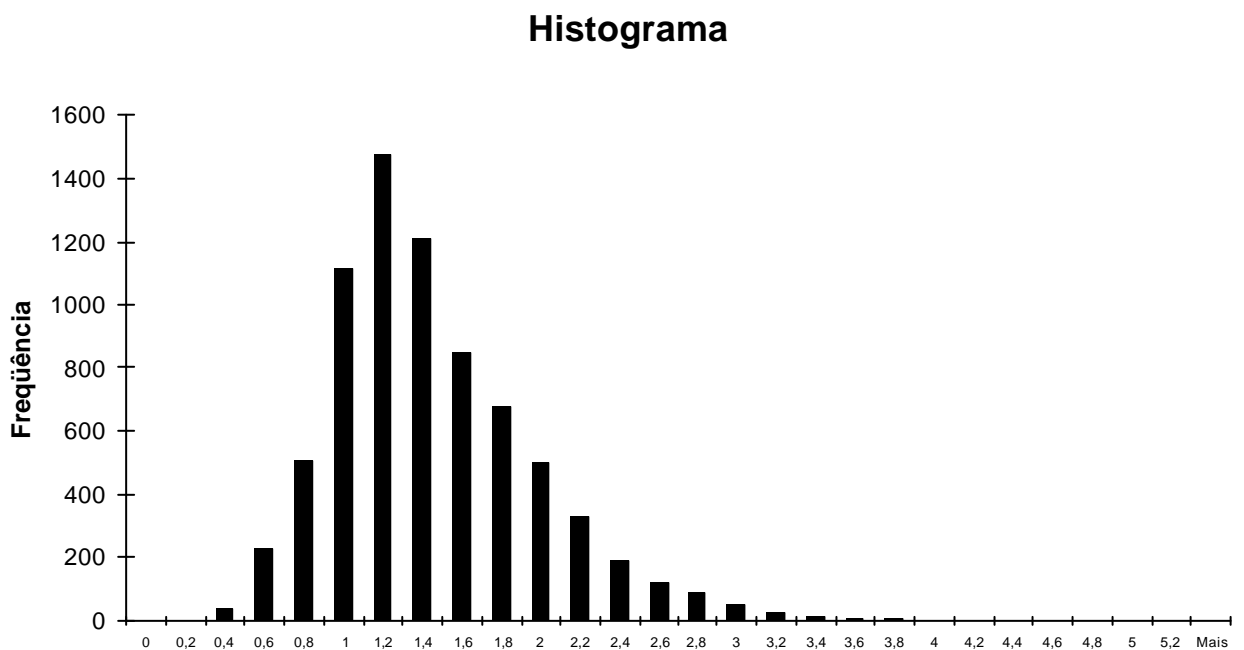


Figura 5.19 - Distribuição do diâmetro (μm) dos cristais de leucita dispersos na fase vítrea da porcelana Ultropaline Dentina (UD)

A Figura 5.20 apresenta a microestrutura da porcelana VM7. O condicionamento dessa porcelana não revelou a presença de partículas de segunda fase ou de trincas, entretanto foi possível notar a presença de partículas com tamanho variando de 50 a 100 μm e formato irregular e que provavelmente são porções da matriz vítrea mais resistentes ao ataque.

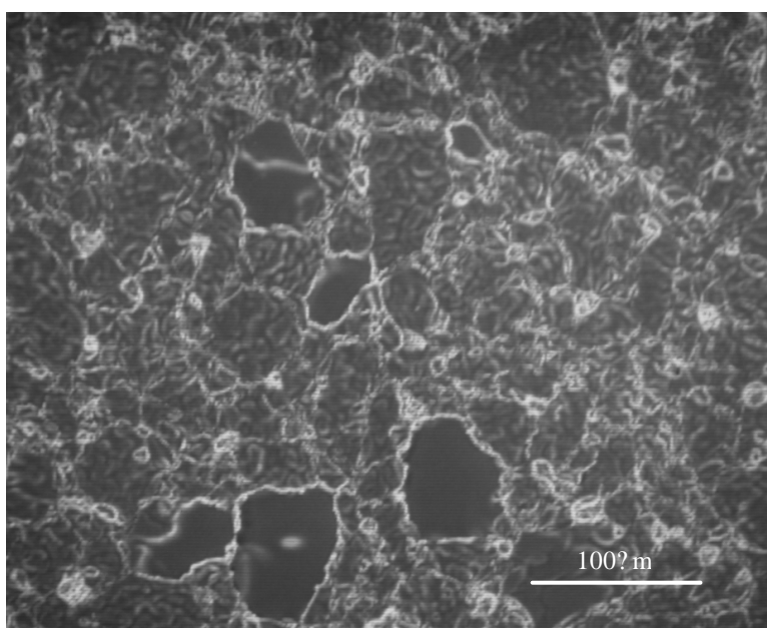


Figura 5.20 - Micrografia da superfície da porcelana Veneer Material 7 (VM7) atacada com HF 2% por 15 segundos.

