RICARDO SGURA

Tratamento de superfície de porcelanas dentárias pela irradiação com laser de CO_2

São Paulo

2013

RICARDO SGURA

Tratamento de superfície de porcelanas dentárias pela irradiação com laser de CO_2

Versão Corrigida

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração em Materiais Dentários.

Orientador: Prof. Dr. Igor Studart Medeiros

São Paulo

2013

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.

Catalogação da Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Sgura, Ricardo.
Tratamento de superfície de porcelanas dentárias pela irradiação com laser de CO_2 / Ricardo Sgura; orientador Igor Studart Medeiros. -- São Paulo, 2013.
117 p. : fig., tab., graf. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Materiais dentários. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.
Versão corrigida.

1. Laser não cirúrgico. 2. Porcelana dentária. 3. Tratamento térmico. I. Medeiros, Igor Studart. II. Título.

Sgura R. Tratamento de superfície de porcelanas dentárias pela irradiação com laser de CO_2. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Odontologia.

Aprovado em: / /2013

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a)._____

Instituição: _____Julgamento: _____

Dedico este trabalho aos meus pais, **José** e **Myriam**, à minha esposa **Renata** e a meus filhos, **Bruno** e **Felipe**.

“queremos saber

o que vão fazer

com as novas invenções...

e suas implicações

na emancipação do homem

das grandes populações

homens pobres das cidades

das estepes dos sertões "

Gilberto Gil

AGRADECIMENTOS

*Agradeço à meus pais **Myriam** e **José** pelo apoio desde sempre e por me encorajarem a seguir meus objetivos*

*Agradeço a **Renata** pelo amor, cuidado e carinho. Por estar do meu lado para o que der e vier. Nossas viagens estão apenas começando...!*

*Agradeço aos meus filhos **Bruno** e **Felipe** pelas suas existências, sem as quais teria menos motivos para lutar pelo meu crescimento profissional.*

*Aos meu sogros **Vera e José Carlos** por todo o apoio durante os anos de mestrado e doutorado*

*À minha tia **Marisa** e a minha avó **Delphina** (in memoriam) por terem me recebido a vinte anos atrás em São Paulo quando da minha graduação. Foi aí que tudo começou...*

*À minha orientadora espiritual, minha segunda mãe **Li** pelos conselhos e amor. Ao **Sr**. **Hans** pela ajuda e por me receber em sua casa.*

*Agradeço a **todos os amigos da pós-graduação**, por trocarem suas experiências comigo. Nesses cinco anos teria sido inviável o desenvolvimento de qualquer trabalho sem essa troca e sem a ajuda de muitos de vocês. Em minha dissertação de mestrado já havia feito esses agradecimentos, mas reitero a alguns amigos que tiveram um papel especial durante este novo trabalho: **André DeVito** pela amizade e confiança, presente em todos os momentos dessa última fase, nos corredores do Departamento, nos Congressos, nas Comissões, nas lutas por uma pós-graduação mais democrática e justa. Poucas pessoas tem um senso de justiça tão apurado e são tão fiéis a suas amizades e convicções; **Fernando Taddeo** que desde a época da nossa graduação sempre se mostrou muito prestativo; **Erick Lima** pelo auxílio*

com a espectrofotometria; ***Thaty Xavier*** *pelas imagens de MEV,* ***Karen Fukushima e Lucas Hian*** *sempre dispostos a ajudar;* ***Maurício Gomes, Maico Dutra, Lilyan Yamasaki, Alexander Nishida, Flávia Ibuki, Danielle Carvalho, Vivian Bradaschia, Ranulfo, Ana Romero, Eugênio Garcia, Lucas Pabis, Bruno, Natállia Moura, Helena Burlamaqui, Letícia Boaro, Nívea, Fernando Maeda****,* ***Marcela, Paula, Flávia Gonçalves, Flapiro, Luana, Lorraine, Carina, Thaty Xavier...*** *Enfim todos que passaram e estão passando agora pela pós-graduação em Biomaterias. Agradeço às alunas de iniciação* ***Mariana Reis*** *e* ***Sabrina Maciel*** *por toda a ajuda na parte experimental do trabalho. Sem seu apoio, seria inviável a realização do trabalho em tempo hábil. Tenho certeza que se tornarão excelentes profissionais em um futuro próximo, pois são muito dedicadas.*

Agradeço à ***Prof.ª Maristela Dutra-Correa*** *por compartilhar seus trabalhos e experiências. E por confiar no nosso grupo de estudos. Assim como você acredito que em breve colheremos os frutos das nossas parcerias.*

Agradeço à ***Prof.ª Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini*** *do Instituto de Física da USP pela ajuda na difratometria e pela disponibilidade. Apesar de muito atarefada, sempre respondeu prontamente às minhas dúvidas. Acredito que a Dra. represente o ideal do Professor universitário pois, apesar de suas funções burocráticas junto ao IF e como pesquisadora atuante, não assume uma posição "distante" dos alunos. Sempre a vi tirando dúvidas dos alunos, fossem eles pertencentes ou não ao seu Instituto. A Sra. demonstra muito amor por aquilo que faz.*

Agradeço ao meu orientador, ***Prof. Igor Studart Medeiros*** *pela oportunidade de ser seu orientado mais uma vez. Sua inteligência e capacidade de antever resultados e adversidades em qualquer campo do conhecimento são realmente impressionantes. Obrigado pelos convites para ministrar aulas e espero que possamos continuar produzindo em conjunto mais e mais. Como primeiro orientado seu pude perceber o crescimento do seu grupo de pesquisas e antevejo um futuro brilhante para o GBD!*

Agradeço ao ***Prof. Paulo Francisco Cesar*** *pelo apoio imprescindível no meu doutoramento. Aprendi muito com você observando sua forma de escrever, sua didática em sala de aula e, principalmente, sua incrível capacidade de comunicação*

e bom relacionamento interpessoal no âmbito profissional para com todos. Melhor ainda foi notar que seus orientados absorvem parte desses seus dons e se tornam pesquisadores diferenciados.

Agradeço ao ***Prof. Victor Arana*** *pelas imagens de MEV e pela paciência.*

Agradeço aos demais ***professores do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral: Prof. Rafael Ballester, Prof. Leonardo Eloy, Profa. Rosa Helena, Prof. Antonio Muench****,* ***Prof. Fernando Neves****,* ***Prof. Walter Miranda****,* ***Profa. Alyne Simões****,* ***Prof. Roberto Braga****,* ***Profa. Josete Meira****,* ***Prof. Paulo Capel.***

Agradeço a ***Rosa Nogueira*** *e a* ***Elidamar Bastos*** *pelo apoio fundamental às atividades no Departamento e ao carinho e amizade que sempre tiveram comigo.*

Agradeço ao ***Antônio Lascala*** *pelas ideias incríveis e por todo apoio nos ensaios laboratoriais.*

Agradeço ao ***Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos*** *e ao* ***Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes*** *do Instituto de Física de São Carlos por disponibilizarem sua estrutura física e equipamentos para o desenvolvimento desta pesquisa. Agradeço em especial ao* ***Dr. Marcello Rubens Andreeta,*** *por me ajudar com os ajustes do laser de* CO_2*.*

Agradeço à ***Prof.ª Dra. Maria Cecília Salvadori*** *do Instituto de Física da USP pela análise de Microscopia de Força Atômica.*

RESUMO

Sgura R. Tratamento de superfície de porcelanas dentárias pela irradiação com laser de CO_2 [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2013. Versão Corrigida.

Este estudo teve como objetivo testar o laser de CO_2 como um agente de tratamento de superfície de porcelanas dentárias. Material e Métodos: O estudo foi dividido em duas etapas: na primeira etapa, discos de porcelana (3,5 mm diam. x 2,0 mm espess.) das marcas VM7, VM9 e VM13 (VITA) foram sinterizados e tiveram uma de suas faces asperizadas por uma ponta diamantada 2134F para acabamento. Os espécimes foram então divididos em grupos de acordo com os seguintes tratamentos: nenhum (C), auto-glaze em forno (G) e irradiação com laser (L) de CO_2 (Coherent, λ = 10,6 μm, 35 W) de forma contínua com 40, 45 ou 50 W/cm^2 nos tempos de 3, 4 ou 5 minutos (n=7). Nesta primeira etapa, as caracterizações das amostras constaram de: difratometria por raios-X, diferença de cor (Easyshade – VITA), rugosidade superficial (Surftest 301, Mitutoyo) e análise visual por meio de esteromicroscopia e MEV. Um espécime de VM9 de cada grupo foi polido e levado a um exame por microscopia de força atômica (MFA). A segunda etapa consistiu na sinterização de discos das três porcelanas nas mesmas dimensões da etapa anterior, porém submetidos a um polimento de uma das superfícies com soluções diamantadas de granulação decrescente até 1 μm. Os grupos testados foram os mesmos da primeira etapa, com exceção dos grupos irradiados com 40W/cm^2. As caracterizações que se seguiram foram (n=10): microdureza Vickers, tenacidade à fratura, porosidade superficial, razão de contraste (RC) e capacidade de mascaramento (CM). Resultados: A rugosidade de espécimes asperizados foi diminuída pela aplicação do laser nas irradiâncias de 45 e 50 W/cm^2, similar ao auto-glaze em forno, sem alteração de cor perceptível para a quase totalidade dos grupos irradiados. Houve um aumento do conteúdo cristalino das porcelanas VM9 e VM13 após a irradiação com o laser. As micrografias (MEV) demonstraram padrão de superfície homogêneo para os espécimes dos grupos irradiados a 50 W/cm^2 e G. Os resultados da segunda etapa apontaram para alterações na microdureza e

tenacidade à fratura na dependência da marca comercial e das irradiâncias estudadas. Quanto à porosidade, as porcelanas VM7 e VM13 apresentaram um aumento na fração volumétrica de poros, enquanto a porcelana VM9 irradiada apresentou-se semelhante a G. As médias de RC e CM indicaram um aumento na opacidade das porcelanas VM7 e VM13 irradiadas com o laser. Conclusão: Em condições específicas, o laser de CO_2 é capaz de produzir uma lisura de superfície semelhante ao auto-glaze, com pequenas alterações nos aspectos ópticos e mecânicos. As diferentes marcas comerciais de porcelana apresentaram comportamentos distintos em relação aos tratamentos aplicados.

Palavras-chave: Porcelana dentária. Lasers. Propriedades de superfície. Tratamento térmico.

ABSTRACT

Sgura R. Surface treatment of dental porcelains with CO_2 laser. [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2013. Versão Corrigida.

Glazing porcelain is an important procedure in dentistry that leads to surface smoothness, to less plaque accumulation and to brightness, especially after a chair side adjustment. Despite a good absorption of CO_2 laser wavelength by dental porcelain it has not yet been tested as an alternative to oven glaze. Aim: This study tested CO_2 laser as a heat source in surface treatment of dental porcelains. Material and Methods: This study was divided in two stages: at the first stage porcelain discs (VM7, VM9, VM13 – VITA; 3.5 diam. x 2.0 mm thickness) were sintered, machined and had one of their sides grounded by a diamond bur (2134F – KG Sorensen) simulating a chair side adjustment in clinical office. Specimens were then divided into groups according to treatment: no treatment (C); auto-glazed in conventional furnace (G) and submitted to CO_2 continuous laser irradiation (Coherent, λ = 10.6 μm; output power = 35 W, 0.5 cm laser beam) in 40, 45 or 50 W/cm^2 for 3, 4 or 5 minutes (n=7). Specimens were supported by a ceramic refractory. At this first stage, the characterization consisted of X-ray diffraction (RU-200B, Rigaku), color difference (ΔE) (Easyshade –VITA), roughness (Surftest 301, Mitutoyo) and analysis of images achieved by stereomicroscopy (SZ61, Olympus) and SEM (Stereoscan 440, LEO). A VM9 specimen of each group had one of their side polished and was submitted to atomic force microscopy (AFM) – Nanoscope IIIA (Veeco). In the second stage discs with the same dimension described above were sintered and polished with diamond solutions (Ecomet 3; 1 μm). The same groups were tested except 40W/cm^2 irradiance. Specimens were submitted to the following characterizations (n=10): Vickers microhardness test, fracture toughness by indentation fracture (HMV, Shimadzu), surface porosity (HMV, Image J software), contrast ratio (CR) and masking ability (MA) (CM-3770d, Konica Minolta). Results from both stages were submitted to one-way-ANOVA or Kruskall-Wallis test. A post-hoc Tukey test was applied when necessary (α = 0.05). Results: Ground specimens showed a reduction in roughness after laser irradiation (45 and 50 W/cm^2), comparable to oven-glazed

specimens with almost no color change. SEM images presented similarity between a irradiated group (50W/cm^2) and G. AFM test revealed the formation of long rounded peaks and long valleys after laser exposition. Second stage results pointed to changes in microhardness and fracture toughness of irradiated specimens depending on the porcelain and irradiance tested. Regarding porosity, after laser exposition, porcelain VM7 and VM13 presented an increase in pores (area fraction) for the majority of groups while VM9 porcelain didn't show any increase in porosity after laser incidence. CR and MA means pointed to an increase in porcelain opacity to irradiated specimens of VM7 and VM13. Conclusion: Under specific conditions CO_2 laser was able to produce a surface smoothness similar to auto-glaze, despite punctual changes in some optical and mechanical properties. The different brands presented distinct effects after laser heat treatment.

Keywords: Dental porcelain. Lasers. Surface properties. Termic treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Determinação da lisura superficial através de comparação de diferentes imagens obtidas por MEV. A figura A é de uma superfície de porcelana asperizada com ponta diamantada. A figura B demonstra uma superfície de porcelana polida com taça de borracha. Observar maior homogeneidade da imagem B, que apresenta maior lisura que A.... ..30

Figura 2.2 – Representação esquemática de uma leitura realizada por rugosímetro. “lv” corresponde à distância percorrida pela ponta até atingir a velocidade de varredura; “la” corresponde ao comprimento de amostragem (*cut-off)*; “ln” é a distância de redução da velocidade da varredura; “lm” é o comprimento de medição e “lt” é a distância total percorrida pela ponta da amostra.....32

Figura 2.3 - Determinação da linha média no perfil de rugosidade. A soma das áreas superiores (A1 e A2) deve ser igual à soma das áreas inferiores (A3 e A4) durante todo o comprimento de medição.....32

Figura 2.4 – Representação esquemática da rugosidade média (Ra).....33

Figura 2.5 - Diferentes perfis de superfície e seus respectivos parâmetros. Observar que superfícies com mesma rugosidade média (Ra) podem apresentar perfis bastante diversos. LM=linha média. Adaptado de Whitehead et al, 1999.....35

Figura 2.6 - Exemplo do efeito do tamanho da ponta de leitura de rugosidade quando da presença de vales profundos na superfície. Os traçados de superfícies morfologicamente diferentes apresentam-se iguais. Adaptado de Whitehead et al, 1999.....36

Figura 4.1 - Em A e B: Dispositivo “pastilhador” utilizado na confecção dos espécimes; em C e D: incorporação da água à porcelana e aplicação da mistura no pastilhador; em E: o espécime pronto; em F: forno Kerampress (KOTA). 47

Figura 4.2 - Espécime adaptado à maquina de preparos para asperização superficial.....48

Figura 4.3 - Esquema de montagem do laser de CO_2 para irradiação das amostras.....49

Figura 4.4 - Colorímetro Easyshade utilizado no estudo.*Immunoblotting* das enzimas recombinantes e dos extratos de proteínas da dentina: (A) *immunoblotting* com anticorpo anti-MMP-2; (B) *immunoblotting* com anticorpo anti-MMP-9.....51

Figura 4.5 - (A) Surftest 301, Mitutoyo; (B) Direção das medidas nos corpos de prova, perpendiculares à rugosidade produzida pela ponta diamantada.....52

Figura 4.6 - Indentação Vickers em uma porcelana. Marcas em preto: diagonais da indentação para cálculo da microdureza. Marcas em vermelho: limite das trincas para cálculo da tenacidade à fratura.....54

Figura 4.7 - Tratamento das imagens para contagem dos poros. (A) imagem do espécime de porcelana obtido por microscopia óptica. (B) imagem tratada pelo programa Photoshop 8 destacando os poros. (C) resultado da fração de poros (Image J).....56

Figura 4.8 - (A) CM-3370d da Minolta; (B) cartão branco de fundo recortado e adaptado sobre EVA; (C) espécime posicionado sobre o cartão branco; (D) espécime sobre o cartão preto; (E) espécime posicionado na máscara onde há a incidência do feixe de luz.....57

Figura 5.1 - Variação térmica na superfície superior dos espécimes durante a aplicação do laser de CO_2 de forma contínua por cinco minutos.....58

Figura 5.2 - Temperaturas obtidas no topo e na superfície inferior de uma amostra irradiada continuamente com 50 W/cm^2.....59

Figura 5.3 - Difratogramas da porcelana VM7. Grupos C, G e L50/5. Em (A) é possível observar o conteúdo amorfo da porcelana VM7. A pequena cristalinidade diminuiu após o auto-glaze (linha laranja) e após o laser (linha cinza). Em (B), a área *A* do pico diminuiu e a largura à meia altura (w) do pico aumentou após os tratamentos superficiais.....60

Figura 5.4 - Difratogramas da porcelana VM9. Grupos C e L50/5. Em (A) é possível observar o aumento do conteúdo cristalino de leucita após o tratamento com laser. (B) evidencia o aumento na área - *A* do pico e diminuição da largura à meia altura após o tratamento superficial, indicando o aumento no tamanho de cristalito.....60

Figura 5.5 - Difratogramas da porcelana VM13. Grupos C e L50/5. Aumento na cristalinidade (leucita) após o tratamento com o laser, evidenciado em (B) pelo aumento da área *A* e pela diminuição da largura à meia altura *w*.....61

Figura 5.6 - Diferença de cor (ΔE) dos grupos em relação ao controle (C).....63

Figura 5.7 - Diferença de cor (ΔE) dos grupos de espécimes irradiados em relação ao auto-glaze (G).....64

Figura 5.8 - Micrografias obtidas por MEV (acima) e esteromicroscópio (abaixo) demonstrando o padrão superficial encontrado na porcelana VM13. Notar como o tratamento com o laser na irradiância de 50 W/cm^2 por cinco minutos aproxima-se, quanto ao aspecto microscópico, do auto-glaze. 66

Figura 5.9 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **Controle**....67

Figura 5.10 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **G**.....68

Figura 5.11 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **L40/4**.....68

Figura 5.12 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **L45/4**.....68

Figura 5.13 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **L50/4**.....69

Figura 5.14 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **L50/5**.....69

Figura 5.15 - Médias e desvios-padrão de microdureza Vickers (GPa). Porcelana **VM7**. Letras iguais significam semelhança estatística. 70

Figura 5.16 - Médias e desvios-padrão para tenacidade à fratura. Porcelana **VM7**. Letras iguais indicam semelhança estatística.....71

Figura 5.17 - Médias e desvios-padrão para microdureza Vickers (GPa). Porcelana **VM9**. Letras iguais significam semelhança estatística.....71

Figura 5.18 - Médias e desvios-padrão para tenacidade à fratura. Porcelana **VM9**. Letras iguais indicam semelhança estatística.....72

Figura 5.19 - Médias e desvios-padrão para microdureza Vickers (GPa). Porcelana **VM13**. Letras iguais significam semelhança estatística.....72

Figura 5.20 - Médias e desvios-padrão para tenacidade à fratura. Porcelana **VM13**. Letras iguais significam semelhança estatística.....73

Figura 5.21 - Fração volumétrica de poros de acordo com o tratamento. Porcelana **VM7**.....74

Figura 5.22 - Área média de poros. Porcelana **VM7**.....74

Figura 5.23 - Médias dos diâmetros Feret dos poros para os diferentes grupos. Porcelana **VM7**.....75

Figura 5.24 - Curvas de frequência acumulada dos tamanhos dos poros para quatro dos grupos estudados. Porcelana **VM7**. D90 (frequência acumulada de 90%) é indicada pela linha tracejada.....76

Figura 5.25 - Imagens do aspecto superficial da porcelana **VM7** submetida aos vários tratamentos. À esquerda – com 100x de aumento. À direita – poros evidenciados por mudança no contraste da imagem.....77

Figura 5.26 - Fração volumétrica de poros de acordo com o tratamento. Porcelana **VM9**. 78

Figura 5.27 - Área média dos poros. Porcelana **VM9**.....78

Figura 5.28 - Médias dos diâmetros Feret dos poros para os diferentes grupos. Porcelana **VM9**.....79

Figura 5.29 - Curvas de frequência acumulada dos tamanhos dos poros para quatro dos grupos estudados. Porcelana **VM9**.....80

Figura 5.30 - Imagens do aspecto superficial da porcelana **VM9** submetida aos vários tratamentos. À esquerda – 100x de aumento. À direita – poros evidenciados por mudança no contraste da imagem. Observar no grupo L50/5 o aspecto estriado da superfície.....81

Figura 5.31 - Fração volumétrica de poros de acordo com o tratamento. Porcelana **VM13**. 82

Figura 5.32 - Área média dos poros. Porcelana **VM13**.....82

Figura 5.33 - Médias dos diâmetros Feret dos poros para os diferentes grupos. Porcelana **VM13**.....83

Figura 5.34 - Curvas de frequência acumulada dos tamanhos dos poros para quatro dos grupos estudados. Porcelana **VM13**.....83

Figura 5.35 - Imagens do aspecto superficial da porcelana **VM13** submetida aos vários tratamentos. À esquerda – 100x de aumento. À direita – poros evidenciados por mudança no contraste da imagem. Para o grupo L50/5 foram demonstrados os dois tipos de padrões de superfície observados**.**.....84

Figura 5.36 - Razão de contraste. Porcelana **VM7**. Letras iguais indicam semelhança estatística.....85

Figura 5.37 - Capacidade de mascaramento. Porcelana **VM7**. Letras iguais indicam semelhança estatística.....86

Figura 5.38 - Razão de contraste. Porcelana **VM9**. Letras iguais indicam semelhança estatística.....86

Figura 5.39 - Capacidade de mascaramento. Porcelana **VM9**. Letras iguais indicam semelhança estatística.....87

Figura 5.40 - Razão de contraste. Porcelana **VM13**. Letras iguais indicam semelhança estatística.....87

Figura 5.41 - Capacidade de mascaramento. Porcelana **VM13**. Letras iguais indicam semelhança estatística.....88

Figura 5.42 - Gráficos de correlação linear (regressão) entre a razão de contraste (RC) e a capacidade de mascaramento (CM) para as três porcelanas do estudo. As curvas em vermelho indicam o limite de confiança.....89

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 4.1 - Características das porcelanas estudadas. (Gostemeyer et al., 2011; Okada, 2009) 46

Tabela 4.2 - Ciclos de sinterização das porcelanas estudadas.....47

Tabela 4.3 – Grupos avaliados na primeira etapa da pesquisa. Para cada porcelana comercial foram testadas as mesmas condições (n=7).....48

Tabela 4.4 - Ciclos térmicos de glazeamento para as porcelanas estudadas. 49

Tabela 4.5 - Grupos testados na segunda etapa da pesquisa (n=10).....54

Tabela 5.1 - Médias e desvios-padrão dos valores de L, a e b conforme o tratamento superficial executado. Porcelana VM7. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes.....62

Tabela 5.2 - Médias e desvios-padrão dos valores de L, a e b conforme o tratamento superficial executado. Porcelana VM9. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes.....62

Tabela 5.3 - Médias e desvios-padrão dos valores de L, a e b e ΔE conforme o tratamento superficial executado. Porcelana VM13. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes.....63

Tabele 5.4 - Parâmetros de rugosidade superficial por tratamento. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes.....65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAD-CAM	*computer aided design – computer aided manufacture* (desenho assistido por computador – fabricação assistida por computador)
CET	coeficiente de expansão térmica
CM	capacidade de mascaramento
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFA	microscopia de força atômica
Ra	rugosidade média
RC	razão de contraste
Rpm	média das maiores medidas pico-linha média em cinco medições consecutivas realizadas por rugosímetro
Rz	média das maiores distâncias pico-vale em cinco medições consecutivas realizadas por rugosímetro
Ry	rugosidade máxima
Tg	temperatura de transição vítrea

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3	óxido de alumínio
cm	centímetro
CO_2	dióxido de carbono
GPa	gigaPascal
$KAlSi_3O_8$	feldspato de potássio
m	metro
MPa	megaPascal
W	Watts
μm	micrômetro
ΔE	diferença de cor
λ	comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 22
2 REVISÃO DA LITERATURA 24
2.1 A PORCELANA NA ODONTOLOGIA RESTAURADORA 24
2.2 GLAZE 25
2.2.1 Importância do glaze no processamento da porcelana.....27
2.3 RELAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE COM A RUGOSIDADE SUPERFICIAL EM PORCELANAS DE COBERTURA.....29
2.4 INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS PORCELANAS DE COBERTURA.....36
2.5 INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS PORCELANAS DE COBERTURA.....39
3 PROPOSIÇÃO.....43
3.1 OBJETIVO GERAL.....43
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....43
4 MATERIAIS E MÉTODOS 45
4.1 PRIMEIRA ETAPA.....45
4.1.1 Variação da temperatura superficial.....48
4.1.2 Difratometria.....49
4.1.3 Cor.....49
4.1.4 Rugosidade.....50
4.1.5 Estereomicroscopia e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 51
4.1.6 Microscopia de Força Atômica (MFA) de contato.....51
4.2 SEGUNDA ETAPA.....52
4.2.1 Microdureza e tenacidade à fratura.....53
4.2.2 Porosidade superficial.....54
4.2.3 Razão de contraste e capacidade de mascaramento.....55
5 RESULTADOS.....57
5.1 PRIMEIRA ETAPA.....57
5.1.1 Variação da temperatura superficial.....57
5.1.2 Difratometria.....58

5.1.3 Cor.....60
5.1.4 Rugosidade.....63
5.1.5 Estereomicroscopia e MEV.....64
5.1.6 MFA de contato.....66
5.2 SEGUNDA ETAPA.....68
5.2.1 Microdureza e tenacidade à fratura.....68
5.2.2 Porosidade superficial.....72
5.2.3 Razão de contraste e capacidade de mascaramento.....85
6 DISCUSSÂO.....90
7 CONCLUSÕES.....101
REFERÊNCIAS.....103
APÊNDICES.....112

1 INTRODUÇÃO

A porcelana feldspática como um material restaurador indireto sempre exerceu um papel proeminente na odontologia por apresentar algumas propriedades importantes como a estabilidade de cor, baixa condutividade térmica e biocompatibilidade (Kelly, 1997; St John, 2007). Entretanto, a porcelana é um material frágil, com baixa tenacidade à fratura (~ 1,0 $MPa \cdot m^{1/2}$) (Morena et al., 1986; Raigrodski; Chiche, 2001; Gonzaga et al., 2009), o que limita a sua aplicação.