A Tabela 5.6 apresenta a análise química semi-quantitativa dos pós dos materiais estudados. Notou-se que para ambos os materiais, os principais componentes são SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O e CaO . A porcelana VM7 apresentou maior percentual de SiO_2 (66,76%) do que a UD (60,81%). Com relação a K_2O e Na_2O , a porcelana UD apresentou maiores teores em relação à VM7. Os teores de Al_2O_3 e CaO foram semelhantes para os dois materiais.

Tabela 5.6 – Análise química semi-quantitativa (% em massa) por fluorescência de raios X das porcelanas Veneer Material 7 (VM7) e Ultropaline Dentina (UD).

	VM7	UD
SiO₂	66,76	60,81
Al₂O₃	15,64	16,43
K₂O	10,48	12,96
Na₂O	3,23	5,12
CaO	2,71	2,95
Fe₂O₃	0,06	0,11
NiO	0,01	0,01
ZrO₂	0,82	0,35
TiO₂	0,04	0,59
MgO	0,00	0,50
Y₂O₃	0,17	0,00
Rb₂O	0,05	0,01
ZnO	0,00	0,04
SrO	0,01	0,00
Cr₂O₃	0,00	0,01
PbO	0,02	0,00
P₂O₅	0,00	0,05
Cl	0,00	0,04
SO₃	0,00	0,03
Soma	100,00	100,00

6 DISCUSSÃO

Os resultados do presente estudo mostraram que, para porcelanas odontológicas, o efeito do pH na susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas (determinado pelo valor do coeficiente n) depende do material estudado. Enquanto a porcelana vítrea (VM7) não teve seu valor de n significativamente alterado quando ensaiada em diferentes pHs, a porcelana à base de leucita (UD) apresentou uma queda significativa no valor de n quando armazenada em pH ácido (3,5). Essa constatação tem um importante significado clínico já que indica como será o comportamento desses materiais na cavidade oral, onde o pH sofre freqüentes alterações devido à ingestão dos diferentes tipos de alimentos (TEN CATE; DUIJISTERS, 1982).

Os resultados obtidos para a porcelana VM7 mostraram que os defeitos pré-existentes neste material terão uma mesma taxa de crescimento ao longo do tempo, independentemente pH da cavidade oral. Já a porcelana UD é mais susceptível ao crescimento trincas quando o pH torna-se ácido, já que o valor de n em pH 3,5 foi o mais baixo de todo o experimento (Tabela 5.3). Este comportamento é desvantajoso para este material principalmente considerando-se que o pH da cavidade oral torna-se ácido todas as vezes que o indivíduo ingere alimentos ricos em carboidratos (FEATHERSTONE et al., 1985). Apesar do menor valor de n da porcelana UD em pH ácido em relação à VM7 (Tabela 5.3), é preciso considerar que, em pH neutro e básico, os valores de n da porcelana UD (ao redor de 40) foram maiores do que os da VM7 (ao redor de 30). Esses resultados denotam uma menor taxa de crescimento de defeitos da porcelana UD nesses dois pHs.

A análise dos valores de n dos dois materiais deve ser feita em conjunto com a comparação dos respectivos parâmetros escalares (σ_{f0}), os quais são indicativos da resistência

média do material nos tempos iniciais (FAIRHURST et al., 1993). Com relação a este parâmetro, a porcelana VM7 mostrou-se superior à UD, já que seus valores de σ_{f0} variaram ao redor de 75 MPa, enquanto os valores da UD variaram ao redor de 55 MPa (Tabela 5.3). Uma possível explicação desses resultados é o fato da porcelana VM7 apresentar defeitos microestruturais menores e em menor quantidade do que os encontrados na UD, resultando em valores de resistência maiores (CESAR et al., 2006). De fato, a análise microestrutural mostrou que a porcelana UD apresentava pequenas trincas ao redor dos cristais de leucita, sendo que esses defeitos não foram visualizados na porcelana VM7. Outro fator que pode ter contribuído para a diferença nos valores de σ_{f0} dos dois materiais são as diferenças nas suas composições químicas, as quais podem ser observadas na Tabela 5.6.

Considerando-se os parâmetros n e σ_{f0} conjuntamente, é possível dizer que, em pH ácido, a porcelana VM7 apresentou um desempenho muito superior ao da UD, já que apresentou maior resistência inicial (maior σ_{f0}) e menor taxa de crescimento defeitos (maior n). Já nos pHs neutro e básico, a porcelana UD apresentou a vantagem de possuir defeitos que crescem em menor taxa do que os da VM7, entretanto os baixos valores de σ_{f0} da porcelana UD mostraram que provavelmente seus defeitos intrínsecos nos tempos iniciais eram maiores do que os da VM7. Essa hipótese de que os tamanhos dos defeitos foram maiores na porcelana UD é reforçada pelo fato do valor de K_{Ic} deste material ser maior do que o da porcelana VM7 (Tabela 5.4), já que o tamanho do defeito crítico pode ser calculado pela seguinte equação:

$$a^{1/2} = \frac{K_{Ic}}{\sigma \cdot Y}$$

equação. 6.1

onde, a é o tamanho do defeito crítico, K_{Ic} é a tenacidade à fratura, σ_c a resistência à flexão e Y é a constante geométrica. Assim, no caso da porcelana UD, um valor de K_{Ic} mais alto em conjunto com um valor de σ_c mais baixo indica que o tamanho do defeito crítico foi maior para esse material (considerando-se Y constante). Entretanto, uma análise fractográfica mais detalhada do que aquela apresentada nas Figuras 5.10 a 5.12 precisa ser realizada para confirmar a diferença entre os tamanhos dos defeitos iniciadores da fratura para as duas porcelanas.

As curvas de tempo de vida apresentadas nas Figuras 5.8 e 5.9 ajudam a compreender melhor as diferenças observadas nos parâmetros de fadiga das duas porcelanas (MYERS et al., 1994a). A inclinação dessas curvas (obtidas por meio da análise de regressão) está diretamente relacionada ao valor de n do material sendo que quanto maior o valor, menor a inclinação e conseqüentemente menor a degradação da resistência com o passar do tempo (TWIGGS et al., 1995). Assim, o pior desempenho da porcelana UD em pH 3,5 pode ser notado pela maior inclinação da curva deste pH na Figura 5.9, sendo que a queda no valor de resistência após 10 anos foi de 43% e o valor de resistência previsto após este período foi de 36,8 MPa (Figura 6.1). Para a porcelana VM7, o valor de resistência após 10 anos em pH 3,5 diminuiu 36% (Figura 6.2), e o valor de resistência previsto após este período foi de 47 MPa (27% maior do que o valor previsto para a porcelana UD).

A comparação das curvas de tempo de vida das duas porcelanas nos pHs 7,0 e 10,0 corrobora a discussão feita acima sobre a presença de defeitos críticos maiores na porcelana UD. A queda no valor de resistência após 10 anos para este material nos pHs 7,0 e 10 (~30%) foi menor do que a queda observada para porcelana VM7 (36%) (Figuras 6.1 e 6.2). Entretanto, quando se comparam os valores de resistência residual previstos, nota-se que a porcelana VM7 apresentará resistência ao redor de 49 MPa após 10 anos (em pH neutro ou básico), enquanto a porcelana UD apresentará valores ao redor de 38 MPa nesses mesmos

pHs. Assim, pode-se considerar que a VM7 apresenta um melhor desempenho mecânico em pH 7,0 e 10,0, já que, apesar de apresentar maior taxa de degradação da resistência ao longo do tempo, sua resistência prevista ao final de 10 anos ainda é 29% maior do que aquela prevista para a porcelana UD no mesmo período. Considerando-se os valores de resistência após 10 anos e os valores de K_{Ic} dos dois materiais, pode-se concluir pela equação 6.1 que após esse tempo o tamanho dos defeitos da porcelana UD ainda serão maiores do que os defeitos da VM7, isto porque a tenacidade da UD é maior do que a da VM7, mas esta última apresenta maior resistência.