Esta limitação está relacionada com o mecanismo de falha das porcelanas. Por este mecanismo, tensões acumuladas em algum defeito presente no material podem culminar na propagação de uma trinca levando a uma falha catastrófica do material (Scherrer et al., 1999; Raigrodski; Chiche, 2001; Raigrodski, 2004). Devido à baixa tenacidade à fratura das porcelanas, mesmo tensões de baixa magnitude presentes na proximidade da ponta de uma trinca é capaz de propagá-la (Morena et al., 1986). Deste modo, a presença de poros e defeitos na porcelana tem uma enorme influência em sua vida útil.

A presença de trincas e poros superficiais em uma peça de porcelana é inerente à técnica de processamento do material e está relacionada à confecção do corpo verde e também ao ciclo térmico aplicado (Scherrer et al., 1999). Além disso, as próteses recobertas por porcelanas geralmente necessitam de ajustes antes ou após a cimentação que asperizam a superfície e aumentam os defeitos de superfície (Griggs et al., 1996; Chang et al., 2011). Um estudo fractográfico recente demonstrou que um simples poro na superfície cerâmica pode agir como um importante sítio concentrador de tensões, e uma trinca pode facilmente se desenvolver a partir dele (Quinn et al., 2012).

De forma a reduzir a rugosidade e defeitos de superfívie, uma peça de porcelana pode ser submetida a um procedimento de vidrado (glaze) (al-Wahadni; Martin, 1998; Griggs et al., 1996; Baharav et al., 1999) ou a um polimento (Hulterstrom; Bergman, 1993; Yuzugullu et al., 2009; Sarikaya; Guler, 2010).

O glaze consiste em um ciclo térmico que atinge temperaturas próximas às de sinterização do material (Griggs et al., 1996; al-Wahadni; Martin, 1998). Durante o aquecimento, a superfície da porcelana “funde” e sua fase vítrea preenche as irregularidades na superfície. Este processo, que pode ocorrer com ou sem a adição

de um novo pó de porcelana é denominado *overglaze* ou *auto-glaze*, respectivamente. Ele produz uma superfície lisa na porcelana, reduzindo o número de defeitos com um ganho no brilho e na resistência ao manchamento (Aker et al., 1980; Motro et al., 2012; Yilmaz; Ozkan, 2010).

Além do forno convencional, apenas uma técnica foi testada com uma fonte de calor alternativo para o glazeamento de porcelanas odontológicas. Houve uma tentativa recente de se realizar o procedimento de vidrado através de uma câmara de microondas (Prasad et al., 2009). O glaze por microondas permitiu a obtenção de espécimes de porcelana com menos poros e com superfície mais lisa quando em comparação com os espécimes tratados em forno convencional. Além disso, o forno de microondas permitiu a obtenção do glaze em um menor período de tempo. Porém algumas limitações do estudo incluíram a ausência de um controle negativo e a comparação entre glaze convencional, polimento e glaze por microondas foi dada apenas por conta de um parâmetro superficial: a rugosidade média (Ra). Em relação às propriedades mecânicas, o glaze realizado em microondas não alterou a resistência à flexão do material.

Uma fonte alternativa de calor que poderia ser de valia para um glazeamento rápido da porcelana dentária seria a proveniente de um equipamento a laser. O laser já foi sugerido para o tratamento de cerâmicas em odontologia, porém quase sempre com o propósito de melhorar a adesão da cerâmica de infraestrutura a cimentos resinosos (Kitayama et al., 2010; Paranhos et al., 2011).

O presente trabalho testou o laser de CO_2 como um agente de tratamento de superfície de porcelanas de cobertura. Uma extensa caracterização foi conduzida levando em conta aspectos mecânicos, ópticos e de rugosidade superficial nesta nova metodologia. Os resultados foram comparados àqueles obtidos com o tratamento convencional em forno como controle positivo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A PORCELANA NA ODONTOLOGIA RESTAURADORA

As porcelanas vêem sendo aplicadas por um longo período como um material restaurador em odontologia. Em 1889 Charles H. Land patenteou a coroa totalmente de porcelana ou “jaqueta” cerâmica (Helvey, 2010). Este novo tipo de coroa cerâmica foi introduzido comercialmente então já no início do século XX.

As porcelanas são materiais predominantemente vítreos que eram utilizadas inicialmente apenas para fabricação de coroas em dentes anteriores e apresentavam fase cristalina constituída basicamente de pequenas quantidades de feldspato de potássio ($KAlSi_3O_8$) ou alumina (Al_2O_3) (Kelly; Benetti, 2011). Este material foi utilizado em larga escala até os anos cinquenta, quando as falhas comuns de microtrincamento neste material levaram os pesquisadores a repensarem a forma de confecção das coroas cerâmicas (Asgar, 1988). As necessidades de aumentar o tempo de vida e a resistência mecânica das próteses de porcelana levaram à associação da porcelana com o metal, sendo este último utilizado como infraestrutura neste tipo de restauração. Esta tentativa de utilização dos dois materiais em conjunto, porém, sofreu com a sua incompatibilidade nos coeficientes de expansão térmicos (CET), o que levava a freqüentes falhas durante o resfriamento das peças protéticas. Tal incompatibilidade foi sanada a partir do desenvolvimento, nos anos 60, de um procedimento técnico de obtenção da fase cristalina de leucita ($KAlSi_2O_6$) nas porcelanas a partir da fusão incongruente do feldspato de potássio em determinada concentração (acima de 11%). A leucita serviu para o aumento do CET da porcelana e sua compatibilização ao do metal, com redução das tensões residuais e apresentando como resultado um sistema muito confiável e aplicado em larga escala na odontologia até os dias atuais. Associaram-se assim as características de resistência mecânica do metal às propriedades estéticas e de biocompatibilidade da porcelana (Craig; Powers, 2002; Anusavice, 2003).

No final do século XX, devido a um maior apelo estético, a cerâmica odontológica passou a ser concebida com maior conteúdo cristalino de forma a

elevar suas propriedades mecânicas para que pudesse ser utilizada sem a necessidade de um reforço metálico (Raigrodski, 2004).

Novos “sistemas cerâmicos” então foram propostos, tomando como base diferentes técnicas de processamento, como a prensagem, a infiltração de vidro em matriz cristalina e fresagem (sistema CAD-CAM) (Craig; Powers, 2002; Raigrodski, 2004; Gomes, 2008). O aumento do conteúdo cristalino, bem como, a adição de cristais de dissilicato de lítio, alumina ou zircônia foram responsáveis por elevar a resistência à flexão dos 70 MPa em média das porcelanas (Oilo, 1988; Giordano et al., 1994; Buso et al., 2011) para aproximadamente 800 MPa (cerâmica policristalina de zircônia estabilizada por ítria) (Buso et al., 2011). A tenacidade à fratura das cerâmicas usadas em odontologia passou de 1 a 7 $MPa/m^{1/2}$ (Guazzato et al., 2004). Apesar da elevação das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos da atualidade, a maioria dessas novas tecnologias ainda depende da aplicação da porcelana tradicional como cobertura, já que as novas cerâmicas cristalinas apresentam, por suas características microestruturais, características ópticas diversas dos dentes naturais, como maior opacidade (Raigrodski; Chiche, 2001; Albino et al., 2011).

2.2 GLAZE

O glaze de porcelanas realizado em forno convencional foi bastante discutido na literatura nos anos 60 e 70 e parecia levar em conta uma preocupação da época quanto à biocompatilbilidade das cerâmicas (Podshadley; Harrison, 1966; Barghi et al., 1976). Um procedimento que levasse a superfície das porcelanas a uma maior lisura superficial certamente conduziria o material a se comportar de uma maneira menos irritante aos tecidos periodontais adjacentes, além de acumular menos placa. O manchamento das peças além dos desgastes por atrição causados aos dentes antagonistas também seriam minimizados por este procedimento (Barghi et al., 1975; Barghi et al., 1976).

Naquela época já se utilizavam os dois tipos de glaze até hoje empregados: o auto-glaze (conhecido também como *natural glaze* ou *self-glaze)* e o *overglaze* (também conhecido por *low fusing glaze*) (Barghi et al., 1976; Turner et al., 1977). O

primeiro método consiste em um aquecimento da porcelana em forno em uma temperatura próxima à sua temperatura de fusão que faz com que a matriz vítrea escoe, preenchendo irregularidades na superfície, enquanto o segundo método utiliza uma porcelana de baixa fusão aplicada sobre o material com o mesmo intuito (Turner et al., 1977; Griggs et al., 1996; al-Wahadni; Martin, 1998). Entre os dois métodos o segundo, onde uma nova camada vítrea é depositada é citado mais vezes como sendo capar de produzir uma superfície mais lisa (Barghi et al., 1976; Brackett et al., 1989; Giordano et al., 1994). Uma observação importante é a de que o termo *overglaze* já foi utilizado na literatura para designar uma sobre-extensão do tempo em que o material fica no forno durante o procedimento de vidrado (Vieira et al., 2001) porém este sentido não será o empregado na presente tese.

Por conta desta preocupação na produção de uma superfície lisa que evitasse a formação de um biofilme bacteriano e melhorasse aspectos como brilho e resistência ao manchamento a maioria dos estudos conduzidos com o glaze então passou a considerar como parâmetro de sucesso a diminuição da rugosidade de superfície das peças glazeadas (Tholt de Vasconcellos et al., 2006; Yuzugullu et al., 2009). Além da comparação natural entre as duas técnicas de glazeamento em forno, o glaze foi comparado a outros procedimentos que tivessem como objetivo final a lisura de superfície, como por exemplo, a utilização de agentes de polimento, pontas de borracha, discos e pastas diamantadas (Yuzugullu et al., 2009; Sarikaya; Guler, 2010; Yilmaz; Ozkan, 2010). O polimento por discos e pontas também foi defendido como uma forma de se economizar tempo no processo de alisamento da superfície, já que os ajustes são realizados em um período curto de tempo, pelo próprio clínico (Yuzugullu et al., 2009).

Aspectos mecânicos e de aumento da resistência nas peças de porcelana pela aplicação do glaze também já foram abordados na literatura (Fairhurst et al., 1992; Griggs et al., 1996) . Os mecanismos de reforço mecânico pela utilização do glaze estariam relacionados à diminuição dos defeitos de superfície, potenciais pontos de acúmulo de tensões na porcelana, e por diferenças geradas no CET da porcelana superficial e de corpo (Griggs et al., 1996; Cattell et al., 2009),que gerariam uma tensão residual compressiva na superfície da peça.

Outro aspecto físico importante é aquele que avalia se o procedimento do glaze é capaz de provocar mudanças ópticas na porcelana. São poucos os estudos

neste campo e sugerem que o glaze realizado de forma convencional não altera as propriedades ópticas das cerâmicas (Barghi, 1982; Yilmaz et al., 2009).

2.2.1 Importância do glaze no processamento da porcelana

Para que se tenha uma noção exata da importância do glaze e demais tratamentos de superfície da porcelana dentária é fundamental o conhecimento das etapas de confecção de uma peça de porcelana e do mecanismo de sinterização do material.

Independentemente do substrato onde a porcelana será aplicada (metal, cerâmica ou outro refratário), o procedimento é similar. A porcelana é fornecida como um pó fino que deve ser misturado com água destilada e condensada na forma desejada com a ajuda de um pincel.

Conforme é acomodada é importante que a pasta formada pela água e pelo pó seja aplicada criteriosamente, de forma a diminuir o espaço entre as partículas em cada aplicação, sempre removendo o excesso de água do sistema, favorecendo a maior compactação possível da massa, diminuindo, dessa forma os espaços entre as camadas. É uma etapa delicada desde que pequenas alterações na proporção pó/líquido são passíveis de aumentar significantemente a porosidade (Zhang et al., 2004). Neste primeiro estágio, é a tensão superficial do líquido a responsável pela manutenção das partículas do pó em posição (Anusavice, 2003).

No estágio seguinte de processamento, a peça condensada é levada para a entrada do forno, onde passa por um aquecimento inicial para a secagem da água remanescente. Após a secagem a porcelana é levada então ao forno onde se inicia sua densificação, com aumento da temperatura. No início do processo de sinterização então as partículas do pó começam a se fundir em seus pontos de contato. À medida que o vidro escoa, vai preenchendo espaços vazios agindo agora pela tensão superficial das porções vítreas e cristalinas formadas. Porém uma parte do ar fica aprisionada no material devido à viscosidade da massa (O'Brien, 1997).

Para que esta porosidade seja então diminuída, os fornos odontológicos realizam a queima a vácuo; como a pressão dentro do forno é aumentada em pelo menos dez vezes, os poros são reduzidos a aproximadamente um décimo de seu

tamanho (Anusavice, 2003). Apesar deste recurso a porosidade total diminui, mas permanece presente no material. E não apenas no interior do material, mas esses poros estão presentes invariavelmente na superfície das porcelanas, agindo como agentes concentradores de tensão, favorecendo o crescimento de trincas e alterando as propriedades ópticas do material (Cheung; Darvell, 2002), como será discutido adiante.

Geralmente camadas de porcelanas de diferentes matizes compõem a peça de forma a dar um aspecto natural simulando as diferentes estruturas dentárias e nuances de cores e, por isso, mais de uma queima é necessária. Porém, ao final do processo, uma queima final ou glaze é quase sempre realizada (O'Brien, 1997). Este glaze final visa fazer com que poros e defeitos na superfície da porcelana sejam preenchidos pela matriz vítrea (auto-glaze) ou por uma nova camada de vidro (overglaze) (Cattell et al., 2009).

Dificilmente uma peça cerâmica é conformada de maneira tão exata que não precise de algum ajuste clínico. Quando o clínico ajusta os contatos oclusais e proximais de uma prótese, desgastes com pontas diamantadas são realizados em alta-rotação. Tais desgastes produzem na superfície da porcelana irregularidades, podendo inclusive expor novos poros. Para a diminuição dos defeitos de superfície um polimento ou um novo ciclo de glaze devem ser realizados.

Dessa forma, é importante saber se o procedimento aplicado às áreas asperizadas da porcelana para a redução das trincas e defeitos superficiais é capaz de trazer a mesma lisura de antes à peça, pois a simples asperização tem o potencial de levar a um maior acúmulo de placa na peça, a um desgaste do dente antagonista, ao manchamento, ao aumento da porosidade e à diminuição da resistência (Quirynen; Bollen, 1995; Yilmaz et al., 2008; Yilmaz et al., 2009; Yuzugullu et al., 2009).

2.3 RELAÇÃO DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE COM A RUGOSIDADE SUPERFICIAL EM PORCELANAS DE COBERTURA

Os testes mais encontrados na literatura, para efeito de comparação entre os diversos tratamentos superficiais realizados na porcelana dentária, são os de rugosidade média (Ra) por rugosímetro ou perfilômetro óptico (Clayton; Green, 1970; Prasad et al., 2009; Yuzugullu et al., 2009; Sarikaya; Guler, 2010; Yilmaz; Ozkan, 2010) e de microscopia eletrônica de varredura (Barghi et al., 1975; Barghi et al., 1976; Raimondo et al., 1990).

Os trabalhos que levam em conta a análise de eletromicrografias para determinarem o perfil de superfície baseiam-se na homogeneidade da imagem observada, sendo a superfície mais lisa aquela mais homogênea (Figura 2.1). Estrias, indícios de cristas ou depressões indicam uma superfície mais áspera (Haywood et al., 1988).

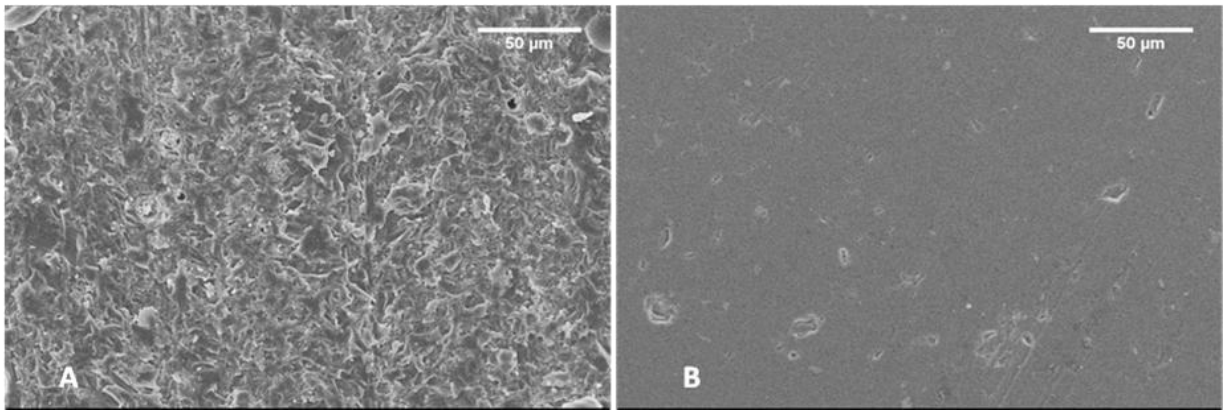


Figura 2.1 - Determinação da lisura superficial através de comparação de diferentes imagens obtidas por MEV. A figura A é de uma superfície de porcelana asperizada com ponta diamantada. A figura B demonstra uma superfície de porcelana polida com taça de borracha. Observar maior homogeneidade da imagem B, que apresenta maior lisura que A.

Em 1975, Barghi et al. estudaram eletromicrografias de porcelanas submetidas aos tratamentos de superfície de auto-glaze e vários tipos de agentes de polimento (lixas e pontas de borracha). Os autores constataram que a superfície obtida após o glaze foi a mais lisa de todas (Barghi et al., 1975). Outro estudo de 1976 avaliou também por eletromicrografias a superfície de porcelanas submetidas

ao auto-glaze ou overglaze e concluíram que ambos os tratamentos são eficientes em alisar a superfície da porcelana ainda que a mesma tenha sido previamente asperizada, não sendo necessário sequer polir a superfície. Os autores consideraram o overglaze ligeiramente superior quanto à lisura em relação ao auto-glaze (Barghi et al., 1976).

Sulike e Plekavich, 1981, sugeriram, por um estudo com imagens de MEV, que uma ponta de borracha aplicada em baixa rotação sobre a superfície de uma porcelana, com a adição de pedra-pomes e óxido de estanho seria capaz de promover uma lisura tão grande quanto à de um procedimento de auto-glaze (Sulike; Plekavic, 1981).

Haywood et al, em 1988, estudou a superfície de uma porcelana submetida ao auto-glaze e a diversos métodos de polimento. Baseado apenas nas eletromicrografias o autor conclui ser muito difícil determinar qual tratamento havia originado a superfície mais lisa. Sugeriu a reflectância especular como um método para auxiliar na determinação da rugosidade superficial (Haywood et al., 1988).

Em 1990, Raimondo et al, verificou, através de análise por MEV, que o autoglaze produziu superfícies de porcelana mais lisas do que as obtidas por vários métodos de polimento disponíveis no mercado à época do estudo. As amostras haviam todas sido asperizadas antes da instituição do tratamento de superfície (Raimondo et al., 1990).

Edge e Wagner, em 1994, avaliaram a superfície de espécimes de porcelana submetidos ao polimento e auto-glaze. Os autores verificaram, através de micrografias, que espécimes que eram polidos e, em seguida, submetidos ao auto-glaze, desenvolviam micro trincas superficiais que poderiam servir de pontos para acúmulo de tensões ou como agentes responsáveis pelo desgaste dos dentes antagonistas. As micro-trincas não foram observadas quando os procedimentos foram realizados isoladamente (Edge; Wagner, 1994).

Na literatura, a análise subjetiva da superfície cerâmica por MEV muitas vezes vem acompanhada da análise objetiva da rugosidade por perfilometria (Klausner et al., 1982; Goldstein et al., 1991). Alguns conceitos são importantes para o entendimento desta técnica de mensuração. O rugosímetro ou perfilômetro faz a sua leitura através de pequenos intervalos de amostragem ou comprimentos de amostragem, denominados *cut-offs*. O *cut-off* difere da distância total percorrida pela ponta do rugosímetro sobre a superfície analisada (Figura 2.2). Os rugosímetros

medem 5 comprimentos de amostragem e indicam o valor médio obtido (ABNT, 2002).

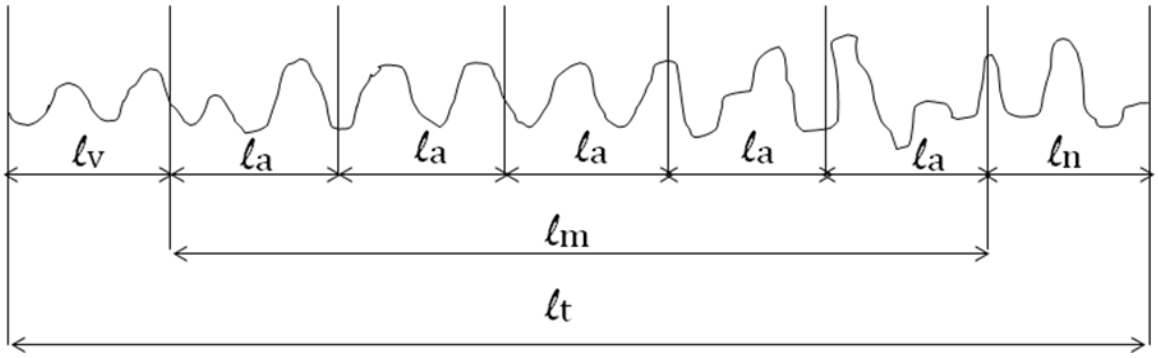


Figura 2.2 - Representação esquemática de uma leitura realizada por rugosímetro. “lv” corresponde à distância percorrida pela ponta até atingir a velocidade de varredura; “la” corresponde ao comprimento de amostragem (*cut-off*); “ln” é a distância de redução da velocidade da varredura; “lm” é o comprimento de medição e “lt” é a distância total percorrida pela ponta na amostra (baseado na norma ABNT, 2002).

O sistema de rugosidade indicado para uso no Brasil através da Norma ISO 4287 (ABNT, 2002) e comumente utilizado nas publicações científicas leva em conta a determinação da linha média como referência para as demais medidas. A linha média é uma linha paralela à direção do perfil de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendidas entre ela e o perfil efetivo, seja igual à soma das áreas inferiores em todo o comprimento de medição (Figura 2.3).

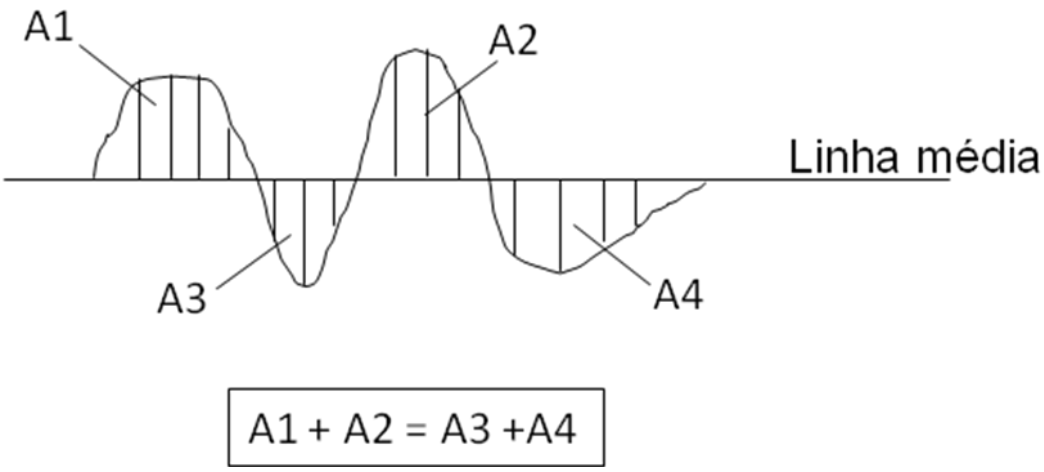
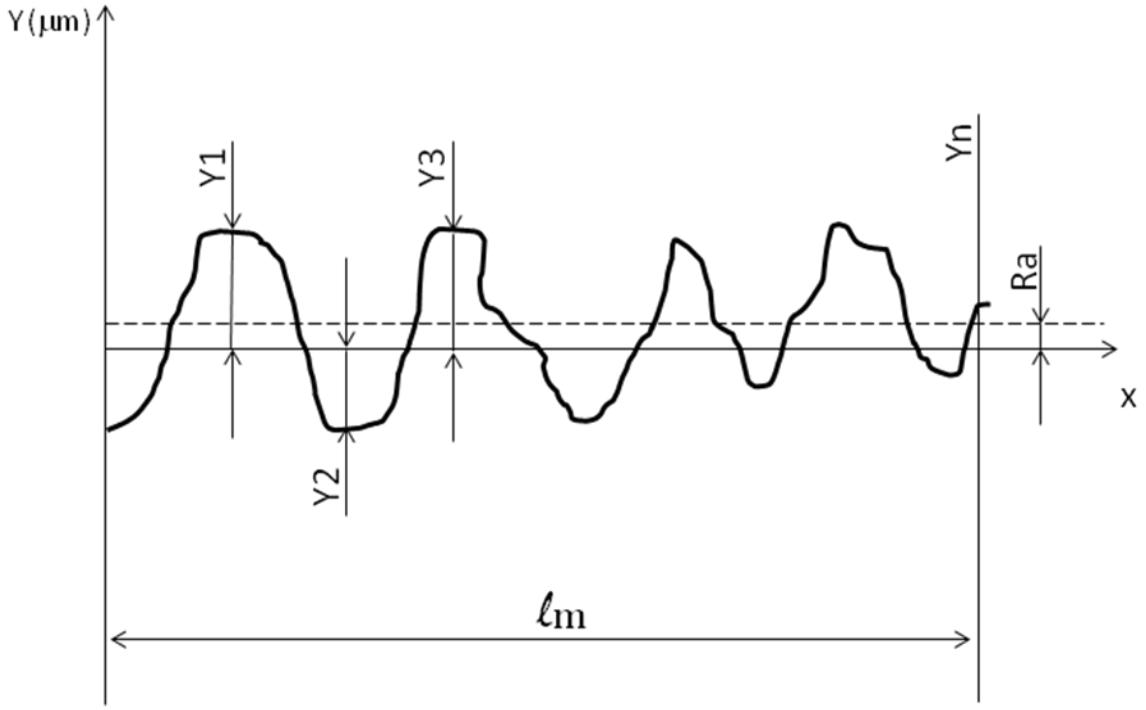


Figura 2.3. Determinação da linha média no perfil de rugosidade. A soma das áreas superiores (A1 e A2) deve ser igual à soma das áreas inferiores (A3 e A4) durante todo o comprimento de medição (baseado na norma ABNT, 2002).

Como dito acima, o parâmetro de rugosidade mais utilizado nos estudos é o parâmetro de amplitude Ra (rugosidade aritmética ou rugosidade média). Corresponde à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do comprimento de medição (Figura 2.4).



$$Ra = \frac{Y1 + Y2 + Y3 + \cdots Yn}{n}$$

Figura 2.4 - Representação esquemática da rugosidade média (Ra) (Baseado na norma ABNT, 2002).

Um dos primeiros estudos a avaliar a rugosidade de superfície de uma superfície de porcelana glazeada foi o estudo de Clayton e Green, em 1970, que comparou a superfície glazeada de uma porcelana (*overglaze* – aplicação de nova camada vítrea) à resina acrílica e metal, ambos polidos. A rugosidade (Ra) da porcelana (1,3 μm) medida por um rugosímetro foi estatisticamente superior que a dos dois outros materiais (1,0 e 1,1 μm, respectivamente) (Clayton; Green, 1970).

Em 1982, Klausner et al. testaram a rugosidade (Ra) de uma porcelana submetida a quatro diferentes sequências de polimento, utilizando discos de diamante, pontas de borracha entre outros materiais e compararam os resultados a

uma porcelana glazeada (auto-glaze), não encontrando diferença estatística entre os demais tratamentos e o glaze (Klausner et al., 1982).

Bessing e Wiktorsson em 1983 compararam dois métodos de polimento de uma porcelana por meio de microscopia eletrônica de varredura e rugosímetro. Os autores concluíram que a microscopia eletrônica é um meio muito subjetivo de análise de superfície, enquanto os dados obtidos por rugosímetro são difíceis de serem avaliados. Muitas vezes os dados obtidos através do rugosímetro (Ra) eram inconsistentes com as imagens observadas por MEV (Bessing; Wiktorsson, 1983).

Patterson et al. (1991) enfatizaram a importância de se realizar um procedimento que traga de volta a lisura de superfície de uma porcelana glazeada após os ajustes realizados em consultório. Os autores testaram a rugosidade de superfície (Ra) de uma porcelana de cobertura submetida a um polimento com um kit contendo uma pasta diamantada. A porcelana após o polimento não alcançou a lisura da porcelana glazeada, que se mostrou estatisticamente superior. O autor ainda alertou para o risco de se promover polimentos em áreas que sofreram ajustes oclusais, pois estes são capazes de remover o glaze da área adjacente à que se quer polir (Patterson et al., 1991).

Em 1995, Ward et al. testou oito diferentes procedimentos de polimento em três porcelanas comerciais. A rugosidade de superfície (Ra) foi medida antes e após os procedimentos de polimento. Os resultados foram comparados ao observado após o auto-glaze e overglaze. Cinco das técnicas testadas produziram uma superfície mais Liza do que os métodos do glaze em forno. A técnica de polimento que utilizou uma broca carbide de 30 lâminas, seguida do uso de uma pasta de polimento de diamante foi a que produziu a superfície mais lisa (Ward et al., 1995).

Ainda em 1995, Whitehead et al. compararam dois métodos de leitura de rugosidade de superfície de uma vitrocerâmica polida: o rugosímetro de contato e o perfilômetro a laser. Observaram que houve pouca correlação entre as medidas obtidas pelos dois métodos. Os autores sugeriram que apenas um parâmetro de rugosidade é pouco para se avaliar corretamente uma superfície de um material restaurador (Whitehead et al., 1995).

Fuzzi et al. em 1996 compararam oito métodos de polimento de uma porcelana dentária ao auto-glaze por MEV e análise de rugosidade média (Ra). Ainda que sete das sugeridas técnicas de polimento tenham demonstrado

rugosidade semelhante estatisticamente ao glaze, as micrografias indicaram maior lisura de superfície aos espécimes glazeados (Fuzzi et al., 1996).

Em 1999, novamente Whitehead et al. criticaram a leitura apenas do parâmetro Ra na rugosidade de superfície de vitrocerâmicas. Dessa vez os autores compararam os testes realizados por rugosímetro e perfilômetro a laser com relação a outros parâmetros além de Ra: Rz, Rpm e razão Rpm/Rz (Whitehead et al., 1999).

O parâmetro Rz pode ser definido como a média das maiores distâncias pico-vale medidas em cinco *cut-offs* consecutivos. Rpm é o valor médio das maiores distâncias pico-linha média encontradas em cinco *cut-offs* consecutivos. A razão Rpm/Rz é importante, pois dá informações importantes a respeito do contorno do perfil encontrado. Uma relação maior do que 0,5 indica uma amostra de perfil afilado, enquanto uma relação menor que 0,5 indica um perfil arredondado (Figura 2.5).

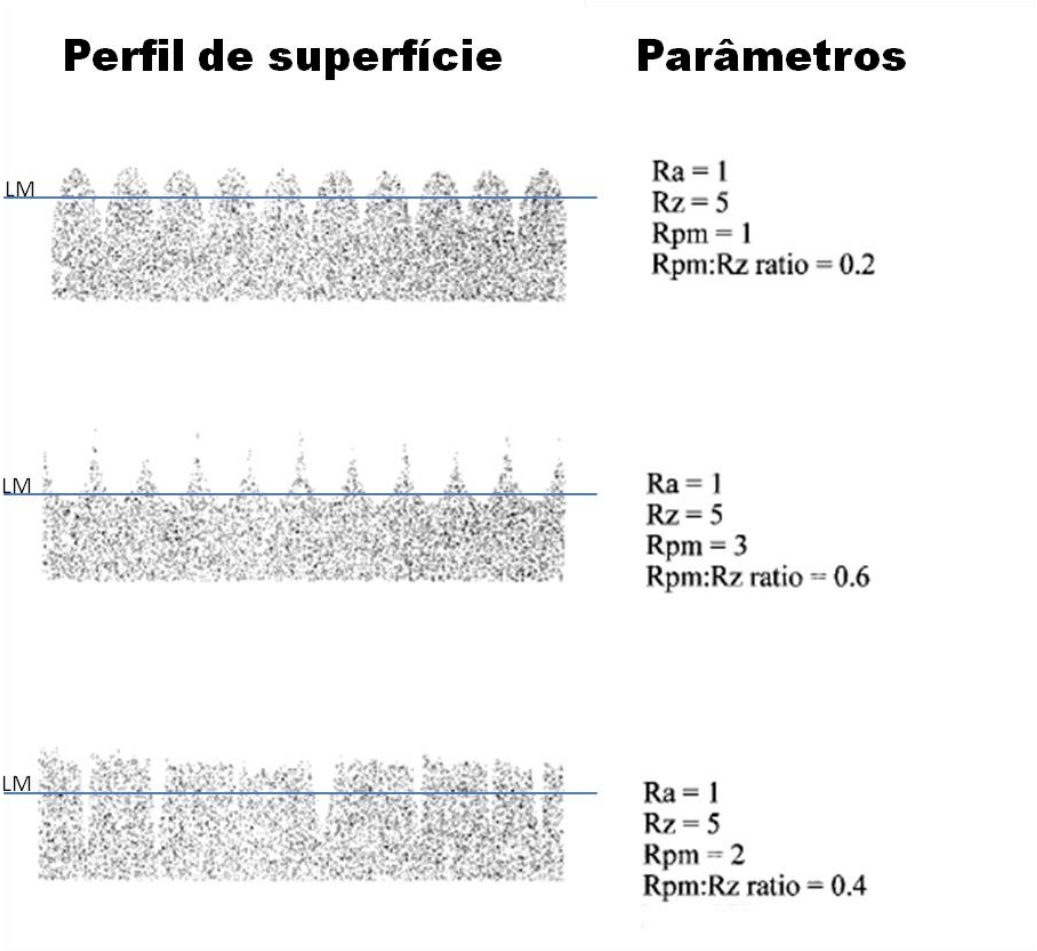


Figura 2.5. Diferentes perfis de superfície e seus respectivos parâmetros. Observar que superfícies com mesma rugosidade média (Ra) podem apresentar perfis bastante diversos. LM=linha média. Adaptado de Whitehead et al. (1999)

Além de considerarem o parâmetro Ra insuficiente para a determinação do contorno da superfície estudada, os autores do estudo advertiram quanto ao tamanho das pontas utilizadas na varredura como um importante fator limitante do método. A figura 2.6 ilustra o problema em se tentar medir a rugosidade quando há vales muito estreitos na superfície.

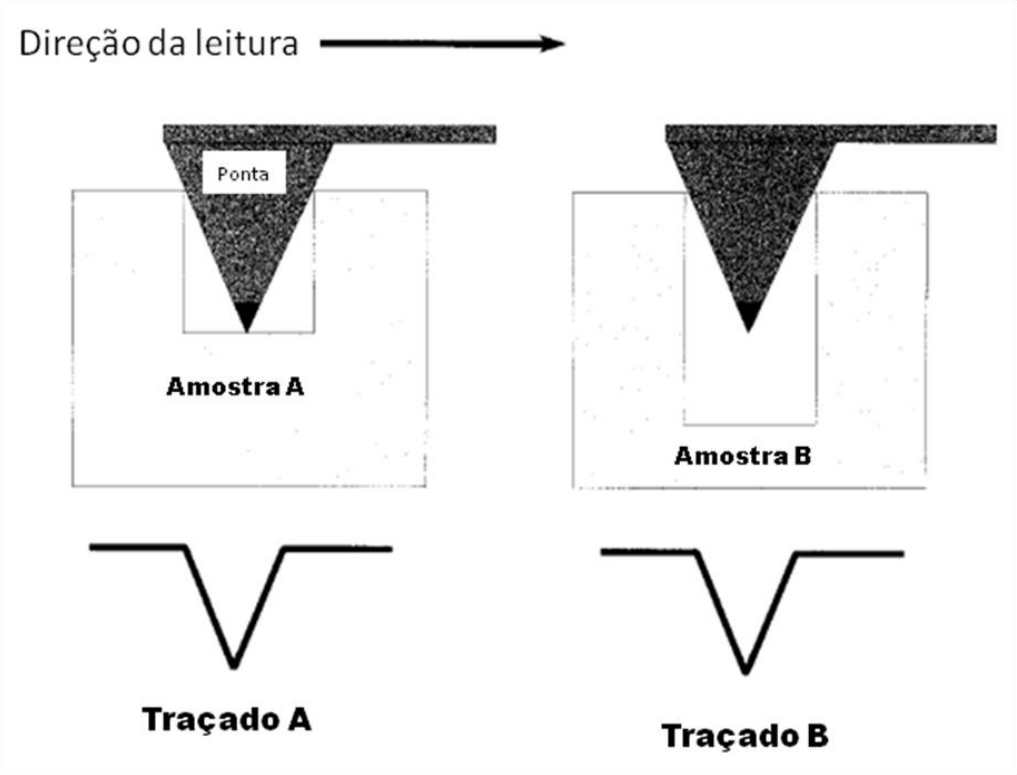


Figura 2.6. Exemplo do efeito do tamanho da ponta de leitura de rugosidade quando da presença de vales profundos na superfície. Os traçados de superfícies morfologicamente diferentes apresentam-se iguais. Adaptado de Whitehead et al. (1999)

Em 2002, Agra e Vieira corroboraram as conclusões do estudo de Whitehead, observando a pobreza de informações do perfil estudado quando da análise apenas do parâmetro Ra (Agra; Vieira, 2002). Os autores utilizaram os parâmetros Ra, Rz e Rpm e a relação Rpm/Rz para comparar superfícies de uma porcelana submetida a três tratamentos: auto-glaze, polimento com pontas diamantadas e pastas de polimento e polimento com discos abrasivos. O polimento com as pontas e pastas resultou em uma superfície mais lisa.

Outro estudo que reforça a importância de vários parâmetros e testes na avaliação da rugosidade de superfície de porcelanas é o estudo de Tholt et al. 2006, que comparou a rugosidade de superfície de duas porcelanas de cobertura e uma

vitrocerâmica por meio dos parâmetros Ra e Ry (rugosidade máxima, maior distância pico-vale encontrada em todo o comprimento de varredura) obtidos por rugosímetro e microscopia de força atômica de contato. Os autores compararam alguns produtos comerciais para polimento (incluindo pontas diamantadas e pontas de borracha) com o auto-glaze. Concluíram que os diversos materiais cerâmicos reagiram de maneira diferente aos tratamentos de superfície instituídos, além disso, os parâmetros Ra e Ry apresentaram valores diferentes de acordo com o instrumento empregado para a sua leitura. Os autores reforçaram a ideia de que, para uma superfície cerâmica, onde a presença de defeitos de superfície e poros é comum, quanto maior o número de parâmetros e instrumentos para a caracterização do perfil, melhor (Tholt de Vasconcellos et al., 2006).

2.4 INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS PORCELANAS DE COBERTURA

O glaze como tratamento superficial sempre esteve relacionado a um aumento da resistência da porcelana de cobertura, por dois motivos principais: primeiramente, a deposição de uma camada vítrea na superfície superior da porcelana geraria diferenças no CET do material, o que resulta no acúmulo de tensões de compressão na superfície após o resfriamento, e, em segundo lugar, pelo preenchimento de defeitos superficiais pela matriz vítrea na superfície (Fairhurst et al., 1992; Griggs et al., 1996).

Partindo deste pressuposto, Fairhurst et al. em 1992 testaram uma porcelana dentária quanto a resistência à flexão biaxial antes e após o glaze. Os autores também estudaram as características superficiais da porcelana por MEV. A resistência à flexão não foi alterada pelo auto-glaze, mas as micrografias evidenciaram uma maior lisura superficial da porcelana submetida ao auto-glaze (Fairhurst et al., 1992).

Outro mecanismo para reforçar mecanicamente a porcelana por tratamento superficial citado na literatura é o de troca iônica (Giordano et al., 1994). Neste caso, a remoção dos defeitos de superfície não é o enfoque da técnica. Uma solução com uma alta concentração de íons potássio é aplicada sobre a porcelana a altas

temperaturas. O gradiente de concentração (excesso de potássio na solução, baixa concentração de potássio na superfície da porcelana) em elevadas temperaturas propicia a difusão de íons sódio para fora da porcelana e a sua substituição por íons potássio. Os íons potássio apresentam maior diâmetro e criam na superfície da porcelana uma camada compressiva de algumas centenas de micrômetros de espessura. Mecanicamente, este tratamento mostrou-se superior ao auto-glaze e ao polimento com pastas de diamante da porcelana. Sua resistência à flexão foi comparável à obtida pelo overglaze, no entanto, não existem evidências da longevidade do efeito de aumento da resistência das porcelanas após este tratamento. Além disso, através da troca iônica não se consegue a maior lisura e brilho na restauração, tão importantes para o controle de placa e estética.

Um importante estudo para se verificar o efeito do auto-glaze após a inclusão de defeitos de superfície e a importância do tamanho dos defeitos neste processo foi realizado em 1996 por Griggs (Griggs et al., 1996). Os autores produziram defeitos na superfície de uma porcelana através da ponta de um indentador Vickers, com cargas variadas de forma a variar o tamanho dos entalhes. Os espécimes foram divididos em grupos de acordo com o tamanho dos defeitos de superfície e foram testados quanto à resistência à flexão biaxial antes e após um tratamento de auto-glaze. Para apenas um grupo testado de um total de 6 houve influência do auto-glaze no aumento da resistência à flexão biaxial. Os autores sugeriram que apesar da diminuição dos defeitos superficiais, pode ter havido o crescimento de microtrincas no interior do material ao redor de partículas de leucita aumentadas pelo reaquecimento da porcelana glazeada. Tal fato pode ter anulado o potencial efeito de aumento da resistência pelo aumento da lisura.

Ainda em 1996, Willianson et al. estudaram os efeitos da usinagem, do polimento e do overglaze na resistência à flexão em três pontos de barras confeccionadas em porcelana com alta concentração de leucita (Williamson et al., 1996). Os grupos submetidos ao overglaze apresentaram menor rugosidade de superfície e resultados de resistência superiores aos demais. Os autores concluíram então que a aspereza superficial influi negativamente na resistência das porcelanas.

Baharav et al. (1999) testaram a dureza vickers e a tenacidade à fratura (*indentation fracture*) de uma porcelana comercial submetida ao auto-glaze, mantendo-se o patamar de temperatura (temp. máx.) por diferentes tempos (0, 30, 60, 90, 120 segundos) (Baharav et al., 1999). Verificaram que quanto maior o tempo

de glazeamento maior a espessura da camada vítrea formada na superfície da porcelana e observaram um aumento da tenacidade e dureza para os espécimes submetidos ao glaze por 0 e 120 segundos. Os autores justificaram a maior resistência no tempo 0 (zero) devido ao fato de a camada de glaze ser tão fina que o que estava sendo testado não era a camada vítrea, mas a porcelana da camada inferior. Para o aumento na resistência no tempo de 120 segundos, os autores sugeriram que um maior tempo de tratamento térmico permitiria o fechamento de pequenos defeitos surgidos durante a aplicação do glaze.

de Jager et al. (2000) verificaram a influência da rugosidade de superfície na resistência à flexão biaxial de quatro porcelanas comerciais (de Jager et al., 2000). Para três das marcas comerciais, houve correlação entre o aumento da rugosidade e a diminuição na resistência das porcelanas. Para a marca em que não houve esta correlação, os autores concluíram que defeitos internos provenientes de microtrincas ao redor das partículas de leucita (que eram maiores nesta marca comercial) devem ter superado o efeito da rugosidade.

Ainda em 2000, Chu et al. avaliaram três técnicas de tratamento superficial de uma porcelana: o auto-glaze, o polimento (com pontas diamantadas, discos de papel e de borracha) e o re-glazeamento após o polimento (Chu et al., 2000). Os espécimes que apresentaram menor rugosidade foram aqueles glazeados, superiores em lisura aos polidos. Ao testar a resistência à flexão, os autores também fizeram a correlação da diminuição da resistência com o aumento da rugosidade.

Bhamra et al. (2002) avaliaram a influência da rugosidade na resistência à flexão biaxial de discos de porcelana e verificaram que o aumento da lisura de superfície, além de aumentar a resistência do material eleva também o seu módulo de Weibull (*m*), ou seja, a confiabilidade dos resultados de resistência (Bhamra et al., 2002).

Além de verificarem um aumento na resistência à flexão de espécimes de porcelana com maior lisura de superfície, Fischer et al. (2003) sugeriram a possibilidade de se calcular um valor de resistência relativo a um suposto espécime “livre de qualquer aspereza superficial” (Fischer et al., 2003). Este parâmetro seria calculado a partir do gráfico de regressão linear utilizado para estabelecer uma correlação entre a rugosidade (abscissa) e a tensão de ruptura do material (ordenada). O prolongamento da curva de regressão em direção à ordenada daria a informação, por extrapolação, do estresse de ruptura quando a rugosidade fosse

igual a zero. Os autores sugeriram que este valor teórico representaria a resistência “verdadeira” do material e serviria para efeito de comparação entre várias porcelanas.

Albakry et al. (2004) não encontraram relação entre a resistência à flexão e a rugosidade de superfície em espécimes de uma porcelana e de uma vitrocerâmica. Os autores sugeriram que além da rugosidade, outros fatores como a porosidade, tensões residuais microestruturais e defeitos no corpo da porcelana devam exercer um papel importante na resistência do material (Albakry et al., 2004).

Em um estudo recente Nakamura et al. (2010) compararam a resistência à flexão em três pontos de uma porcelana após o auto-glaze e após o uso de lixas de granulação 1000, 600 e 100 (abrasivo carbide). Com o aumento da rugosidade obtido pelas lixas houve uma diminuição da resistência à flexão, exceto entre as lixas 600 e 100. O módulo de Weibull foi maior para o grupo com maior lisura de superfície (glaze) e pareceu ser influenciado pela rugosidade (Nakamura et al., 2010).

Yilmaz em 2010 verificou que após sete queimas seguidas de uma porcelana continua havendo uma redução na rugosidade superficial do material, porém, ressaltou que há uma tendência à deformação da superfície após tantas queimas (Yilmaz; Ozkan, 2010).

2.5 INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DAS PORCELANAS DE COBERTURA

Durante a sua aplicação clínica, é importante que a porcelana reproduza a translucidez e a cor do dente natural (Zhang et al., 2004). Após o seu tratamento superficial, a cor e as propriedades ópticas da porcelana devem ser mantidas ou, se necessário, aproximadas às do dente natural.

A translucidez pode ser definida como a quantidade relativa de luz transmitida através de um meio turvo (Brodbelt et al., 1980). A translucidez de uma cerâmica depende de sua espessura (Antonson; Anusavice, 2001), microestrutura (Ding et al., 1999) e número de ciclos de queima (McLean, 1995). Para um tratamento de

superfície é importante avaliar se o mesmo é capaz de alterar algum desses fatores. Um estudo realizado com duas porcelanas comerciais revelou que a porosidade no material não afetou a sua translucidez (Zhang et al., 2004).

Na maioria dos estudos existentes, a translucidez do material cerâmico é medida pela razão de contraste (RC) (Antonson; Anusavice, 2001; Heffernan et al., 2002a; Zhang et al., 2004; Shono; Al Nahedh, 2012). A razão de contraste relaciona a reflectância de um objeto posicionado sobre um fundo preto e a reflectância medida sobre um fundo branco. Os valores da razão de contraste variam de 0 a 1, sendo 0 o material mais translúcido e 1 o material mais opaco. Não existem estudos sobre a influência dos tratamentos de superfície das porcelanas na translucidez.

Em relação à cor, Barghi foi o primeiro autor a avaliar o efeito de repetidos ciclos de glaze na cor de uma porcelana dentária (Barghi, 1982). O autor verificou que até nove ciclos de queima não apresentaram efeito na cor do material, por uma análise qualitativa (examinadores treinados).

Uma análise quantitativa da cor pode ser realizada atualmente pelo uso de um colorímetro ou um espectrofotômetro. A cor de um material e a diferença de cor entre diferentes materiais é medida pela aplicação dos parâmetros do sistema de cores criado pela *Comission Internationale de l'Eclair* (CIE-Lab) em 1976. Neste sistema numérico, o parâmetro *L* representa o brilho do objeto, ou valor, ou luminosidade; *a* representa a coordenada cromática vermelho-verde (+ *a* indica vermelho, - *a* indica verde), *b* representa a coordenada cromática amarelo-azul (+ *b* indica amarelo, - *b* indica azul) (Vichi et al., 2011). A partir da adoção desses parâmetros, inferências sobre cores dos materiais e comparações entre diferentes materiais puderam ser realizadas de maneira objetiva.