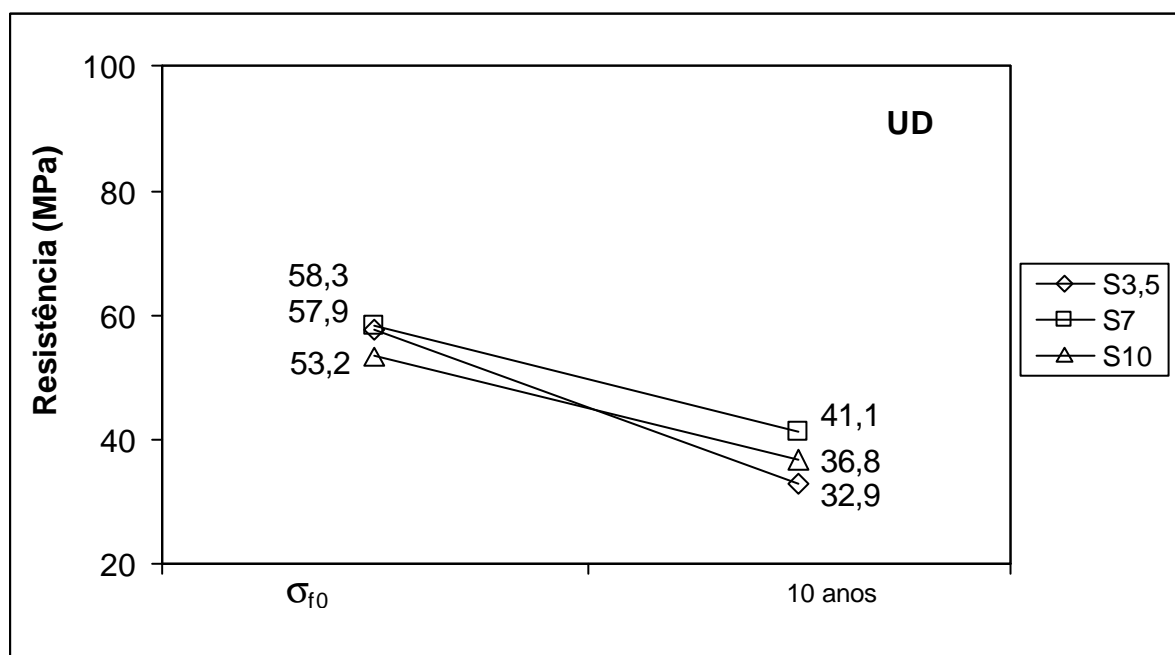


Figura 6.1 – Valores do parâmetro escalar (σ_{f0}) e da resistência prevista após 10 anos para a porcelana UD armazenada nas condições experimentais da Tabela 4.2 (S3,5; S7 e S10)