Estudos mais recentes sobre a influência do glaze das porcelanas na cor do material avaliadas através de espectrofotometria parecem ratificar os achados de Barghi e conduzem à ideia de que as alterações de cor observadas em porcelanas glazeadas são praticamente imperceptíveis (Yilmaz et al., 2008; Yilmaz et al., 2009; Motro et al., 2012).

Em 2009, através do uso de um espectrofotômetro, Yuzugullu et al. verificarm o efeito de alguns tratamentos de superfície na cor de uma porcelana feldspática. Discos de polimento, pontas diamantadas, autoglazeamento, overglaze foram comparados através da leitura de cor por um espectrofotômetro. Os diferentes tratamentos produziram superfícies com diferentes rugosidades, porém as diferentes

rugosidades não influíram na cor da porcelana, que não se alterou em frente aos diferentes tratamentos (Yuzugullu et al., 2009).

A imersão da porcelana em substâncias corantes como azul de metileno (Yilmaz et al., 2008) e café (Motro et al., 2012) por alguns dias demonstou não ser capaz de modificar a cor de porcelanas submetidas ao glaze. Quando, por outro lado, as superfícies estudadas são polidas, o manchamento tardio é visível. Os autores relacionam estas alterações de cor à maior rugosidade de superfície das superfícies polidas em relação às glazeadas.

Em 2011, Wang et al. estudaram a influência da rugosidade e da ondulação na superfície da porcelana nas propriedades ópticas de transmitância, reflectância e cor (Wang et al., 2011). Verificaram que ambas a rugosidade e a ondulação influem nas propriedades ópticas, com a ondulação de superfície apresentando um coeficiente de correlação maior que o da rugosidade em relação às alterações nos parâmetros ópticos.

2.5 OUTROS AGENTES DE TRATAMENTO TÉRMICO DE SUPERFÍCIE

O forno de microondas já foi testado como alternativa para tratamento térmico superficial de porcelanas (Prasad et al., 2009), resultando em uma porcelana com superfície mais lisa quando comparada a uma porcelana submetida ao glaze tradicional em forno (auto-glaze). As limitações deste estudo incluíram a ausência de um controle negativo e o uso de apenas um parâmetro de rugosidade: a rugosidade média (Ra).

O laser de CO_2 ainda não foi avaliado na literatura para o tratamento superficial de porcelanas dentárias de forma a se produzir uma supefície mais lisa. O laser já foi sugerido para o tratamento de cerâmicas na odontologia, mas somente com propósito restaurador (Nihei et al., 2011) e, principalmente, adesivo (Kitayama et al., 2010; Paranhos et al., 2011).

Em um estudo prévio do nosso grupo envolvendo o laser como agente de sinterização foi possível observar macroscopicamente que o laser de CO_2 era capaz de dar ao material uma aparência de brilho similar àquela obtida quando do glazeamento do material em forno (Sgura et al., 2013). Um tratamento de superfície

com o laser de CO_2 poderia, assim como o fez para a sinterização, reduzir o tempo necessário para o glazeamento da peça.

3 PROPOSIÇÃO

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito da irradiação com o laser de CO_2 na superfície de porcelanas dentárias de cobertura.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudo teve como objetivos específicos:

Primeira etapa: avaliar o efeito da irradiação superficial com laser de CO_2 em porcelanas pré-asperizadas quanto aos seguintes aspectos:

- conteúdo cristalino;
- alteração de cor;
- rugosidade de superfície;
- perfil de superfície.

Segunda etapa: avaliar o efeito da irradiação superficial com o laser de CO_2 em porcelanas polidas quanto a(s):

- propriedades mecânicas de dureza e tenacidade à fratura;
- porosidade superficial;
- opacidade e capacidade de mascaramento;

As hipóteses testadas foram:

- o laser de CO_2 para o tratamento de superfície de porcelanas dentárias pré-asperizadas produz uma superfície com lisura similar a produzida pelo auto-glaze em forno.
- o laser de CO_2 não altera as propriedades mecânicas das porcelanas irradiadas;

- o laser de CO_2 não altera as características ópticas das porcelanas irradiadas

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PRIMEIRA ETAPA

As porcelanas escolhidas para este estudo, assim como algumas de suas propriedades estão descritas na tabela 4.1 (Gostemeyer et al., 2011; Okada, 2009).

Para a confecção dos discos cerâmicos um dispositivo metálico (Figura 4.1A, 4.1B) foi utilizado de forma a padronizar os espécimes verdes em 4,14 x 2,40 mm (diam x espessura). Os discos foram levados ao forno Kerampress (Kota, São Paulo, SP, Brasil) e sinterizados de acordo com o ciclo térmico (Tabela 4.2) indicado pelo fabricante para cada porcelana. A dimensão final dos discos após a queima foi de aproximadamente 3,5 x 2,0 mm.

Tabela 4.1 - Características das porcelanas estudadas. (Gostemeyer et al., 2011; Okada, 2009)

Porcelana	VM7	VM9	VM13
Sistema	In-Ceram Alumina (VITA Zahnfabrik)	YZ (VITA)	Metálo-cerâmica (VITA)
CETL (x 10^{-6} K^{-1})	6,9 - 7,3	8,8 – 9,2	13,1 – 13,6
Elementos (EDS*)	Si, Al, O (↓ Na, K, Ca)	Si, K, Na, Ca	Si, K, Na, Ca
Fase cristalina	-	leucita	leucita
T_g ** (°C)**	607	600	562

*EDS – energia dispersiva por raios-x.
** T_g – temperatura de transição vítrea

Após a sinterização, os espécimes foram levados à politriz (Ecomet 3, Buehler, Lake Buff, Ill, EUA) para padronização da altura dos discos, com desgaste por suspensão diamantada de 45μm de granulação. Após o desgaste, os discos foram adaptados a uma máquina de preparos (Figura 4.2) onde tiveram uma de suas faces asperizadas por uma ponta diamantada para acabamento 2134F (KG

Sorensen, Cotia, SP, Brasil) de 45μm de granulação média de partículas. A ponta era trocada a cada 80 desgastes aproximadamente.

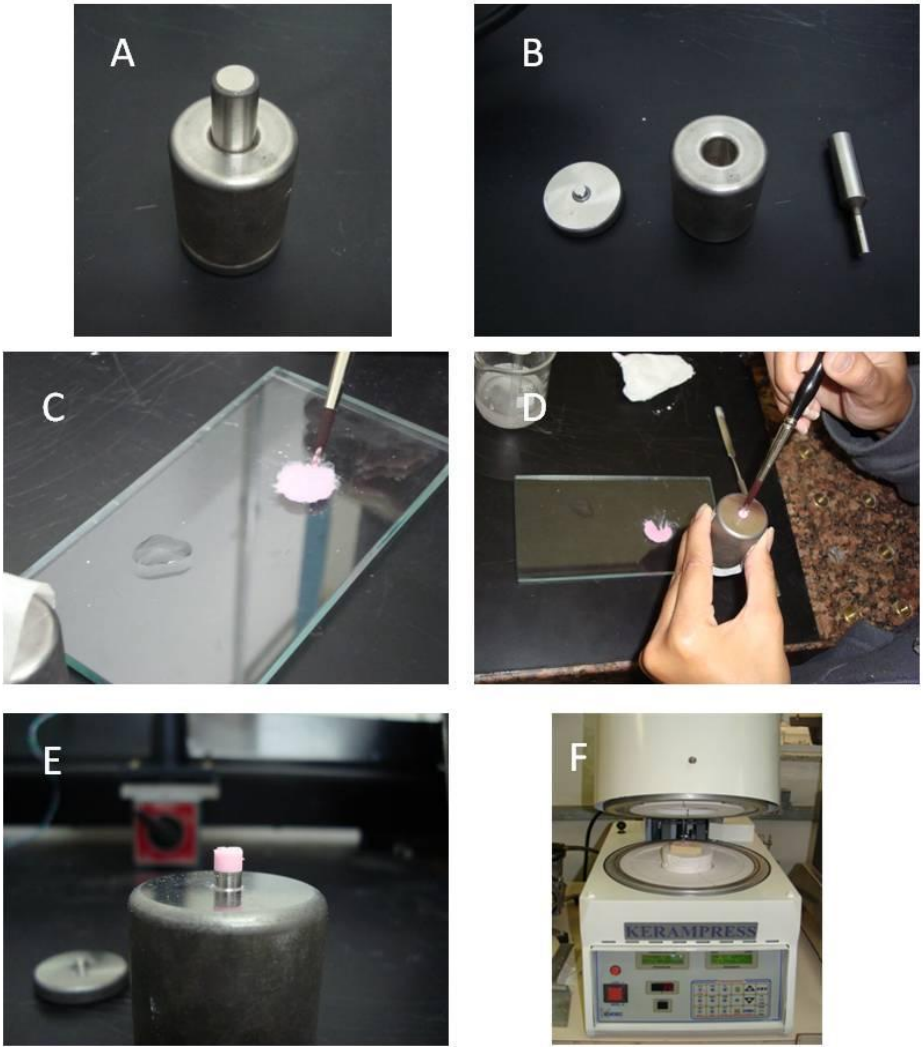


Figura 4.1 - Em A e B: Dispositivo “pastilhador” utilizado na confecção dos espécimes; em C e D: incorporação da água à porcelana e aplicação da mistura no pastilhador; em E: o espécime pronto; em F: forno Kerampress (KOTA)

Tabela 4.2 - Ciclos de sinterização das porcelanas estudadas

	VM7	VM9	VM13
Tempo de secagem (min.)	6	6	6
Temperatura inicial (°C)	500	500	500
Velocidade de aquecimento(°C/min)	55	55	55
Temperatura máxima (°C)	910	910	880
Temperatura de desligamento vácuo (°C)	910	910	880
Sinterização sem vácuo (min)	1	1,5	1
Tempo de resfriamento (min)	6	6	6,5

Figura 4.2 - Espécime adaptado à maquina de preparos para asperização superficial

Para cada porcelana, os espécimes foram então divididos em 11 grupos experimentais de acordo com o tratamento superficial (Tabela 4.3), (n = 7).

Tabela 4.3 -Grupos avaliados na primeira etapa da pesquisa. Para cada porcelana comercial foram testadas as mesmas condições (n=7)

Grupo		Tto. de superfície	Sigla
Controle		ponta diamantada 46 μm	C
Auto-glaze		ciclo térmico em forno	G
Laser 40 W/cm^2	3 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L40/3
	4 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L40/4
	5 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L40/5
Laser 45 W/cm^2	3 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L45/3
	4 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L45/4
	5 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L45/5
Laser 50 W/cm^2	3 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L50/3
	4 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L50/4
	5 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L50/5

O grupo auto-glaze (G) recebeu o tratamento térmico de glazeamento (Kerampress, Kota, São Paulo) recomendado pelo fabricante (Tabela 4.4).

Um laser de CO_2 da marca Coherent (Santa Clara, CA, EUA) de comprimento de onda (λ) de 10,6 μm e com potência nominal de 35 W foi utilizado neste estudo para irradiar as amostras.

Um feixe circular de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro foi aplicado sobre a amostra apoiada em uma base refratária, em modo contínuo (Figura 4.3). As potências de saída utilizadas foram de 8, 9 e 10 W que representam irradiâncias de

40, 45 e 50 W/cm^2, respectivamente. Os períodos de exposição testados para cada irradiância foram de 3, 4 ou 5 minutos.

A escolha da irradiância e tempo de exposição testados seguiram uma observação visual feita em espécimes sinterizados a laser obtidos em um estudo prévio do nosso grupo (Sgura et al., 2013).

Tabela 4.4 - Ciclos térmicos de glazeamento para as porcelanas estudadas

	VM7	VM9	VM13
Tempo de secagem (min.)	4	4	4
Temperatura inicial (°C)	500	500	500
Velocidade de aquecimento(°C/min)	80	80	80
Temperatura máxima (°C)	900	900	880
Manutenção temp máx (min)	1	1	2

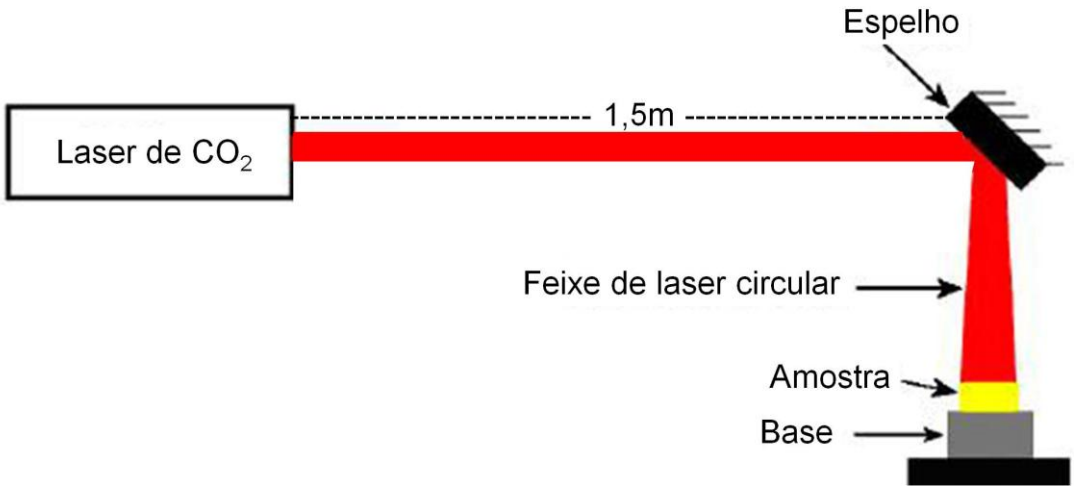


Figura 4.3 - Esquema de montagem do laser de CO_2 para irradiação das amostras. Laser Coherent (gentileza do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – São Carlos).

4.1.1 Variação da temperatura superficial

Uma análise da variação de temperatura da superfície submetida a diferentes irradiâncias foi realizada com o auxílio de um termopar (temperatura aparente) para

se verificar a proximidade da temperatura atingida à temperatura de transição vítrea (T_g) dos materiais estudados.

Foi medida a alteração térmica na superfície das amostras irradiadas continuamente com 40, 45 e 50 W/cm^2 por um período de cinco minutos. Para a maior irradiância testada (50 W/cm^2) foi verificada também a temperatura na porção inferior da amostra durante o mesmo período de exposição.

4.1.2 Difratometria

Para verificar se houve formação de fase cristalina ou alteração no tamanho dos cristalitos nas amostras tratadas com o laser de CO_2 foi realizada análise de difratometria por raios-x (RU-200B, Rigaku, Tokio, Japão) das amostras dos grupos C e L50/5 das porcelanas VM9 e VM13 e dos grupos C, G e L50/5 da porcelana VM7. A radiação foi Kα de cobre (1,54 A) com passo angular de 0,05 graus e tempo de 30 segundos para cada ponto.

4.1.3 Cor

Para verificar diferenças de cor entre os tratamentos executados foram tomados os parâmetros do sistema de cores criado pela *Comission Internationale de l'Eclair* (CIE-Lab) de 1976 (Vichi et al., 2011).

A medida de alteração de cor foi calculada a partir da diferença dos parâmetros **L**, **a** e **b** encontrados para os espécimes tratados versus os valores médios obtidos para os mesmos parâmetros do grupo controle ou do grupo submetido ao glaze (**L_0**, **a_0**, **b_0**). Esta diferença de cor, também chamada de ΔE, é obtida pela seguinte fórmula:

$$\Delta E = [(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2]^{1/2}$$

onde *L*, *a* e *b* representam os parâmetros finais de cor e L_0, a_0 e b_0 são os parâmetros iniciais medidos no grupo controle ou no grupo submetido ao glaze.

Para a medição destes parâmetros foi utilizado o colorímetro Easyshade (VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) (Figura 4.4). Para a medida, os espécimes foram todos apoiados sobre um cubo opaco de zircônia pré-sinterizada (VITA In-Ceram YZ for in Lab), para que não houvesse interferência da cor de fundo nas medidas.

Figura 4.4 – Colorímetro Easyshade utilizado no estudo.

Para cada parâmetro (ΔE, L, a e b) foram realizados análise de variância e um teste Tukey, se necessário.

4.1.4 Rugosidade

A rugosidade foi medida com o auxílio de um rugosímetro (Surftest 301, Mitutoyo, Aurora, Ill, EUA). Foram tomadas três medidas de rugosidade próximas ao centro das amostras e perpendiculares às ranhuras deixadas pela ponta diamantada (Figura 4.5). Os comprimentos de medida (*cut-off*) foram de 0,25 mm cada, com 5 repetições, com a agulha percorrendo um comprimento total de 1,25 mm.

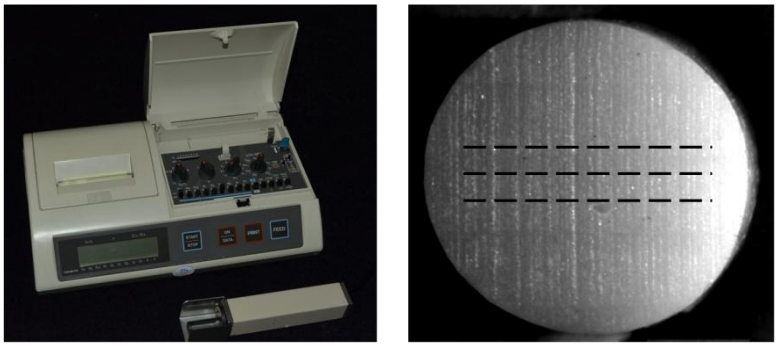


Figura 4.5 - (A) Surftest 301, Mitutoyo; (B) Direção das medidas nos corpos de prova, perpendiculares à rugosidade produzida pela ponta diamantada.

Para a rugosidade foram medidos os parâmetros Ra, Rz e a relação Rpm/Rz.

Análise de variância para dois fatores e um teste LSD de Fisher foram aplicados para os resultados de rugosidade.

4.1.5 Estereomicroscopia e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a observação visual de mudanças superficiais nos materiais testados submetidos aos diversos tratamentos, imagens obtidas através de estereomicroscopia (Olympus SZ61, Center Valley, PA, EUA) e MEV (Stereoscan 440, LEO, Londres, Inglaterra) foram analisadas e comparadas.

4.1.6 Microscopia de Força Atômica (MFA) de contato

Para a análise por microscopia de força atômica um disco da porcelana VM9 de cada um dos seguintes grupos foi sinterizado: C, G, L40/4, L45/4, L50/4 e L50/5. Após a sinterização, os espécimes foram polidos em uma das faces até a granulação de 1 μm (Ecomet 2, Buehler).

A análise escolhida foi a de MFA de contato (Nanoscope IIIA, Veeco, Plainview, NY, EUA). A varredura foi realizada na parte central da superfície polida da amostra com *scan size* de 50 x 50 μm^2 com 512 pixels de definição.

A leitura foi realizada no centro da amostra na superfície superior irradiada, onde, por distribuição gaussiana do feixe de laser, há uma maior concentração de energia e, consequentemente, maior temperatura (Li; Shaw, 2005). As imagens foram tratadas pelo programa WSxM 5.0 (Nanotec, Madrid, Espanha).

4.2 SEGUNDA ETAPA

Para a segunda etapa da pesquisa novas caracterizações foram conduzidas após um preparo de novas amostras. Os grupos L40/3, L40/4 e L40/5 por terem apresentado maior rugosidade e aspecto microscópico inferior aos demais grupos na primeira etapa foram descartados desta nova fase.

As três porcelanas VM7, VM9 e VM13 foram testadas novamente e a confecção dos discos seguiu a mesma sequência descrita anteriormente (Figura 4.1). No entanto, após a sinterização dos discos, os mesmos não foram asperizados. Todos os discos passaram apenas por um processo de polimento (Ecomet 3, Buehler) em uma de suas faces, com a utilização de suspensões diamantadas de granulação decrescente: 45, 15, 9, 6, 3 e 1 μm, em um processo semelhante ao realizado para a leitura na MFA.

Os espécimes foram então divididos em oito grupos para cada porcelana, com 10 espécimes por grupo (Tabela 4.5). O grupo G foi submetido ao mesmo ciclo térmico descrito anteriormente, de acordo com a marca comercial da porcelana (Tabela 4.4).

A montagem experimental da mesa óptica para o uso do laser de CO_2 seguiu os mesmos parâmetros descritos no item 4.1 e na figura 4.3. Apenas as irradiâncias de 45 e 50 W/cm^2 foram testadas (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Grupos testados na segunda etapa da pesquisa (n=10)

Grupo	Tto. de superfície	Sigla
Controle	polimento até 3 μm	C
Auto-glaze	ciclo térmico em forno	G
Laser, 45 W/cm^2; 3 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L45/3
Laser, 45 W/cm^2; 4 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L45/4
Laser, 45 W/cm^2; 5 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L45/5
Laser, 50 W/cm^2; 3 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L50/3
Laser, 50 W/cm^2; 4 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L50/4
Laser, 50 W/cm^2; 5 minutos	laser CO_2 modo contínuo	L50/5

4.2.1 Microdureza e tenacidade à fratura

O cálculo da microdureza e da tenacidade foi realizado através de indentações Vickers (HMV – Shimadzu, Singapura) produzidas nos espécimes. As indentações Vickers permitiram o cálculo da dureza pelas medidas das diagonais da indentação e da tenacidade pelo comprimento das trincas originadas, pelo método conhecido como *Indentation Fracture* (IF) (Figura 4.6).

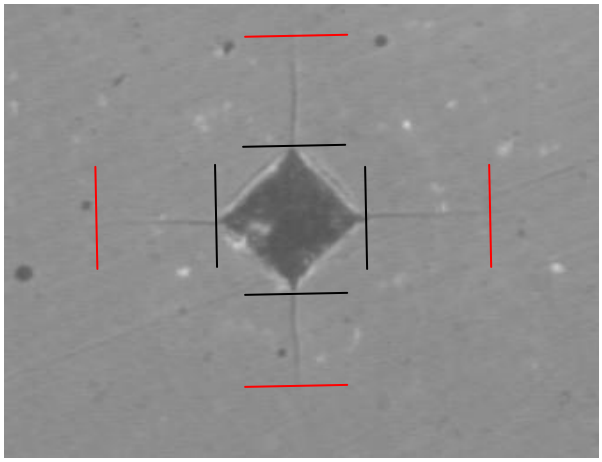


Figura 4.6 – Indentação Vickers em uma porcelana. Marcas em preto: diagonais da indentação para cálculo da microdureza. Marcas em vermelho: limite das trincas para cálculo da tenacidade à fratura

Para o cálculo da dureza, em GPa, foi aplicada a seguinte fórmula:

$$\left(1{,}8544\ \frac{F}{d^2}\right) 0{,}009807$$

onde *F* é a carga aplicada em Kgf e

$$d = \frac{d_h + d_v}{2}$$

onde d_h é a diagonal horizontal e d_v a diagonal vertical da indentação.

Para o cálculo da tenacidade à fratura (*indentation fracture*), aplicou-se a fórmula (Lawn et al., 1980):

$$K_{IC} = 0{,}028\left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} H.a^{1/2}\left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2}$$

onde *E* é o módulo de elasticidade da porcelana, *c* é o tamanho da trinca, *a* é a metade da diagonal da indentação e H a dureza Vickers.

Neste estudo foi aplicada a carga de 2,0 Kgf por 20s. Os módulos de elasticidade para o cálculo da tenacidade foram 66,7; 66,5 e 63 GPa para as porcelanas VM7, VM9 e VM13, respectivamente (Okada, 2009).

Para cada espécime foram tomadas três indentações. As médias (n=10) foram comparadas por ANOVA e um teste de Tukey com 0,05% de significância quando homocedásticos. Quando não, um teste de Kruskal-Wallis ($p < 0{,}05$) foi aplicado.

4.2.2 Porosidade superficial

Para a avaliação da porosidade de superfície, foram tomadas 3 imagens por espécime no microdurômetro (HMV-Shimadzu) em um aumento de 100x. As imagens foram tomadas de regiões próximas ao centro das amostras, próximo de onde foram feitas as indentações. As micrografias foram tratadas no programa Photoshop 7.0 (Adobe) e então analisadas com o programa Image J (domínio público – National Institutes of Health) para a determinação da fração volumétrica, da área média, e do diâmetro Feret dos poros (Figura 4.7). As diferentes médias obtidas (n=10; 1 média por espécime) foram submetidas ao teste de Kruskal-Wallis ($p < 0{,}05$).

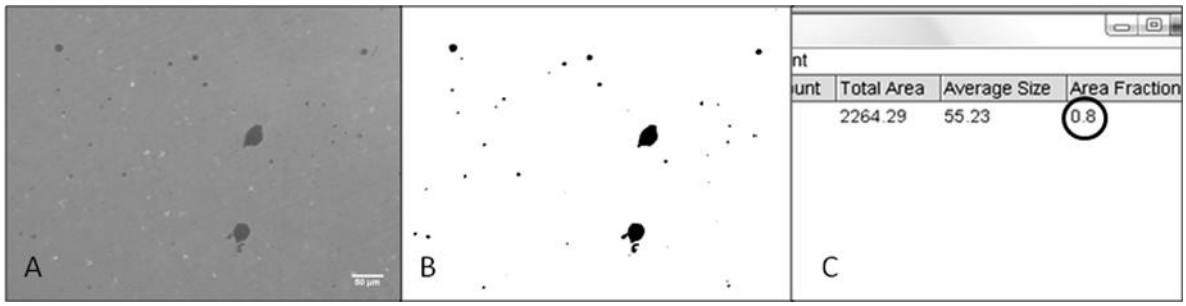


Figura 4.7 - Tratamento das imagens para contagem dos poros. (A) imagem do espécime de porcelana obtido por microscopia óptica. (B) imagem tratada pelo programa Photoshop 8 destacando os poros. (C) resultado da fração de poros (Image J)

4.2.3 Razão de contraste e capacidade de mascaramento

A opacidade dos espécimes submetidos aos diferentes tipos de tratamento foi medida pela razão de contraste (RC), onde a reflectância sobre um fundo preto é relacionada à reflectância sobre um fundo branco.

Para verificar se o tratamento superficial com laser modificou a capacidade do material em mascarar um substrato, foi medida a diferença de cor dada por ΔE em fundo preto e em fundo branco, seguindo a fórmula:

$$\Delta E = \left[(L_p - L_b)^2 + (a_p - a_b)^2 + (b_p - b_b)^2\right]^{1/2}$$

onde *p* significa fundo preto e *b* fundo branco.

Tanto para a medida da reflectância (RC) quanto para a capacidade de mascaramento (CM) foi utilizado o espectrofotômetro CM-3770d da Konica Minolta (Figura 4.8).

Os espécimes foram posicionados sobre cartões padronizados na cor preta ou branca com o auxílio de um agente de acoplamento. O acoplante utilizado foi a glicerina por possuir um índice de refração semelhante ao da porcelana (Pinto, 2010). As funções do agente de acoplamento foram preencher os espaços vazios entre o espécime e o cartão (minimizando assim o efeito da reflexão na superfície em contato com o fundo) e, por conta da tensão superficial, manter o espécime em posição até o final da leitura, já que pela ação da gravidade o espécime poderia

soltar-se. Os cartões brancos foram cortados no formato dos espécimes; ambos os cartões foram adaptados sobre um pedaço de etileno vinil acetato (EVA) na cor preta (Figura 4.8 B,C,D).

As médias da razão de contraste e capacidade de mascaramento (n=10) foram submetidas à ANOVA e Tukey com significância para $p < 0,05$. Para os dados não homocedásticos, foi realizado um teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis.

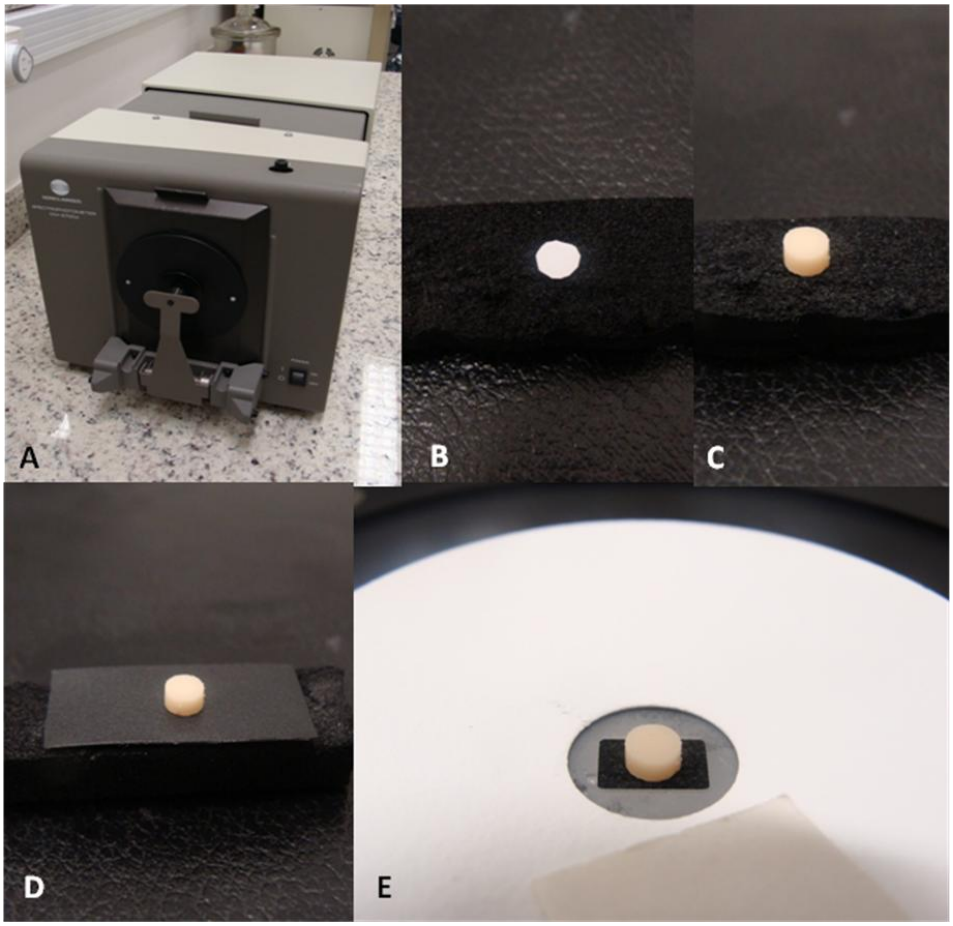


Figura 4.8 - (A) CM-3370d da Minolta; (B) cartão branco de fundo recortado e adaptado sobre EVA; (C) espécime posicionado sobre o cartão branco; (D) espécime sobre o cartão preto; (E) espécime posicionado na máscara onde há a incidência do feixe de luz

Para verificar a correlação entre a RC e a CM foi realizada uma análise das médias por regressão linear.

5 RESULTADOS

5.1 PRIMEIRA ETAPA

5.1.1 Variação da temperatura superficial

A análise da variação da temperatura no topo das amostras está ilustrada na figura 5.1. As temperaturas máximas observadas nas superfícies dos espécimes foram de 468, 557 e 709°C para as irradiâncias de 40, 45 e 50 W/cm^2, respectivamente.

A figura 5.2 ilustra a diferença de temperatura entre o topo e a base de uma amostra irradiada com 50 W/cm^2. A temperatura na superfície inferior atingiu a temperatura de 454°C.

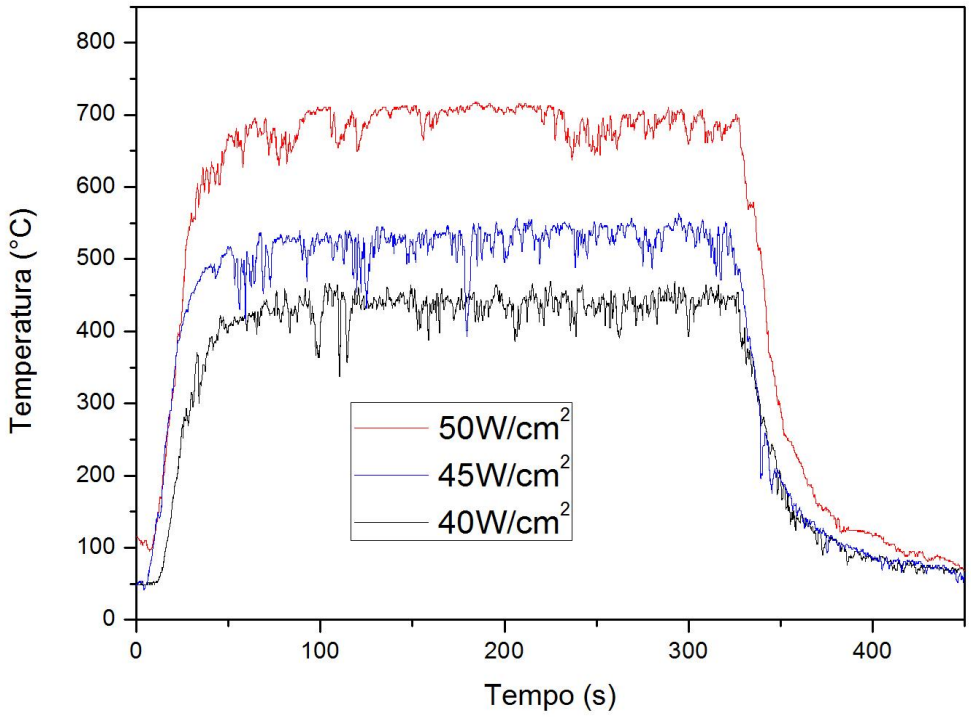


Figura 5.1 - Variação térmica na superfície superior dos espécimes durante a aplicação do laser de CO_2 de forma contínua por cinco minutos.

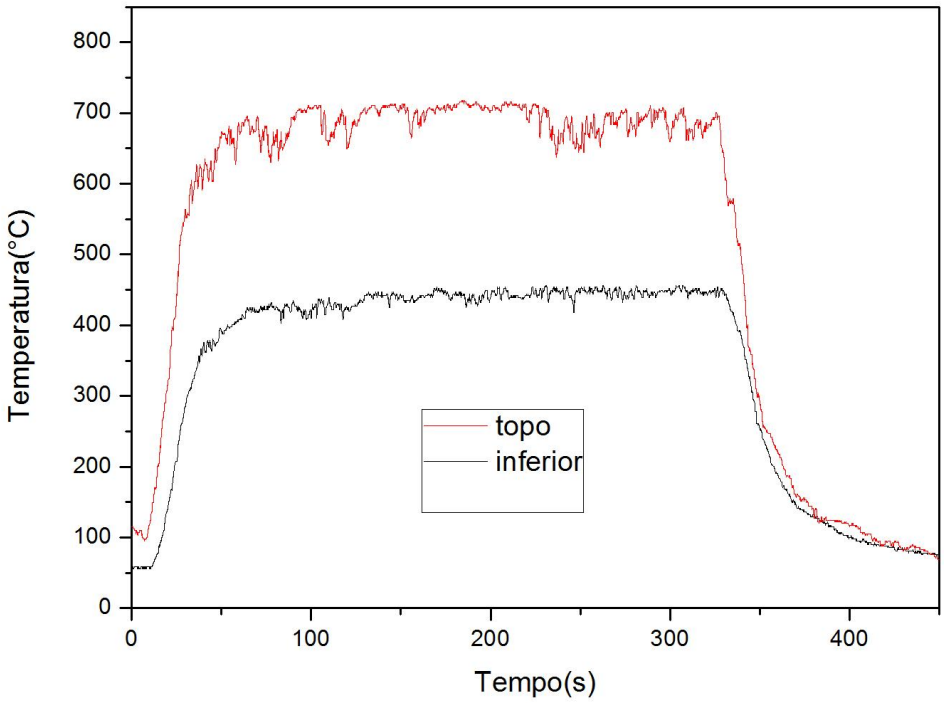


Figura 5.2 - Temperaturas obtidas no topo e na base (superfície inferior) de uma amostra irradiada continuamente com 50 W/cm^2

5.1.2 Difratometria

A análise difratométrica da porcelana VM7 revelou para o grupo C a presença de um composto cristalino de fórmula semelhante à leucita ($KAlSi_2O_6$), porém com menor quantidade de oxigênio ($KAlSiO_x$) – figura 5.3 A. O cristal de leucita estequiometricamente equilibrado não foi encontrado, e o material demonstrou predominância de conteúdo amorfo. O autoglaze e o tratamento L50/5 diminuíram ainda mais o pequeno conteúdo cristalino (figura 5.3 B).

Assim como a VM7, as porcelanas VM9 e VM13 do grupo C também apresentaram um conteúdo de fase $KAlSiO_x$. No entanto para a VM9 e VM13 evidenciou-se a fase cristalina leucita ($KAlSi_2O_6$). As mesmas porcelanas apresentaram um aumento na cristalinidade da fase leucita, assim como diminuição na fase amorfa após o tratamento com laser (Figuras 5.4 e 5.5).

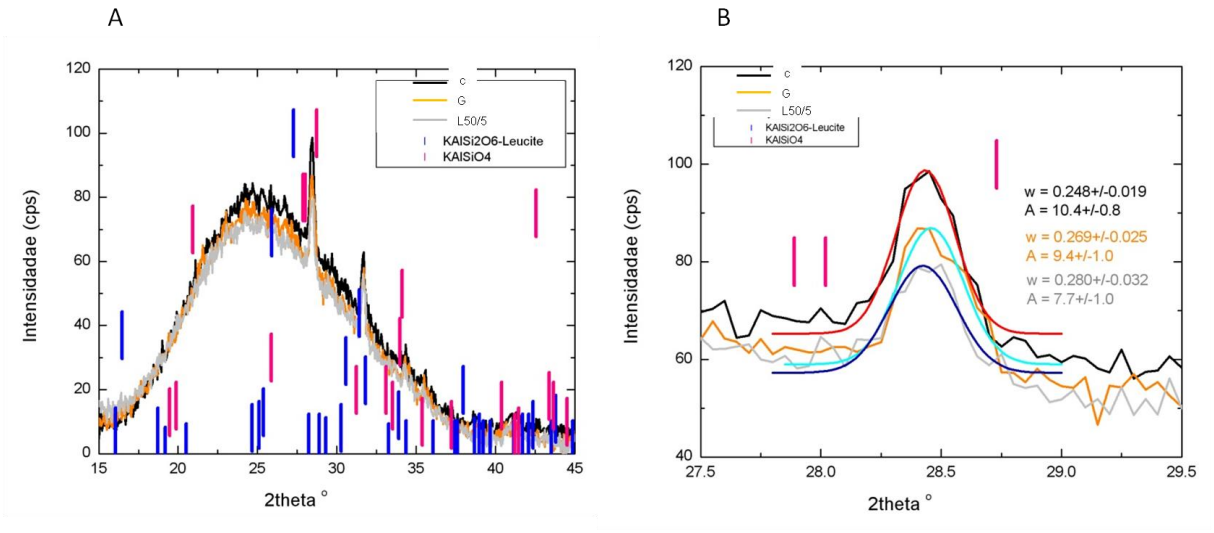


Figura 5.3 - Difratogramas da porcelana VM7. Grupos C, G e L50/5. Em (A) é possível observar o conteúdo amorfo da porcelana VM7. A pequena cristalinidade diminuiu após o auto-glaze (linha laranja) e após o laser (linha cinza). Em (B), a área *A* do pico diminuiu e a largura à meia altura (w) do pico aumentou após os tratamentos superficiais

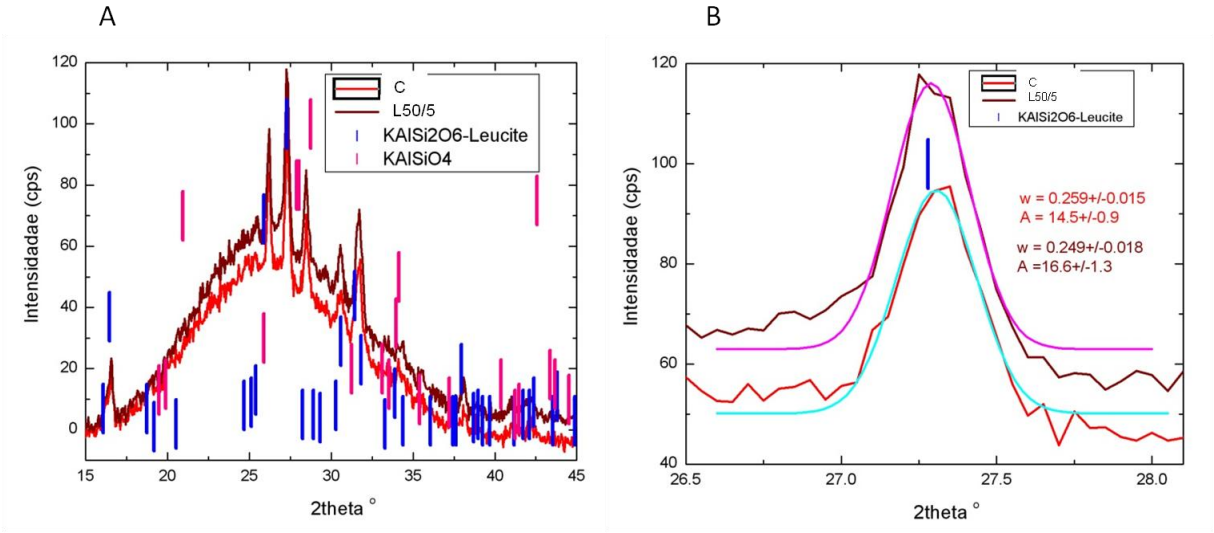


Figura 5.4 - Difratogramas da porcelana VM9. Grupos C e L50/5. Em (A) é possível observar o aumento do conteúdo cristalino de leucita após o tratamento com laser. (B) evidencia o aumento na área - *A* do pico e diminuição da largura à meia altura após o tratamento superficial, indicando o aumento no tamanho de cristalito

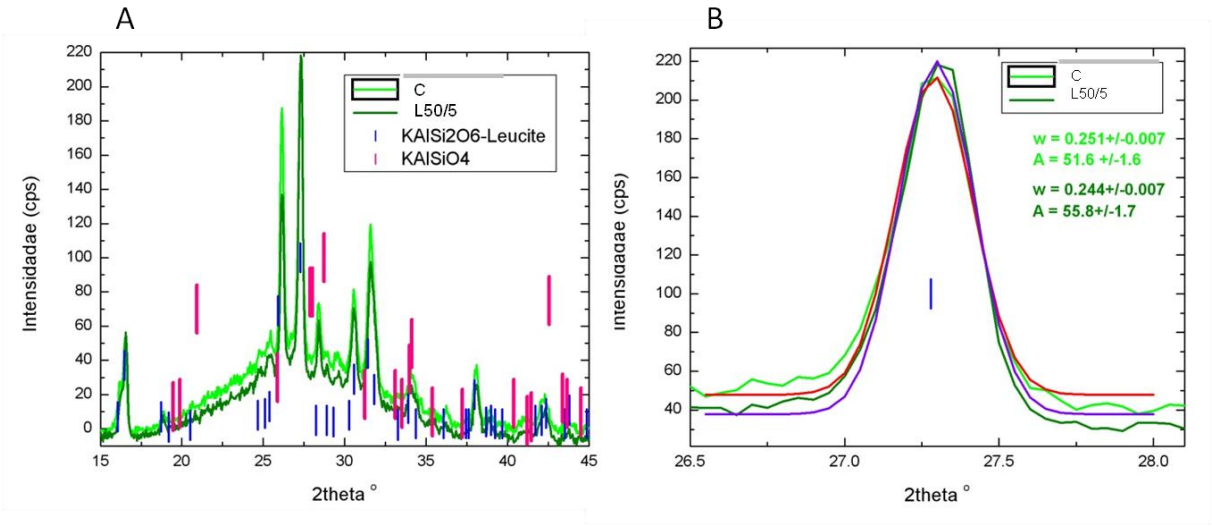


Figura 5.5 - Difratogramas da porcelana VM13. Grupos C e L50/5. Aumento na cristalinidade (leucita) após o tratamento com o laser, evidenciado em (B) pelo aumento da área *A* e pela diminuição da largura à meia altura *w*

5.1.3 Cor

As médias dos parâmetros de cor L, a e b foram relacionadas para cada porcelana nas tabelas 5.1 a 5.3. Nestas tabelas a indicação por letras sobrescritas para diferenciar as médias foi inserida apenas para aqueles parâmetros onde foi encontrada diferença significante entre os grupos. As diferenças de cor das porcelanas irradiadas em relação ao controle e ao glaze estão nos gráficos das figuras 5.6 e 5.7, respectivamente.

Para a porcelana VM7, apenas o brilho determinado pelo parâmetro L demonstrou uma diferença significante do grupo L50/3 para o grupo G. Os demais grupos onde houve aplicação do laser, porém, demonstraram-se semelhantes aos grupos C ou G (tabela 5.1). A maior média de diferença de cor dos grupos irradiados em relação ao controle (ΔE = 2,4) e ao glaze (ΔE = 3,5) foi encontrada no grupo L50/3 (figuras 5.6 e 5.7).

Tabela 5.1 - Médias e desvios-padrão dos valores de L, a e b conforme o tratamento superficial executado. Porcelana VM7. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes

Grupo	L	a	b
C	69,3 ± 0,6[ab]	4,6 ± 0,5	28,5 ± 1,2
G	71,2 ± 0,6[a]	4,5 ± 0,4	29,2 ± 0,9
L40/3	69,1 ± 1,9[ab]	4,1 ± 0,1	28,4 ± 0,6
L40/4	70,1 ± 1,7[a]	4,1 ± 0,6	29,0 ± 1,5
L40/5	69,3 ± 1,2[ab]	4,2 ± 0,4	29,2 ± 1,1
L45/3	69,2 ± 1,2[ab]	4,0 ± 0,7	28,8 ± 0,9
L45/4	70,6 ± 1,3[a]	3,8 ± 0,5	28,8 ± 0,7
L45/5	70,5 ± 1,2[a]	3,8 ± 0,3	28,5 ± 1,1
L50/3	67,4 ± 2,4[b]	4,5 ± 0,6	28,3 ± 1,2
L50/4	69,3 ± 1,3[ab]	4,0 ± 0,3	28,5 ± 0,7
L50/5	69,5 ± 1,7[ab]	4,0 ± 0,8	28,2 ± 1,1

A porcelana VM9 apresentou diferença estatisticamente significante apenas no parâmetro *b,* do grupo L45/4 para o C. O mesmo grupo apresentou a maior diferença de cor (ΔE = 1,8) em relação ao grupo C (figura 5.6). A maior diferença de cor em relação ao grupo G foi do grupo L40/5 (ΔE = 1,7; figura 5.7). Não houve diferença em nenhum parâmetro de cor entre os grupos L e G.

Tabela 5.2 - Médias e desvios-padrão dos valores de L, a e b conforme o tratamento superficial executado. Porcelana VM9. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes

Grupo	L	a	b
C	67,4 ± 2,6	5,2 ± 0,5	26,2 ± 0,3[a]
G	67,3 ± 1,5	4,9 ± 0,3	25,7 ± 0,6[abc]
L40/3	66,5 ± 1,7	4,4 ± 0,3	25,0 ± 0,4[bc]
L40/4	68,8 ± 1,3	4,4 ± 0,3	26,0 ± 0,6[ab]
L40/5	68,9 ± 1,6	4,4 ± 0,3	25,8 ± 0,5[ab]
L45/3	67,0 ± 1,6	4,7 ± 0,5	26,1 ± 1,0[ab]
L45/4	66,5 ± 2,3	4,4 ± 0,6	24,6 ± 0,7[c]
L45/5	68,0 ± 0,8	4,7 ± 0,1	25,3 ± 0,5[abc]
L50/3	67,6 ± 1,8	4,4 ± 0,3	25,4 ± 0,7[abc]
L50/4	67,4 ± 1,1	4,5 ± 0,2	25,1 ± 0,7[abc]
L50/5	67,8 ± 2,2	4,6 ± 0,4	25,4 ± 0,6[abc]

Todos os parâmetros de cor para a porcelana VM13 apresentaram diferença estatística significante (Tabela 5.3). Houve uma diminuição do brilho (L) dos grupos

L45/5 e L50/5 em relação ao controle e do grupo L45/5 em relação ao grupo G. Em relação ao parâmetro *a,* houve diferença do grupo L40/4 em relação ao C e não foram encontradas diferenças significantes entre os grupos irradiados e o grupo G. O parâmetro *b* assinalou diferença entre grupos tratados a laser, mas nenhuma diferença entre os grupos tratados a laser e os grupos C e G. As maiores diferenças de cor encontradas em relação aos grupos C e G foram do grupo L45/5 (ΔE de 1,9 e 2,6, respectivamente) (Figuras 5.6 e 5.7).