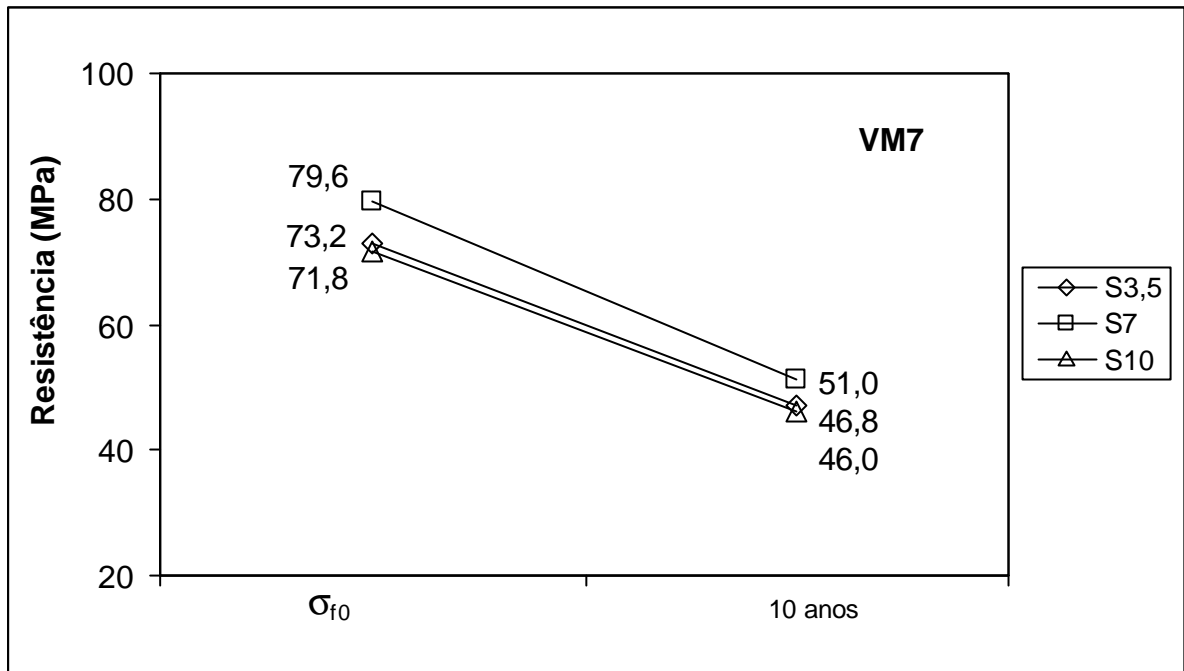


Figura 6.2 – Valores do parâmetro escalar (σ_{f0}) e da resistência prevista até 10 anos para a porcelana VM7 armazenada nas condições experimentais da Tabela 4.2 (S3,5; S7 e S10)

O menor valor de n da porcelana UD em pH ácido não era esperado neste estudo. Esperava-se que o pH básico resultasse em uma maior susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas, já que Wiederhorn e Johnson (1973) demonstraram que há uma correlação positiva entre o pH do ambiente e a taxa de crescimento de defeitos em vidros de silicato (a taxa de crescimento dos defeitos é menor conforme o pH do meio de armazenamento diminui). Entretanto, um estudo que avaliou a corrosão de porcelanas odontológicas imersas em diferentes soluções mostrou que a liberação de elementos químicos (principalmente K, Na, Si e Al) é maior em pH 2,4 (ácido acético) do que em pH neutro (MILLEDING et al., 2003).

Apesar do pH básico não ter alterado os valores de n dos materiais em relação ao pH neutro, tanto os resultados preliminares (Figura 5.2) como os valores obtidos para σ_{f0} (Tabela 5.3) mostraram que o armazenamento das porcelanas em pH básico por 10 dias resulta em

degradação da resistência em relação ao pH neutro. Essa degradação pode ser explicada pelo fato de que soluções alcalinas contendo NaOH promovem a dissolução da superfície de vidros (TOMOZAWA; OKA; WAHL, 1981). A redução da resistência após armazenamento em pH básico, sem uma conseqüente alteração no valor de n , indica que a cinética da reação entre os íons OH e a sílica é um fator importante para a compreensão do fenômeno do crescimento subcrítico de trincas nas porcelanas estudadas. Aparentemente, essa reação na ponta da trinca ocorre com maior velocidade nos tempos iniciais, ou seja, nos dez dias de armazenamento, causando a queda observada nos valores de resistência com o aumento do pH. Após os dez dias de armazenamento, é possível que a velocidade da reação diminua significativamente em função da saturação da solução ou por falta de agitação da mesma. Desta forma, quando o ensaio de fadiga dinâmica é realizado (após os 10 dias de armazenamento), a baixa velocidade da reação acaba por resultar em valores de n semelhantes àqueles obtidos em pH neutro.

Quando se comparam os valores de resistência (σ_{f0}) (Tabela 5.3) e tenacidade à fratura (K_{Ic}) (Tabela 5.4) dos dois materiais estudados, nota-se que apesar das médias de K_{Ic} da porcelana UD serem significativamente maiores do que as da VM7, esta última é a que tem maior resistência. Esse fato aparentemente contraditório está de acordo com resultados de um estudo realizado previamente por este grupo de pesquisa (CESAR et al., 2006), no qual foi demonstrado que a resistência de porcelanas odontológicas aumenta com o aumento da tenacidade à fratura até o limite de $0,75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, a partir do qual o aumento da tenacidade resulta em queda na resistência. Essa correlação parece ser válida para os materiais testados neste estudo já que a porcelana UD ($K_{Ic} = 1,00 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ em pH 7,0) ultrapassou o limite descrito acima e teve menor σ_{f0} (58,3 MPa em pH 7,0) que o da VM7 ($K_{Ic} = 0,80 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e $\sigma_{f0} = 79,6 \text{ MPa}$, ambos em pH 7,0). Esse tipo de correlação entre tenacidade e resistência pode ser explicada pelas diferenças microestruturais entre os dois materiais. Assim, a presença de leucita na porcelana UD lhe confere maior tenacidade por conta do mecanismo de deflexão de

trincas, entretanto a sua resistência é comprometida pela presença de trincas decorrentes das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica da matriz vítrea e da leucita (MACKERT et al., 1994).