Tabela 5.3 - Médias e desvios-padrão dos valores de L, a e b e ΔE conforme o tratamento superficial executado. Porcelana VM13. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes

Grupo	L	a	b
C	$68,5 \pm 1,3^{a}$	$4,7 \pm 0,4^{B}$	$30,9 \pm 1,0^{xy}$
G	$67,3 \pm 0,7^{ab}$	$5,2 \pm 0,3^{AB}$	$31,2 \pm 0,3^{xy}$
L40/3	$66,9 \pm 1,5^{ab}$	$4,9 \pm 0,5^{AB}$	$30,6 \pm 1,1^{xy}$
L40/4	$66,7 \pm 0,4^{abc}$	$5,4 \pm 0,3^{A}$	$31,6 \pm 0,5^{x}$
L40/5	$66,4 \pm 1,6^{abc}$	$4,9 \pm 0,3^{AB}$	$30,1 \pm 0,8^{y}$
L45/3	$66,5 \pm 0,9^{abc}$	$5,0 \pm 0,2^{AB}$	$30,3 \pm 0,5^{xy}$
L45/4	$66,6 \pm 1,5^{abc}$	$4,8 \pm 0,4^{AB}$	$30,5 \pm 1,1^{xy}$
L45/5	$64,7 \pm 2,1^{c}$	$5,1 \pm 0,7^{AB}$	$30,5 \pm 0,9^{xy}$
L50/3	$66,8 \pm 0,5^{abc}$	$4,7 \pm 0,2^{B}$	$30,5 \pm 0,4^{xy}$
L50/4	$66,9 \pm 0,9^{ab}$	$5,0 \pm 0,1^{AB}$	$30,9 \pm 0,6^{xy}$
L50/5	$66,2 \pm 0,9^{bc}$	$4,6 \pm 0,4^{B}$	$30,1 \pm 0,6^{y}$

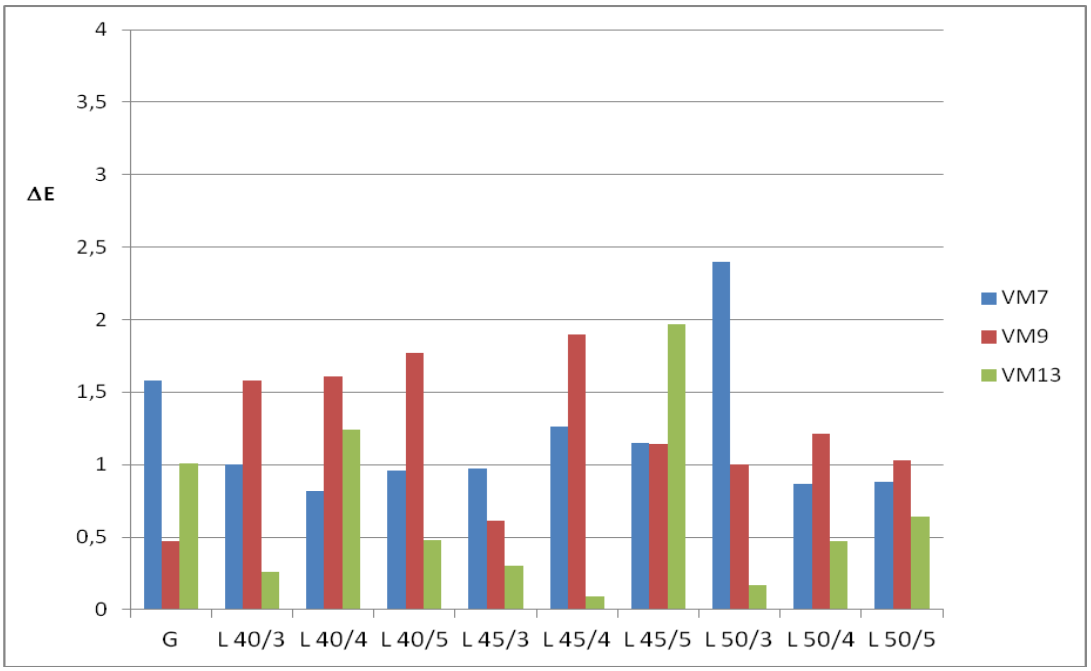


Figura 5.6 – Diferença de cor (ΔE) dos grupos em relação ao controle (C)

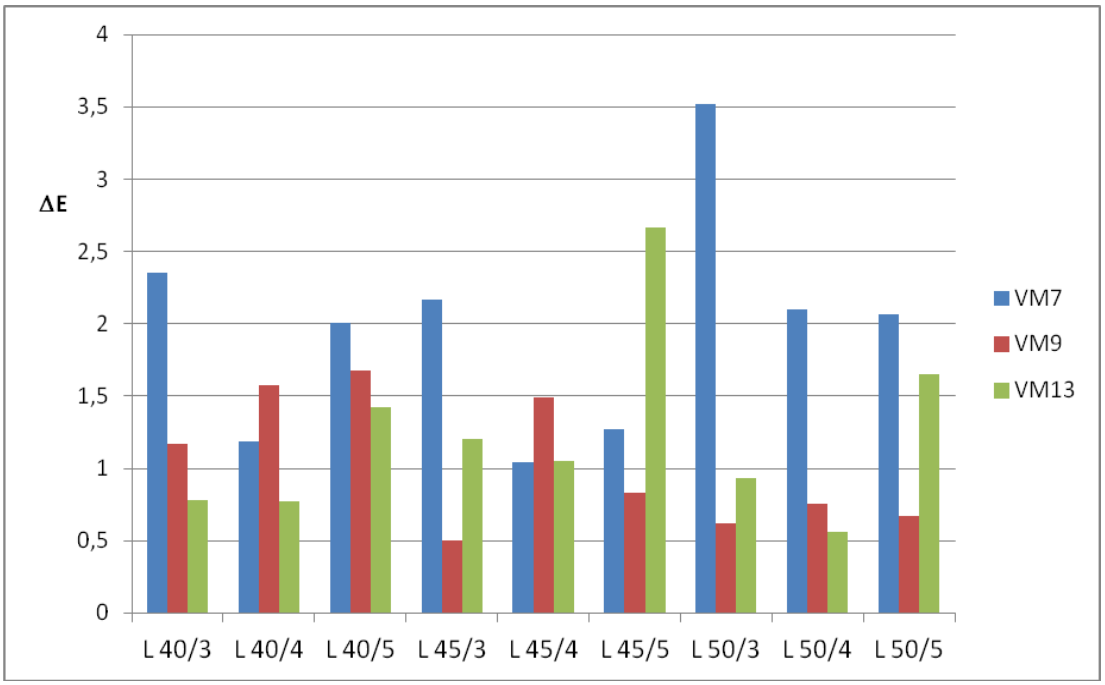


Figura 5.7 – Diferença de cor (ΔE) dos grupos de espécimes irradiados em relação ao auto-glaze (G)

5.1.4 Rugosidade

A tabela 5.4 apresenta os resultados obtidos para rugosidade, para cada condição experimental. A análise de variância não demonstrou significância para o tipo de porcelana utilizado. Em relação à rugosidade média (Ra) foi possível observar uma redução na rugosidade em relação ao controle nos grupos L45/3, L45/4, L50/3, L50/5. Todos os tratamentos com laser (L) exibiram rugosidade semelhante ou menor (L45/4) do que a rugosidade obtida pelo tratamento de auto-glaze (G), no forno.

As médias do parâmetro Rz indicam uma diferença significante entre o grupo controle (C) e o auto-glaze (G). Os tratamentos com laser apresentaram menor padrão de rugosidade Rz do que o grupo controle nos grupos L45/4, L45/5 e todos os grupos irradiados com 50 W/cm^2. Em relação ao grupo G, a partir da irradiância/tempo L45/3 começa a haver uma similaridade nos resultados.

O perfil rugosométrico das amostras pode ser classificado como pontiagudo ou afilado, pois a relação Rpm/Rz para todos os grupos é maior do que 0,5. Os tratamentos superficiais não alteraram a característica morfológica do perfil.

Tabela 5.4 - Parâmetros de rugosidade superficial por tratamento. Letras iguais correspondem a resultados estatisticamente semelhantes.

Grupo	*Ra*	*Rz*	*Rpm/Rz*
C	3,1 (0,5)^{d}	10,5 (2,0)^{C}	0,9 (0,2)
G	2,9 (0,5)^{bcd}	8,6 (1,5)^{A}	0,9 (0,1)
L40/3	3,0 (0,4)^{d}	10,1 (1,9)^{BC}	0,9 (0,2)
L40/4	2,7 (0,6)^{abcd}	10,1 (2,7)^{BC}	0,8 (0,2)
L40/5	3,0 (0,7)^{cd}	10,1 (2,1)^{BC}	0,9 (0,2)
L45/3	2,5 (0,6)^{ab}	9,4 (2,3)^{ABC}	1,0 (0,3)
L45/4	2,4 (0,6)^{a}	8,4 (2,3)^{A}	0,9 (0,2)
L45/5	2,7 (0,7)^{abcd}	9,1 (2,0)^{AB}	0,9 (0,2)
L50/3	2,6 (0,7)^{abc}	8,4 (2,0)^{A}	1,0 (0,2)
L50/4	2,8 (0,7)^{bcd}	8,9 (2,1)^{AB}	1,0 (0,2)
L50/5	2,5 (0,5)^{ab}	8,5 (2,0)^{A}	0,9 (0,2)

5.1.5 Estereomicroscopia e MEV

As imagens de estereomicroscopia e microscopia eletrônica de varredura demonstraram um padrão semelhante independentemente da porcelana utilizada, com alterações que foram perceptíveis após os tratamentos térmicos instituídos (auto-glaze ou laser).

Pela análise visual por estereomicroscópio, foi possível observar que os espécimes do grupo C são, em geral, opacos e sem brilho. Os do grupo G apresentaram uma superfície mais brilhosa e os dos grupos tratados a laser demonstraram um padrão mais semelhante ao glaze à medida que se aumentou a potência e o tempo, principalmente a potência (Figura 5.8).

As imagens obtidas por MEV revelaram que o auto-glaze produziu o padrão de superfície mais homogêneo entre todos os grupos. Quanto aos grupos tratados com laser, na medida em que se aumentou a potência e o tempo, as imagens demonstraram um padrão mais regular de superfície. Este padrão tornou-se mais semelhante ao obtido pelo auto-glaze no grupo L50/5, ainda assim inferior a este.

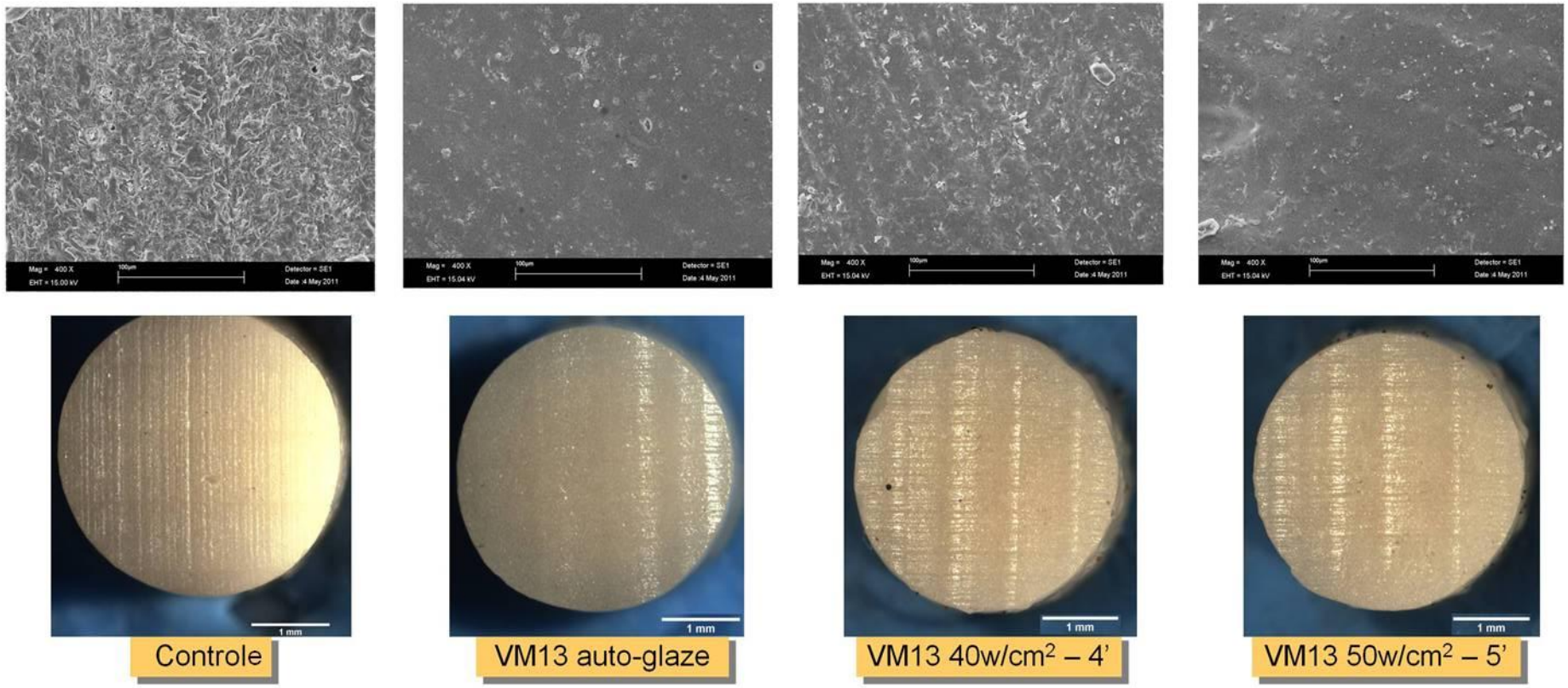


Figura 5.8 - Micrografias obtidas por MEV (acima – 400x) e estereomicroscópio (abaixo) demonstrando o padrão superficial encontrado na porcelana VM13. Notar como o tratamento com o laser na irradiância de 50 W/cm^2 por cinco minutos aproxima-se. quanto ao aspecto microscópico. do auto-glaze.

5.1.6 MFA de contato

A microscopia de força atômica no centro das amostras revelou diferenças no perfil de superfície, de acordo com os tratamentos efetuados (Figuras 5.9 a 5.14).

As amostras glazeadas apresentaram um aspecto de maior lisura em relação ao controle (Figuras 5.9 e 5.10). Nas amostras irradiadas, o laser de CO_2 provocou alterações morfológicas na superfície evidenciadas pela formação de elevações com picos de bordos arredondados e vales (Figuras 5.11, 5.12, 5.13, 5.14). Essas alterações tornaram-se mais perceptíveis na medida em que a potência do laser aumentou.

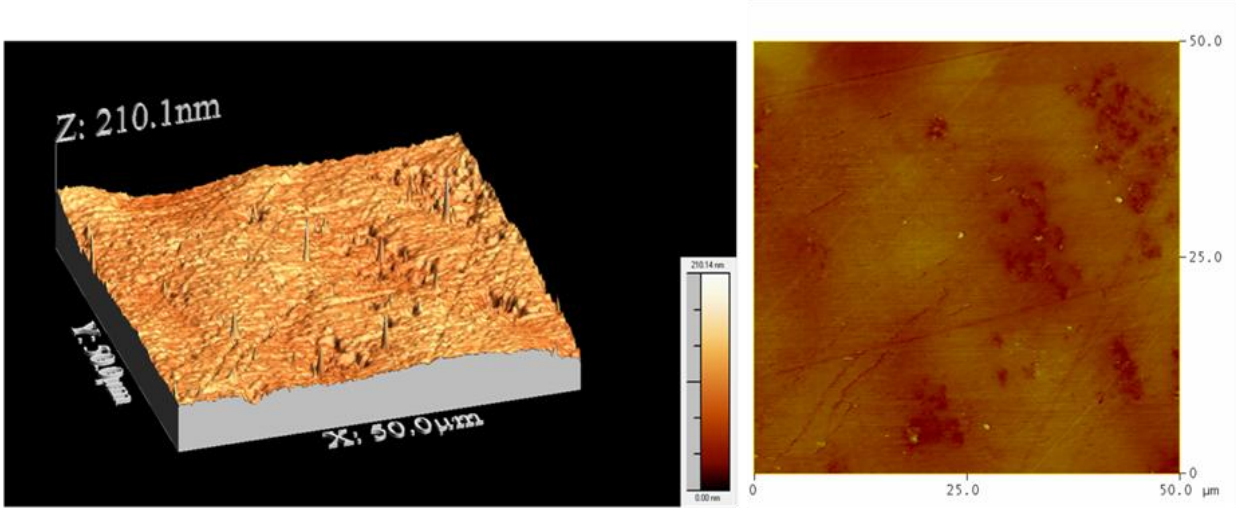


Figura 5.9 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **Controle**

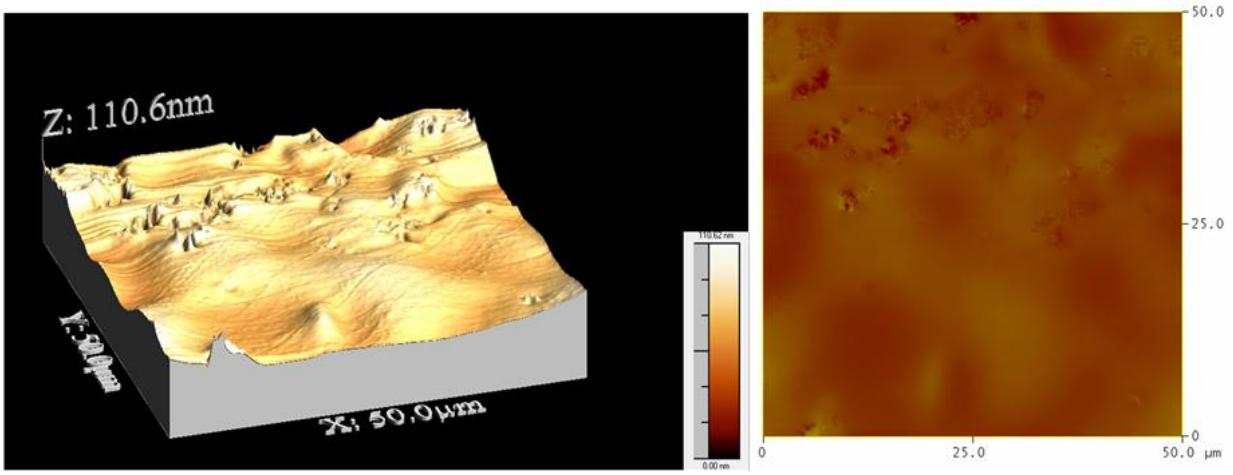


Figura 5.10 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **G**

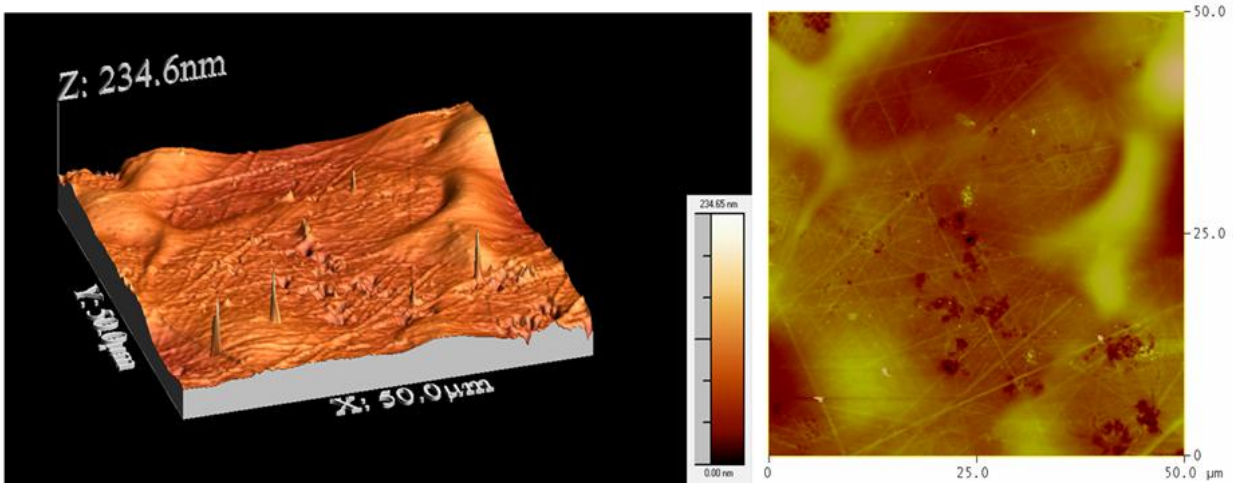


Figura 5.11 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **L40/4**

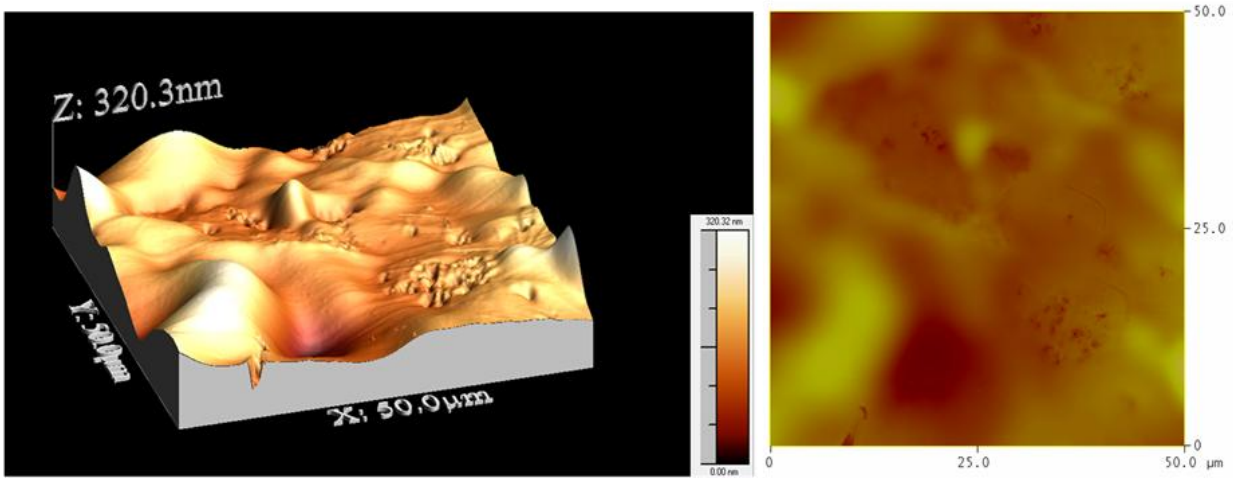


Figura 5.12 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **L45/4**

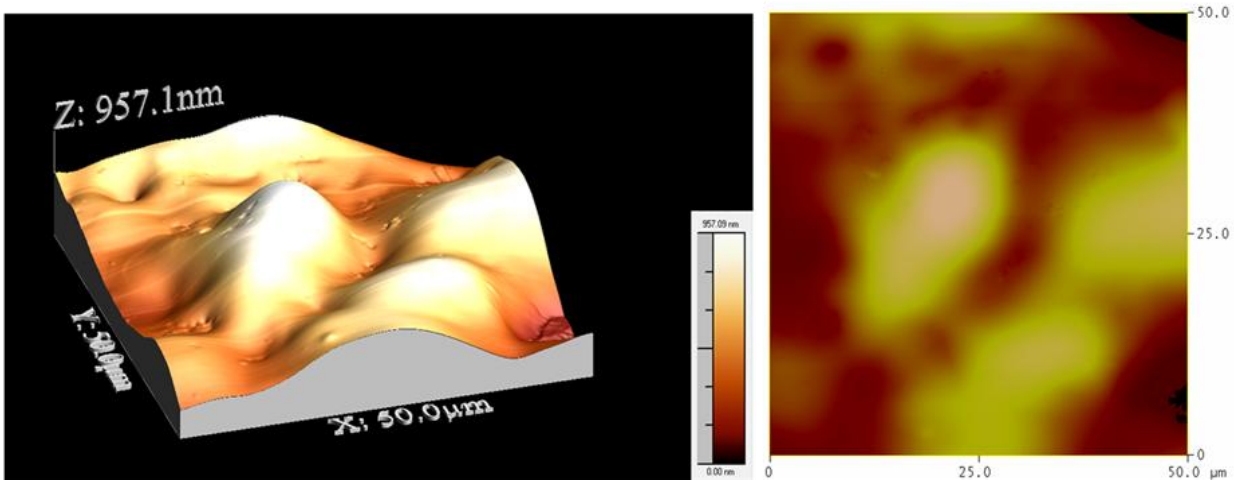


Figura 5.13 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **L50/4**

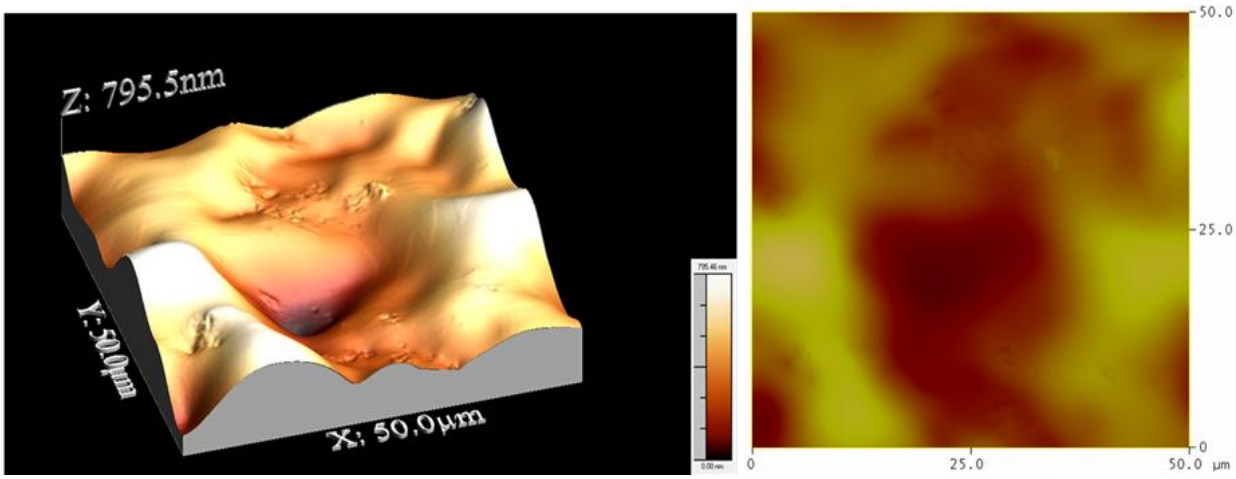


Figura 5.14 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica. Grupo **L50/5**

5.2 SEGUNDA ETAPA

5.2.1 Microdureza e tenacidade à fratura

A variação na microdureza e na tenacidade à fratura, após o tratamento com o laser, mostrou diferentes padrões de alteração, dependendo da porcelana estudada.

Para a porcelana VM7, a microdureza aumentou significantemente para os grupos L45/3, L45/4 e L45/5 em relação aos grupos controle e ao glaze (Figura 5.15). O maior valor médio de dureza foi encontrado no grupo L45/5 (6,5 GPa).

Com relação à tenacidade à fratura, os espécimes irradiados da porcelana VM7 apresentaram a média de tenacidade semelhante à do grupo G. O grupo L/50 apresentou o maior valor médio de tenacidade (0,99 MPa·m$^{1/2}$). O menor valor médio encontrado foi o do grupo L45/4 (0,80 MPa·m$^{1/2}$), significantemente inferior aos grupos C e L50/5 (Figura 5.16).

Todos os tratamentos realizados na porcelana VM9 elevaram numericamente a dureza do material. Porém, em relação ao controle, este aumento foi significante para os grupos L45/3, L45/4, L50/3 e L50/5. Em relação ao grupo G o aumento foi significante para os grupos L45/3 e L50/3 (Figura 5.17). O maior valor médio de dureza foi de 6,6 GPa (L45/3).

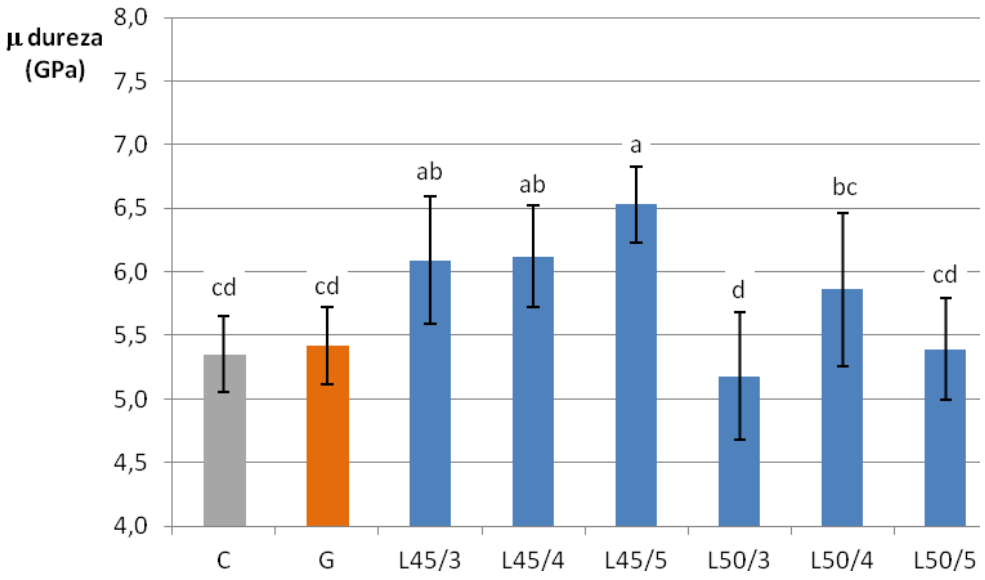


Figura 5.15 - Médias e desvios-padrão de microdureza Vickers (GPa). Porcelana **VM7**. Letras iguais significam semelhança estatística

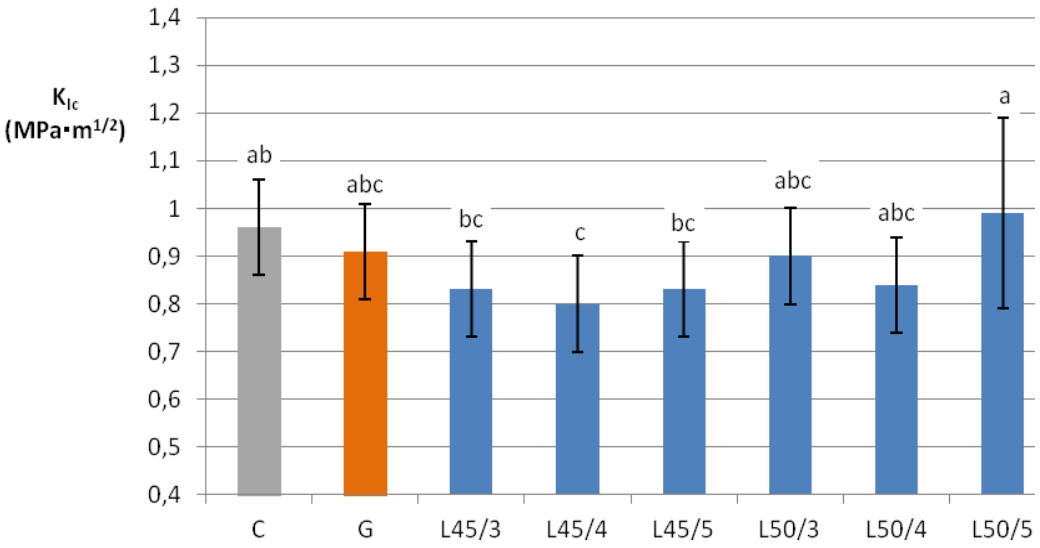


Figura 5.16-Médias e desvios-padrão para tenacidade à fratura. Porcelana **VM7**. Letras iguais indicam semelhança estatística

Em relação ao grupo C, a tenacidade à fratura da porcelana VM9 submetida aos tratamentos L45/4, L45/5 e L50/3 apresentou diminuição no valor médio. Os grupos L45/4 e L50/3 foram significantemente inferiores ao grupo G. O maior valor de tenacidade foi observado no grupo L50/5 (1,11 MPa·m$^{1/2}$), significantemente maior do que os valores encontrados em todos os demais grupos (Figura 5.18).

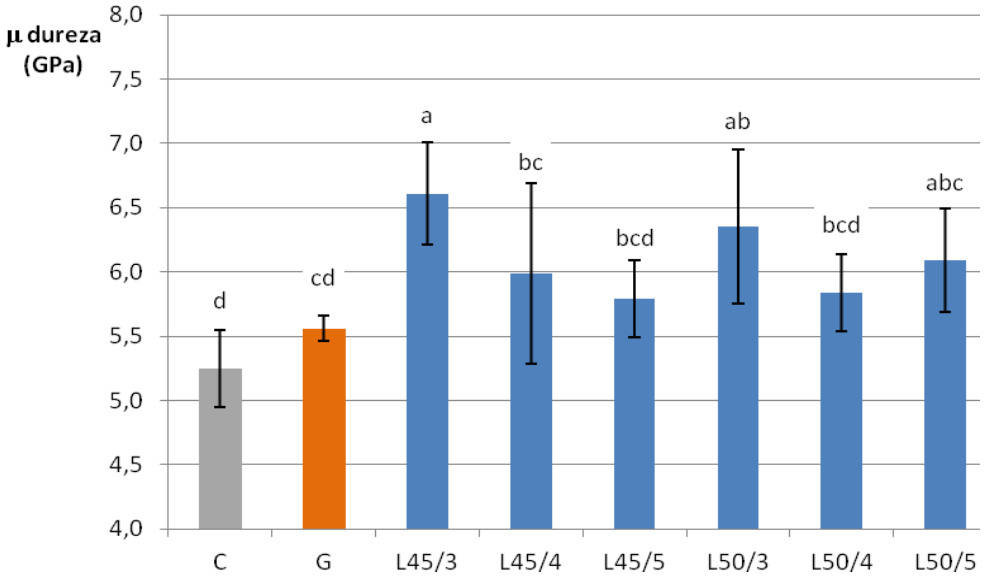


Figura 5.17 -Médias e desvios-padrão para microdureza Vickers (GPa). Porcelana **VM9**. Letras iguais significam semelhança estatística

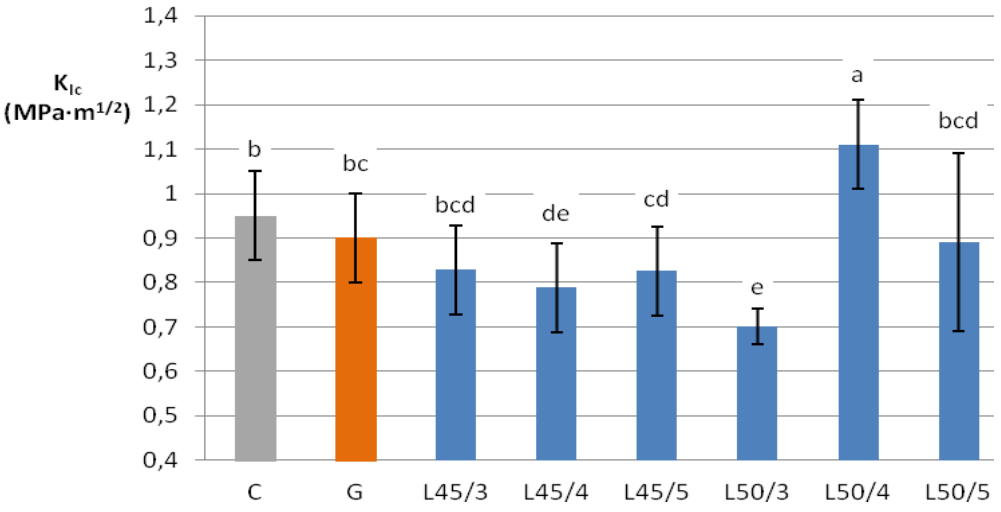


Figura 5.18 - Médias e desvios-padrão para tenacidade à fratura. Porcelana **VM9**. Letras iguais indicam semelhança estatística

Houve uma variação menor na microdureza da porcelana VM13 quando submetida aos diversos tratamentos superficiais. Não houve diferença significante entre qualquer tratamento e o controle. O menor valor médio de dureza (5,2 GPa) foi encontrado no grupo L50/4, significantemente menor do que o apresentado pelos grupos G e L50/5 (Figura 5.19). A maior média para dureza foi encontrada no grupo L50/5 (5,8 GPa).

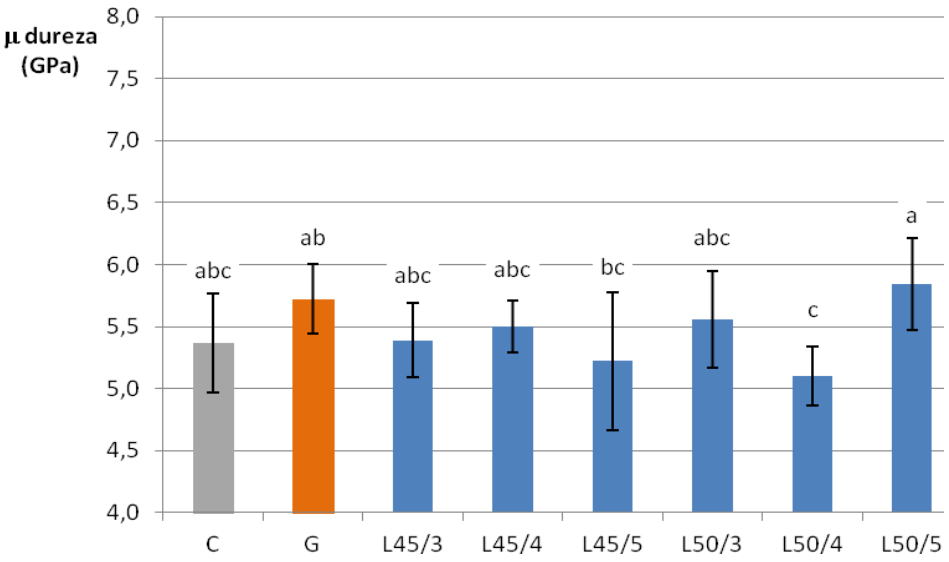


Figura 5.19 - Médias e desvios-padrão para microdureza Vickers (GPa). Porcelana **VM13**. Letras iguais significam semelhança estatística

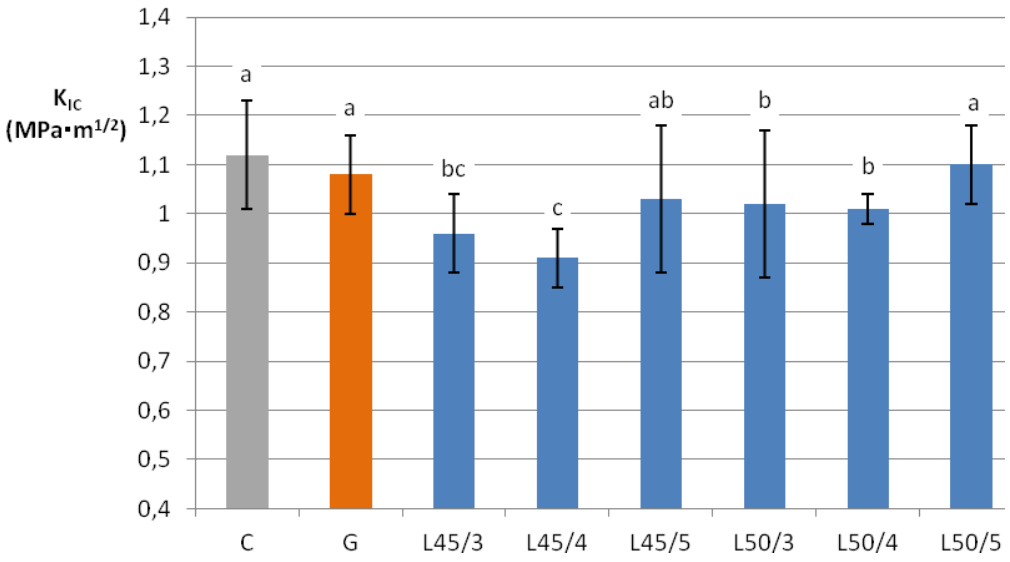


Figura 5.20 - Médias e desvios-padrão para tenacidade à fratura. Porcelana **VM13**. Letras iguais significam semelhança estatística

A tenacidade à fratura para a porcelana VM13 apresentou uma diminuição dos valores médios após o tratamento com laser quando em comparação com os grupos C e G. A exceção foram os grupos L45/5 e L50/5, que apresentaram valores semelhantes aos do controle e auto-glaze (Figura 5.20).

5.2.2 Porosidade superficial

Em relação à porosidade, a porcelana VM7 apresentou um notável aumento na fração de poros após a irradiação a laser, que chegaram a ocupar 16,5% da superfície (L50/5) (Figura 5.21).

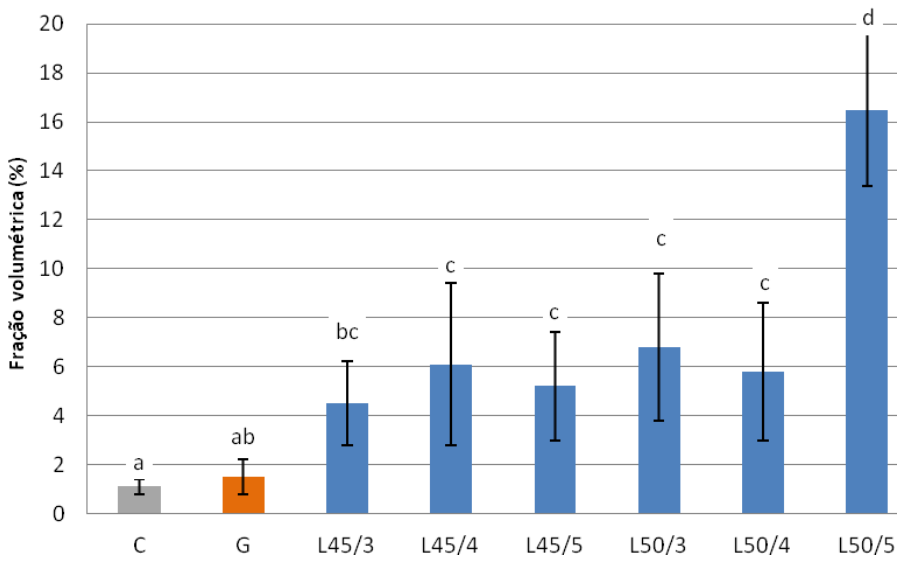


Figura 5.21 – Fração volumétrica de poros de acordo com o tratamento. Porcelana **VM7**

A área média dos poros aumentou a partir da irradiação 45/4. O grande coeficiente de variação encontrado a partir desta irradiação no gráfico da figura 5.22 também demonstra que houve uma grande distribuição no tamanho dos poros. O aspecto superficial da porcelana VM7 nos vários tratamentos está ilustrado nas imagens da figura 5.25.

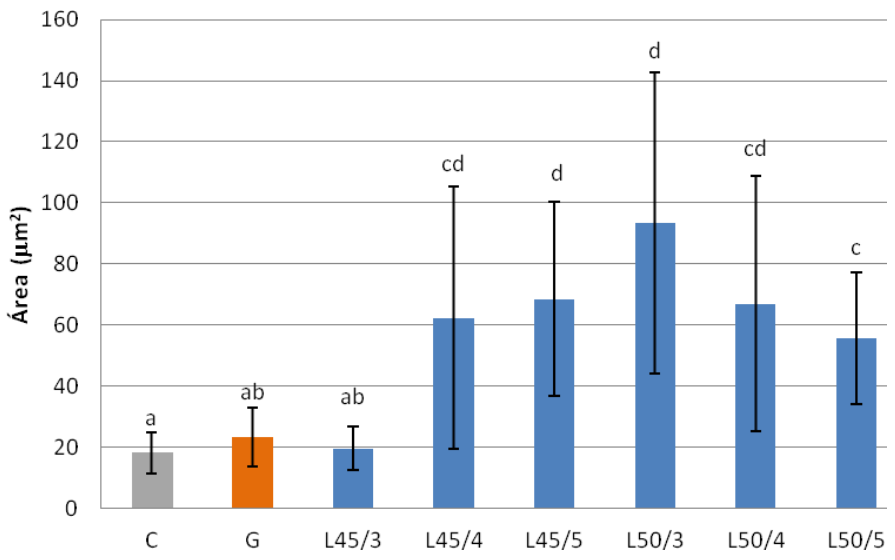


Figura 5.22 – Área média de poros. Porcelana **VM7**

Os diâmetros Feret dos poros visualizados na porcelana VM7 estão relacionados no gráfico da figura 5.23. Os grupos L50/3 e L50/4 apresentaram médias de diâmetros Feret maiores do que as dos grupos C e G.

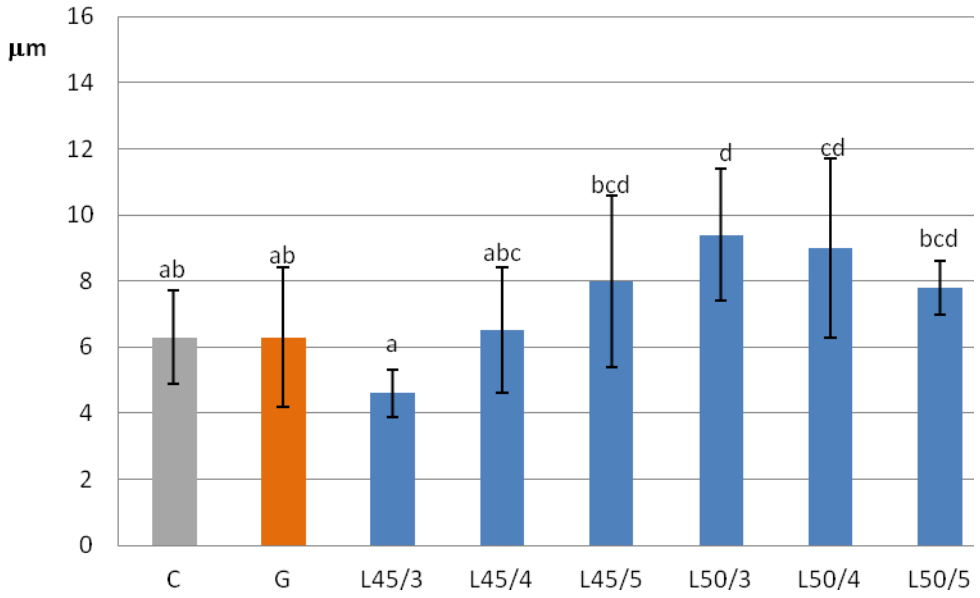


Figura 5.23 – Médias dos diâmetros Feret dos poros para os diferentes grupos. Porcelana **VM7**

A frequência acumulada de poros por diâmetro Feret está relacionada na figura 5.24. Foram testados os grupos C, G, L45/3 e L50/4. Apenas estes grupos foram escolhidos por apresentarem fluências distintas e para evitar a sobreposição das curvas de resultados no gráfico, caso incluíssemos todas as condições experimentais. A linha tracejada (D90) permite a visualização do diâmetro máximo apresentado por 90% dos poros presentes no material. No caso da porcelana VM7, a linha do grupo L45/4 tocou a linha D90 em 15,4 µm, o que indica que 90% dos poros para este grupo apresentam diâmetro de até 15,4 µm. Os valores de D90 para a porcelana VM7 foram bem próximos entre os quatro grupos, o que indica que a maioria dos poros encontrados nas quatro condições apresentam quase as mesmas dimensões. As diferenças nas frações de áreas e Feret encontradas nos gráficos anteriores relacionam-se, então, a uma minoria dos poros (até 10%) que modificaram a média.

Pelo gráfico também é possível inferir que os poros de menor diâmetro estão presentes em maior quantidade no grupo C.

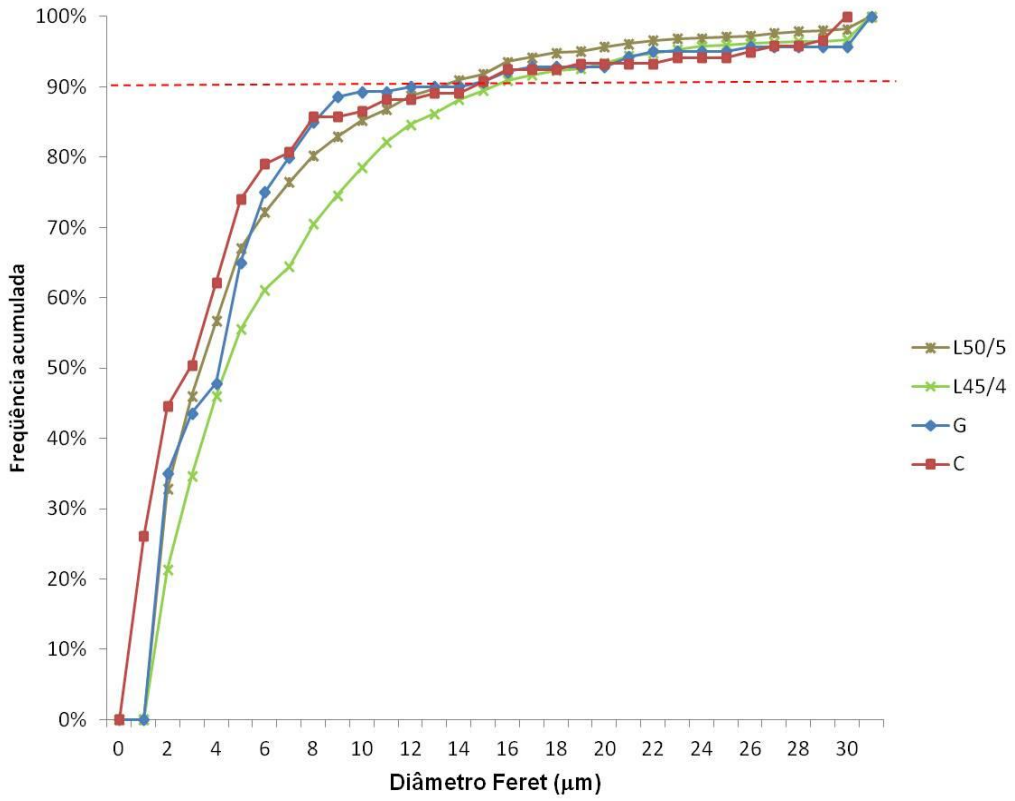


Figura 5.24 - Curvas de frequência acumulada dos tamanhos dos poros para quatro dos grupos estudados. Porcelana **VM7**. D90 (frequência acumulada de 90%) é indicada pela linha tracejada

A porcelana VM9 apresentou uma variação menor que a porcelana VM7 na fração dos poros após o tratamento da superfície com o laser (Figura 5.20). A porosidade máxima chegou a 5,4% no grupo L45/5. Os grupos L45/4, L45/5 e L50/4 apresentaram significantemente maior porosidade que o grupo controle, mas todos os grupos irradiados apresentaram semelhança com o grupo G.

Com relação à área média de poros, a maior variação foi encontrada no grupo controle. Os grupos que apresentaram uma menor área média de poros foram os grupos L45/3 e L50/3 (Figura 5.27).

A média dos diâmetros Feret para a porcelana VM9 indicaram uma diminuição após a instituição dos tratamentos (Figura 5.28). A menor média no diâmetro dos poros foi encontrada para o grupo L45/3 (4,8 μm), estatisticamente inferior aos grupos C e G.