A utilização dos resultados do presente estudo com finalidade de prever o comportamento clínico das porcelanas testadas deve ser feita com cautela porque o ambiente bucal apresenta diferenças importantes em relação ao ambiente de armazenamento utilizado neste estudo. Enquanto neste estudo foram utilizadas soluções com pH constante, na cavidade bucal o pH sofre freqüentes variações de acordo com o pH dos alimentos e medicamentos ingeridos e de acordo com a produção de ácidos pela placa bacteriana. Além disso, outras características da cavidade bucal não foram consideradas, como, por exemplo, aplicação de cargas cíclicas, variações de temperatura, agitação da saliva, higienização das superfícies e presença de biofilme.

É importante considerar também que os resultados deste estudo são válidos para as situações clínicas em que os defeitos iniciadores da fratura nas porcelanas encontram-se em contato com a saliva, como no caso de conectores de prótese parcial fixa. Para as restaurações de porcelana tipo inlay, onlay e facetas, os resultados podem não ser totalmente válidos, pois estudos clínicos têm demonstrado que a fratura neste caso se inicia frequentemente a partir de defeitos presentes na face de cimentação da peça (THOMPSON; ANUSAVICE; MORRIS, 1994). Neste caso, a situação ambiental é diferente daquela avaliada neste estudo, pois os defeitos na superfície da porcelana irão crescer em função da variação do pH do cimento resinoso ao longo do tempo.

7 CONCLUSÕES

7.1 O efeito do pH no coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (n) foi diferente para os dois materiais estudados. Para a porcelana vítrea (VM7), o valor de n não variou significativamente em função do pH. Para a porcelana com leucita (UD), houve uma diminuição do valor de n quando o armazenamento foi realizado em pH 3,5.

7.2 O efeito do pH no parâmetro escalar (τ_{f0}) também foi diferente para os dois materiais. Para a porcelana VM7, tanto o pH ácido como o básico resultaram em menores valores de resistência em relação ao pH neutro. Para a porcelana UD, somente o armazenamento em pH básico resultou em queda do valor de τ_{f0} .

7.3 Os valores de n da porcelana UD foram maiores do que os da VM7 nos pHs 7 e 10. Entretanto, em pH 3,5, o valor de n da VM7 foi maior do que o da UD. Os valores de τ_{f0} da porcelana VM7 foram maiores do que os da UD, independentemente do pH de armazenamento.

7.4 Os valores de dureza dos dois materiais diminuiram conforme o pH foi aumentado, porém, somente a diferença entre o grupo armazenado a seco (SA) e o grupo armazenado em pH 10 (S10) foi estatisticamente significativa para as duas porcelanas. Não houve diferenças significativas entre os valores de dureza dos dois materiais.

7.5 Com relação à tenacidade, o pH não influenciou significativamente nas médias obtidas para os dois materiais. Entretanto, a porcelana UD apresentou tenacidade à fratura significativamente maior do que a porcelana VM7, independentemente do meio de armazenamento.

7.6 As curvas de tempo de vida mostraram que a porcelana VM7 apresentou um melhor desempenho mecânico do que a UD, já que as resistências à fratura após 10 anos foram maiores para a primeira independentemente do pH de armazenamento.

REFERÊNCIAS¹

Ali SMA. Prediction of the service life of dental porcelains by the measurements of post-indentation slow crack growth. *Dent Mater J* 1993;12(1):45-53.

Anstis G. A critical of indentation techniques for measuring fracture toughness: I direct crack measurements. *J Am Cerm Soc* 1981;64:533-8.

Anusavice KJ, Lee RB. Effect of firing temperature and water exposure and crack propagation in unglazed porcelain. *J Dent Res* 1989;68(6):1075-81.

American Society for Testing and Materials. C 1161-2002. Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature. *Annual Book of ASTM* 2002.

American Society for Testing and Materials, C 1368-00 Standard test method for determination of slow crack growth parameters of advanced ceramics by constant stress-rate flexural testing at ambient temperature. *Annual Book of ASTM*. 2001;15(1):1-9.

Barsoum MW. *Fundamental of ceramics*. Singapore: McGraw Hill; 1997.

Braga RR, Ballester RY, Daronch M. Influence of time and adhesive system on the extrusion shear strength between feldspathic porcelain and bovine dentin. *Dent Mater* 2000;16:303-10.

Burke FJT, Watts DC. Fracture resistance of teeth restored with dentin-bonded crowns. *Quint Int* 1994;25(5):335-40.

Cattell MJ, Knowles JC, Clarke RL, Lynch E. The biaxial flexural strength of two pressable ceramic systems. *J Dent* 1999;27:183-96.

¹ De acordo com o Estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo a base de dados MEDLINE

Cesar PF. Tenacidade à fratura e microestrutura de porcelanas odontológicas [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo; 2002.

Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda Jr WG, Okada CY. Correlation between fracture toughness and leucite content in dental porcelains. *J Dent* 2005;33(9):721-9.

Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda Jr WG, Miazaki CL, Muta LM. Relationship between fracture toughness and flexural strength in dental porcelains. *J Biomed Mater Res* 2006; IN PRESS.

Cullity BD. Elements of X-ray diffraction. 2^a ed. Addison Wesley; 1978.

Dong JK, Luthy H, Wohlwend A, Scharer P. Heat-pressed ceramics: technology and strength. *Int J Prosthodont* 1992;5(1):9-16.

Dutra RPS, Araújo Pontes LR. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. *Cerâmica* 2002;48(308):223-30.

Drummond JL, King TJ, Bapna MS, Koperski RD. Mechanical property evaluation of pressable restorative ceramics. *Dent Mater* 2000;16:226-33.

Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Twiggs SW. Dynamic fatigue of feldspathic porcelain. *Dent Mater* 1993;9:269-73.

Featherstone JD, Holmen L, Thylstrup A, Fredebo L, Shariati M. Chemical and histological changes during development of artificial caries. *Caries Res* 1985;19(1):1-10.

Featherstone JDB. Modeling the caries-inhibitory effects of dental materials. *Dent Mater* 1996;12(3):194-7.

Fejerskov O, Nyvad B, Larsen MJ. Human experimental caries models: intra-oral environmental variability. *Adv Dent Res* 1994;8(2):134-43.

Francci C, Deaton TG, Arnold RR, Swift EJ, Perdigão J, Bawden JW. Fluoride release from restorative materials and its effects on dentin demineralization. *J Dent Res* 1999;78(10):1647-54.

Gorman, CM, McDevitt WE, Hill RG. Comparison of two heat-pressed all-ceramic dental materials. *Dent Mater* 2000;16:389-95.

Green DJ. An introduction to the mechanical properties of ceramics. Cambridge: Cambridge University Press; 1998.

Gupta PK, Jubb NJ. Post-indentation slow growth of radial cracks in glasses. *J Am Ceram Soc* 1981;64:C112-4.

Itthagarun A, Wei SHY, Wefel JS. Morphology of initial lesions of enamel treated with different commercial dentifrices using a pH cycling model: Scanning electron microscopy observation. *Int Dent J* 1999;49(6):352-60.

Itthagarun A, Wei, SHY, Wefel JS. The effect of different commercial dentifrices on enamel lesion progression: an in vitro pH-cycling study. *Int Dent J* 2000;50(1):21-8.

Izutsu KT. Physiological aspects of salivary gland function. *Compend Suppl* 1989;13:450-6.

Kon M, Kavano F, Asaoka K, Matsumoto N. Effect of leucite crystal on the strength of glassy porcelain. *Dent Mater J* 1994;13(2):138-47.

Mackert Jr JR. Cerâmicas odontológicas. In: Anusavice KJ. *Ciência dos materiais dentários*. 10ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1998. cap. 22, p. 345-66.

Mackert Jr JR, Rueggeberg FA, Lockwood PE, Evans AL, Thompson WO. Isothermal anneal effect on microcrack density around leucite particles in dental porcelain. *J Dent Res* 1994;73(6):1221-7.

McLean JW. The science and art of dental ceramics. The nature of dental ceramics and their clinical use. Chicago: Quintessence; 1979. v.1, p. 23-51.

Mendes FM. Avaliação da efetividade do aparelho de laser diodo no monitoramento da remineralização 'in vitro' de lesões incipientes de cárie em dentes decíduos [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2002.

Milleding P, Haraldsson C, Karlsson S. Ion leaching from dental ceramics during static in vitro corrosion testing. *J Biomed Mater Res*. 2002;61(4):541-50.

Molisani AL. Sinterização de nitreto de alumínio com compostos contendo cálcio [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Escola Politécnica da USP; 2004.

Morena R, Lockwood PE, Fairhurst CW. Fracture toughness of commercial dental porcelains. *Dent Mater* 1986;2(2):58-62.

Morena R, Breaudreau GM, Lockwood PE, Evans AL, Fairhurst CW. Fatigue of dental ceramics in a simulated oral environment. *J Dent Res*. 1986;65(7):993-7.

Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue characteristics of a high-strength porcelain. *Int J Prosthodont* 1994a;7(3):253-7.

Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue failure parameters of IPS-Empress porcelain. *Int J Prost* 1994b;7(6):549-53.

Peumans M, DeMunck J, Fieuws S, Lambrechts P, Vanherle G, Van Meerbeek B. A prospective ten-year clinical trial of porcelain veneers. *J Adhes Dent* 2004;6(1):65-76.

Ritter JE. Predicting life times of materials and material structures. *Dent Mater* 1995;11(2):142-6.

Rocha RO. Influência das ciclagens térmica, mecânica e de pH na resistência de união de sistemas adesivos à dentina de dentes decíduos [Tese Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2004.

Seghi RR, Denry I, Brajevit F. Effects of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental ceramics. *Int J Prosthodont* 1992;5(4):309-14.

Sharref MY, Vannoort R, Messer PF, Piddock V. The effect of microstructural features on the biaxial flexural strength of leucite reinforced glass ceramics. *J Mater Sci* 1994;5(2):113-8.

Ten Cate JM, Arends J. Remineralization of artificial enamel lesions in vitro: III. A study of the deposition mechanism. *Caries Res* 1980;14(6):351-8.

Ten Cate JM, Duijsters PPE. Alternating demineralization and remineralization of artificial enamel lesions. *Caries Res* 1982;16(3):201-10.

Thompson GA. Determining the slow crack growth parameter and Weibull two-parameter estimates of bilaminate disks by constant displacement-rate flexural testing. *Dent Mater* 2004;20(1):51-62.

Thompson JY, Anusavice KJ, Morris HF. Fracture surface characterization of clinically failed all-ceramic crowns. *J Dent Res* 1994;73(12):1824-32.

Thylstrup A, Fejerskov O. Textbook of clinical cariology. 3th ed. Copenhagen: Munksgaard; 2001.

Tomozawa M, Oka Y, Wahl MJ. Glass surface cracks caused by alkaline solution containing an alkaline-earth element. *J Am Ceram Soc* 1981;64:32-3.

Torrado A, Valiente M, Zhang W, Li Y, Munoz CA. Remineralization potential of a new toothpaste formulation: an in vitro study. *J Contemp Dent Pract* 2004;5(1):18-30.

Twiggs SW, Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD. Cyclic fatigue of a model feldspathic porcelain. *Dent Mater* 1995;11(4):273-6.

Van Dijken JWV, Örmín A, Olofsson AL. Clinical performance of pressed ceramic inlays luted with resin-modified glass ionomer and autopolymerizing resin composite cements. *J Prosthet Dent* 1999;82:529-35.

Wachtman JB. Highlights of progress in the science of fracture of ceramics and glass. *J Am Ceram Soc* 1974;57(12):509-19.

Wachtman JB. Mechanical properties of ceramics. New York: John Wiley & Sons; 1996.

Wiederhorn SM. Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass. *J Am Ceram Soc* 1967;50(8):407-14.

Wiederhorn SM. A chemical interpretation of static fatigue. *J Am Ceram Soc* 1972;55:81-5.

Wiederhorn SM, Johnson H. Effect of electrolyte pH on crack propagation in glass. *J Am Ceram Soc* 1973;56(2):192-7.

Wiederhorn SM. Subcritical crack growth in ceramics: Fracture mechanics of ceramics. New York: Plenum Press; 1974. v.2, p.613-46.

Wiederhorn SM, Johnson H, Diness AM, Heuer AH. Fracture of glass in vacuum. J Am Ceram Soc 1974;57(8):336-41.

Wiederhorn SM, Fuller Jr ER. Structural reliability of ceramic materials. Mater Sci Eng 1985;71:169-86.

Yoshimura HN, Cesar PF, Miranda Jr WG, Gonzaga CC, Okada CY, Goldenstein H. Fracture toughness of dental porcelains evaluated by IF, SCF, and SEP methods. J Amer Ceram Soc 2005; 88(6):1680-83.