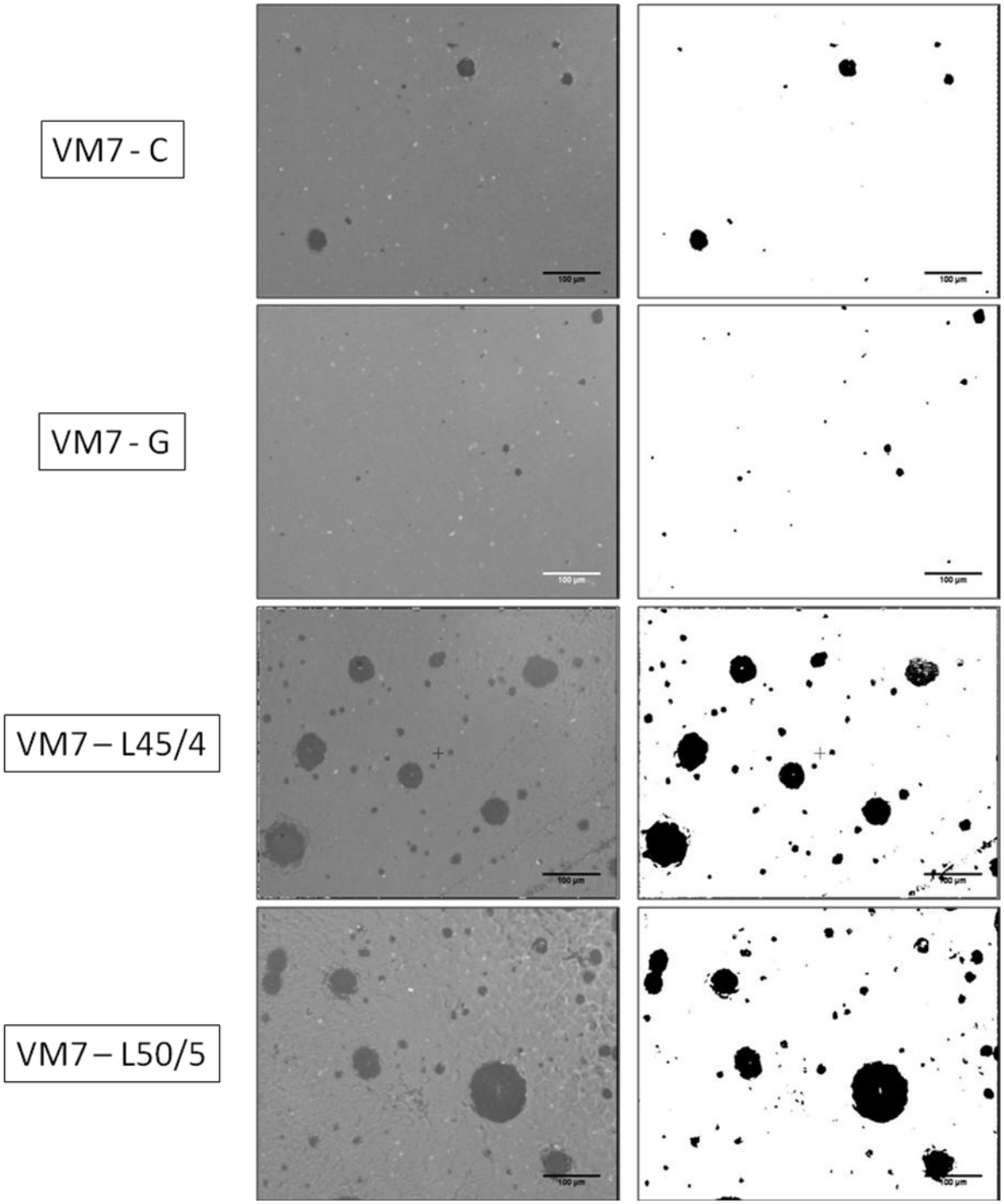


Figura 5.25 - Imagens do aspecto superficial da porcelana **VM7** submetida aos vários tratamentos. À esquerda – 100x de aumento. À direita – poros evidenciados por mudança no contraste da imagem

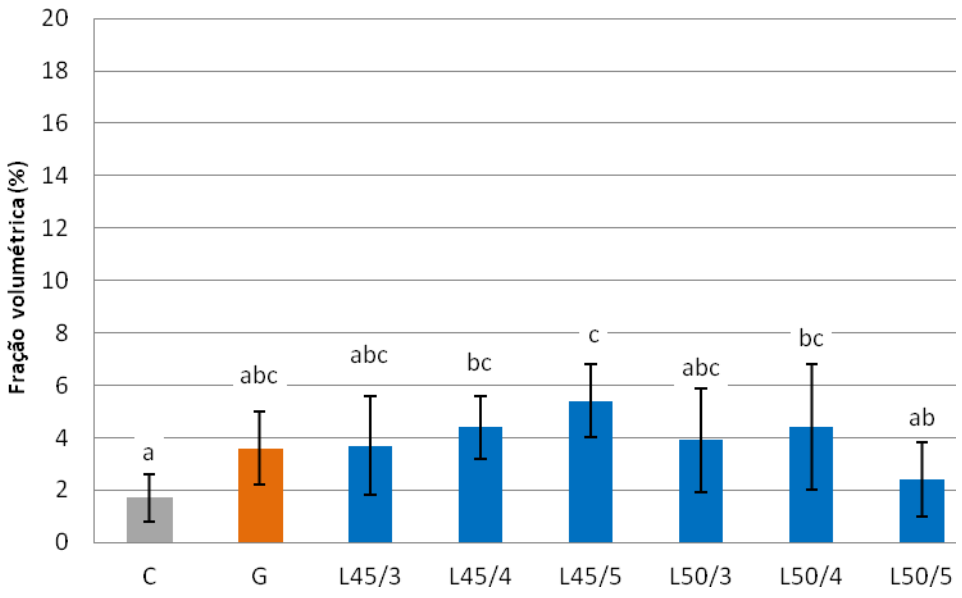


Figura 5.26 – Fração volumétrica de poros de acordo com o tratamento. Porcelana **VM9**

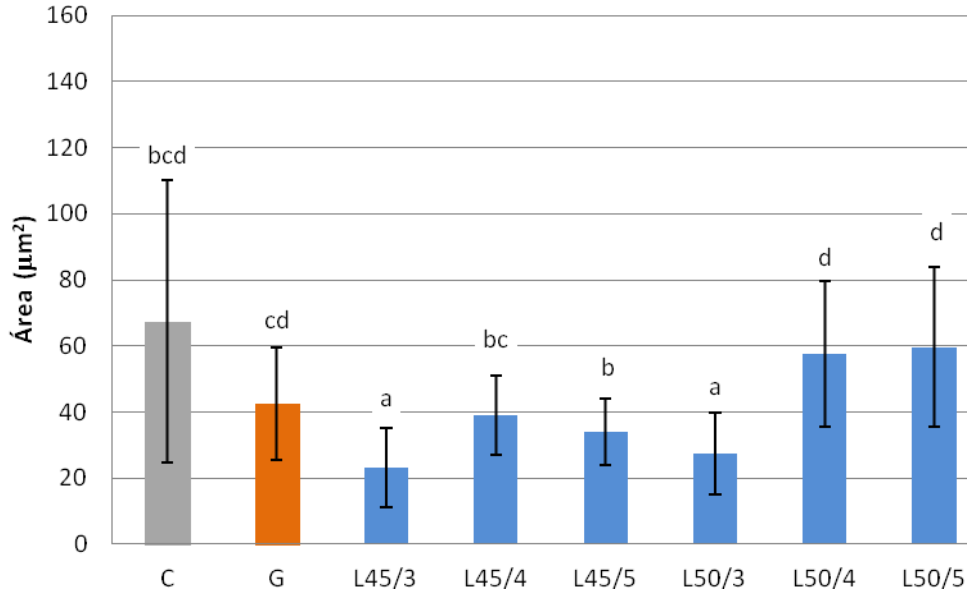


Figura 5.27 – Área média dos poros. Porcelana **VM9**

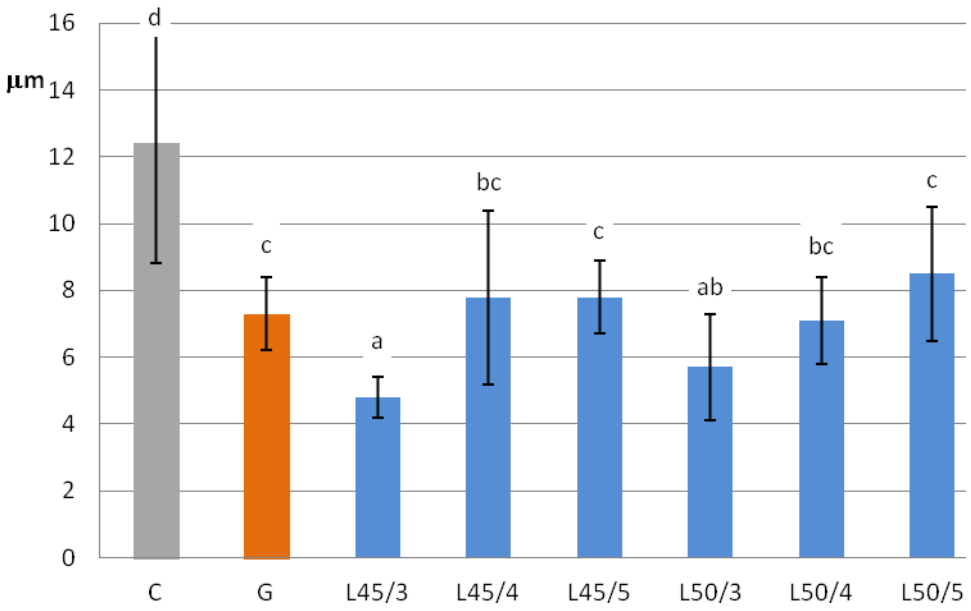


Figura 5.28 – Médias dos diâmetros Feret dos poros para os diferentes grupos. Porcelana **VM9**

Nas curvas de frequência acumulada para a porcelana VM9 podemos ver que o D90 mais alto foi encontrado para o tratamento auto-glaze, onde 90% dos poros demonstraram ter o diâmetro de até 21 µm. O menor valor de D90 foi de 15 µm para o grupo L50/5 (Figura 5.29).

Além de não haver uma modificação grande no número de poros, algo que chamou a atenção nas imagens da porcelana VM9 foi a presença de estrias e vales nas imagens das superfícies irradiadas pelo laser na potência de 50 W/cm^2 por quatro e cinco minutos. Na figura 5.30 é possível observar uma imagem do grupo L50/5 onde se verifica a alteração descrita na superfície.

Com relação à porcelana VM13, a fração de poros aumentou bastante com a aplicação do laser, de forma semelhante à porcelana VM7 (Figura 5.31). A média de poros partiu de 1,2 a 1,4 % dos grupos C e G para uma média de até 12,5% (grupo L50/4) nos grupos irradiados. Pôde-se notar, para o grupo L50/5 uma grande variedade nas imagens, por vezes com poucos poros superficiais de tamanho reduzido e por outras vezes apresentando poros em maior número e em grande dimensão (Figura 5.35 A e B). Essa variedade de padrões de superfície explica o grande coeficiente de variação apresentado pelo grupo L50/5 nos gráfico das figuras 5.31 e 5.32.

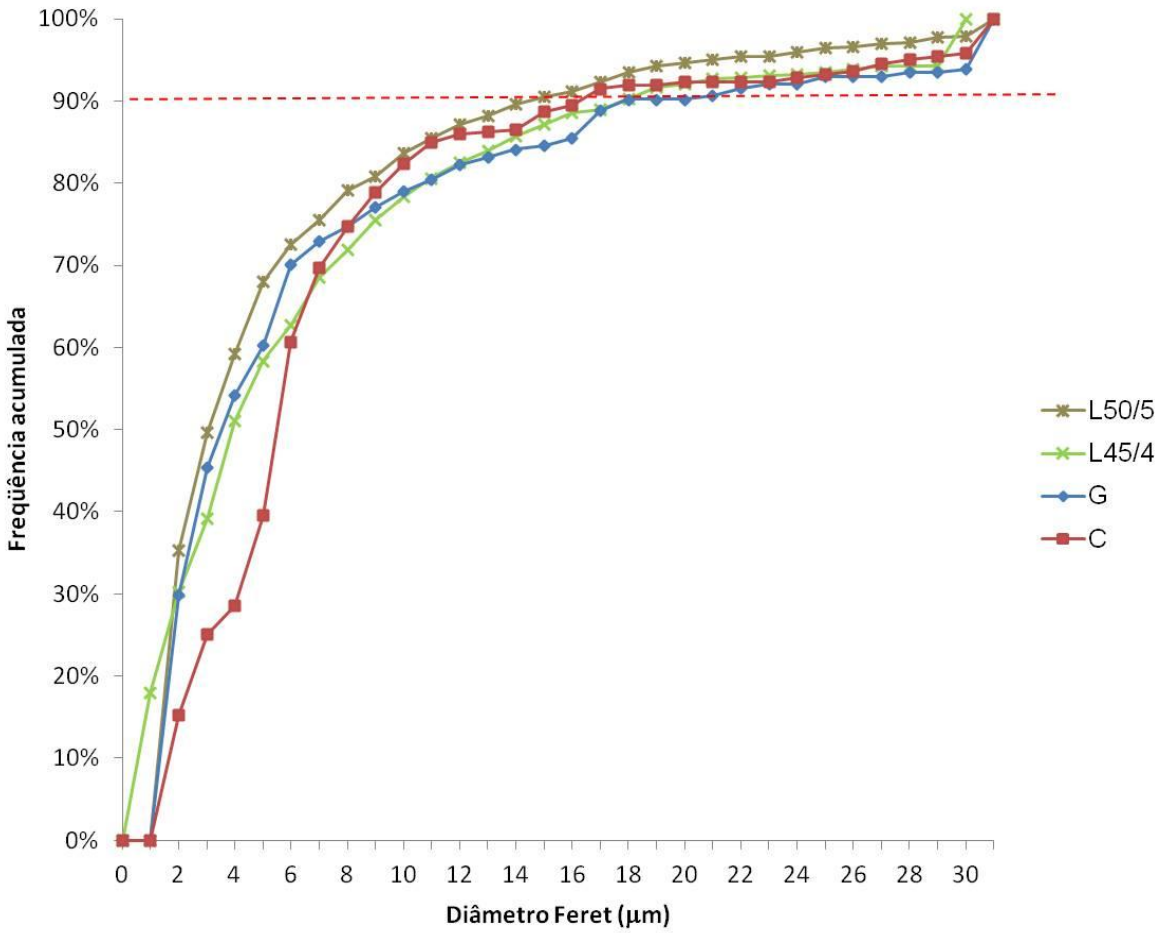


Figura 5.29 - Curvas de frequência acumulada dos tamanhos dos poros para quatro dos grupos estudados. Porcelana **VM9**

A área média dos poros foi maior para os grupos L45/3 e L50/4, significantemente maiores em relação ao grupo G. Ambos os grupos além do L50/5 foram os que apresentaram o maior coeficiente de variação para a área média. Os poros de todos os grupos, com a exceção do L45/4 apresentaram significantemente maior área média do que o grupo controle (Figura 5.32).

Da observação do gráfico de diâmetro dos poros (Figura 5.33), pôde-se verificar uma diminuição dos diâmetros Feret médios para os grupos L45/4, L45/5 e L50/3.

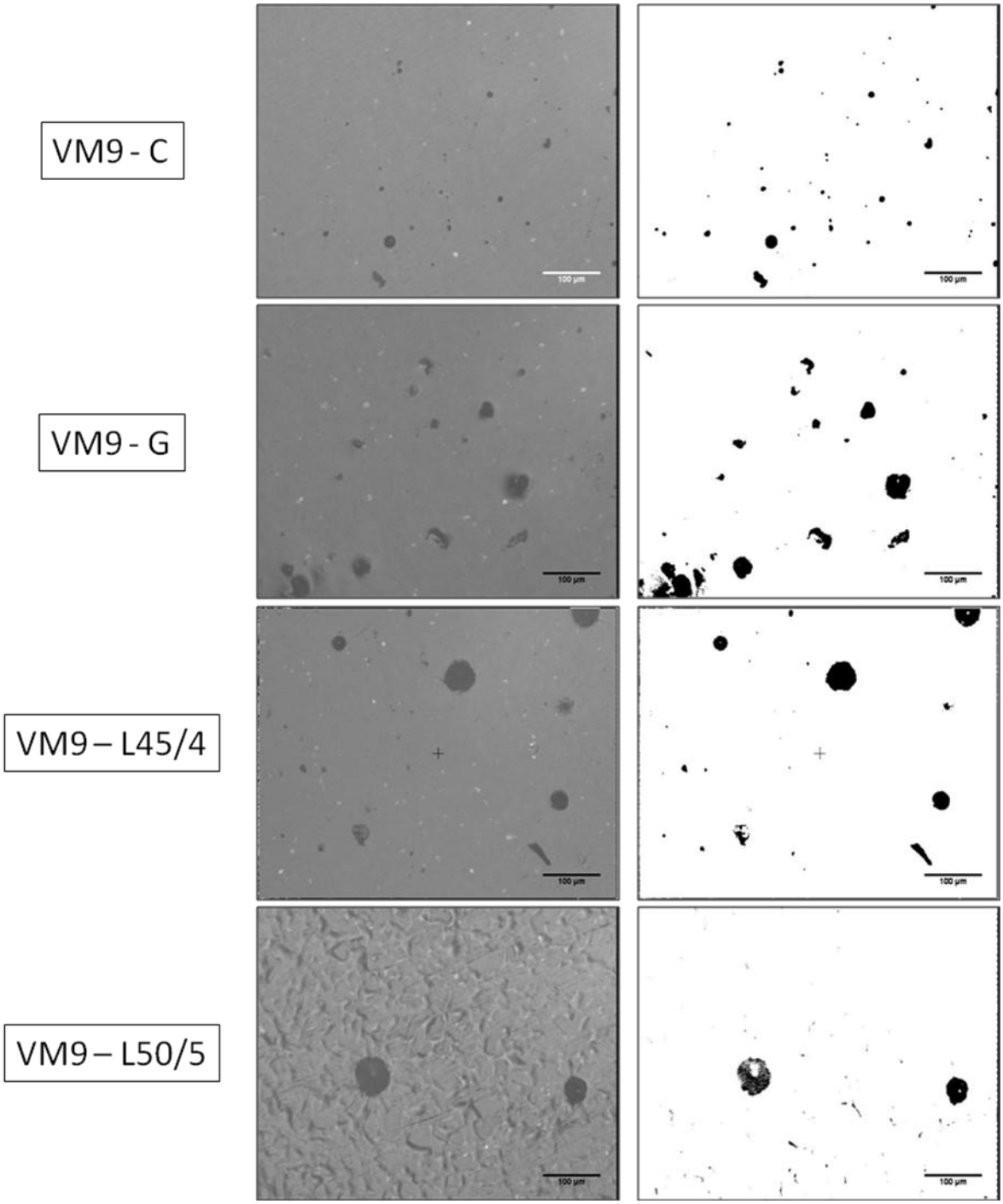


Figura 5.30 - Imagens do aspecto superficial da porcelana **VM9** submetida aos vários tratamentos. À esquerda – 100x de aumento. À direita – poros evidenciados por mudança no contraste da imagem. Observar no grupo L50/5 o aspecto estriado da superfície.

A frequência acumulada de poros apontou para uma similaridade no diâmetro dos poros dos grupos G e L50/5 até D90. O grupo L45/4 apresentou 90% dos seus poros com até 24 μm de diâmetro, aproximadamente (Figura 5.34)

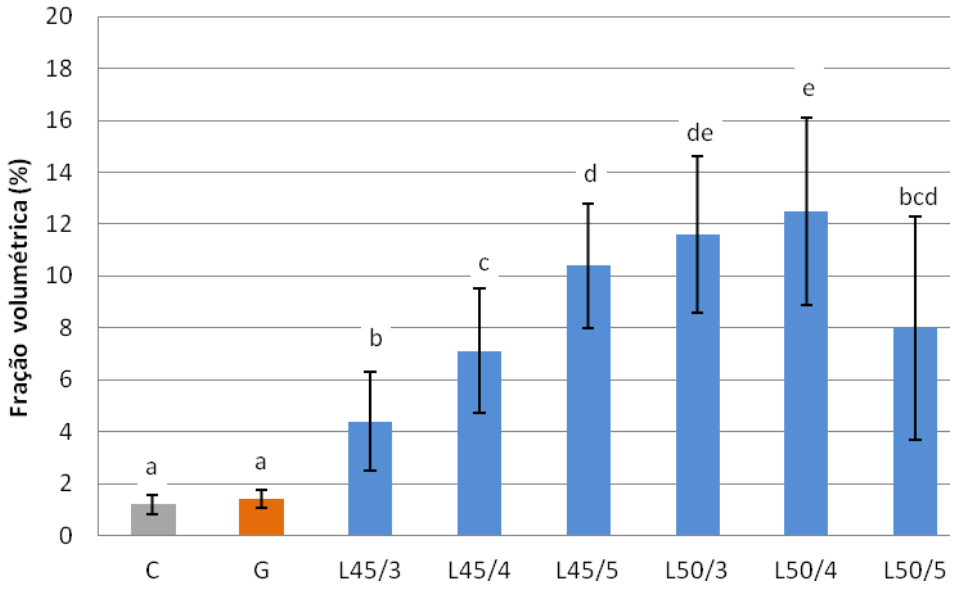


Figura 5.31 - Fração volumétrica de poros de acordo com o tratamento. Porcelana **VM13**

As imagens da Figura 5.35 ilustram os padrões de superfície observados pelas micrografias dos espécimes da porcelana VM13.

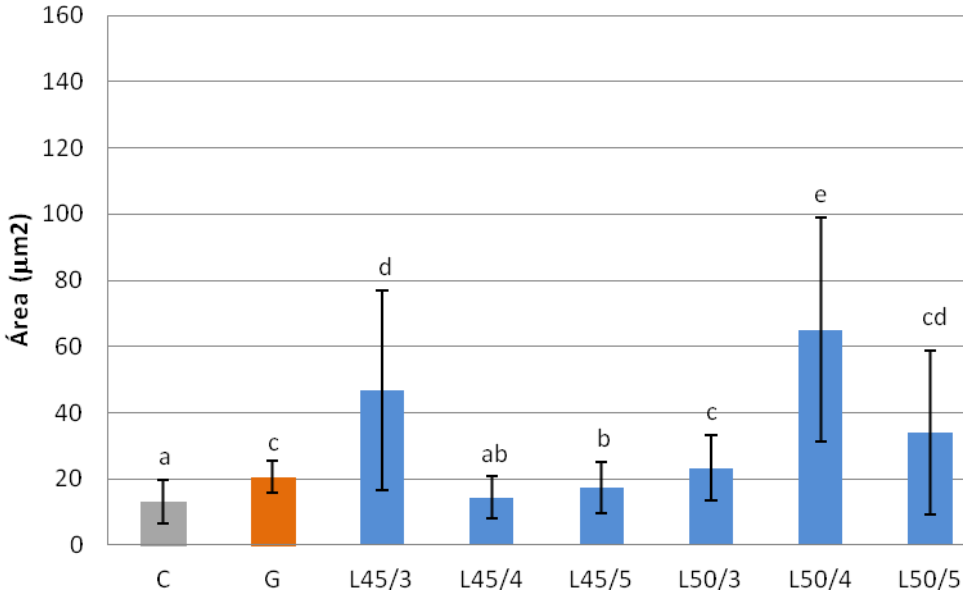


Figura 5.32 - Área média dos poros. Porcelana **VM13**

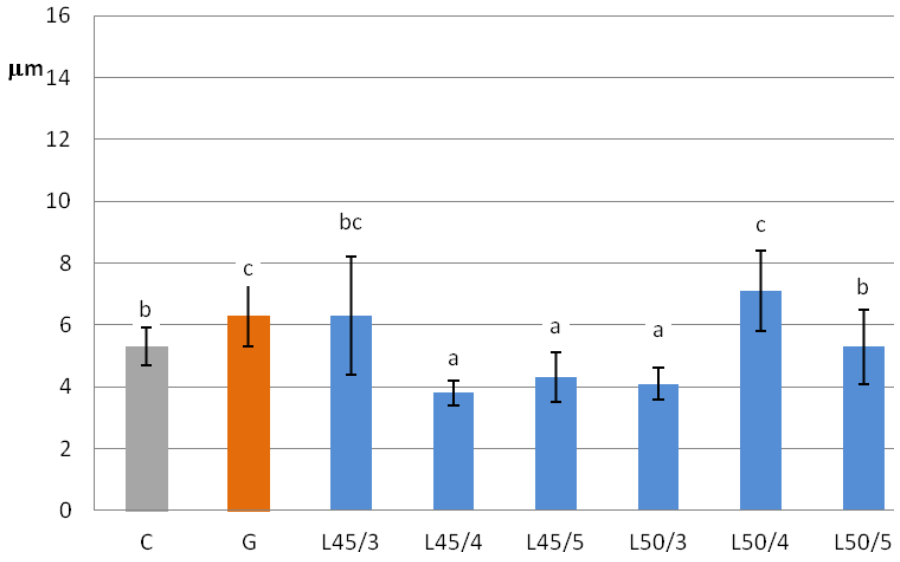


Figura 5.33 - Médias dos diâmetros Feret dos poros para os diferentes grupos. Porcelana **VM13**

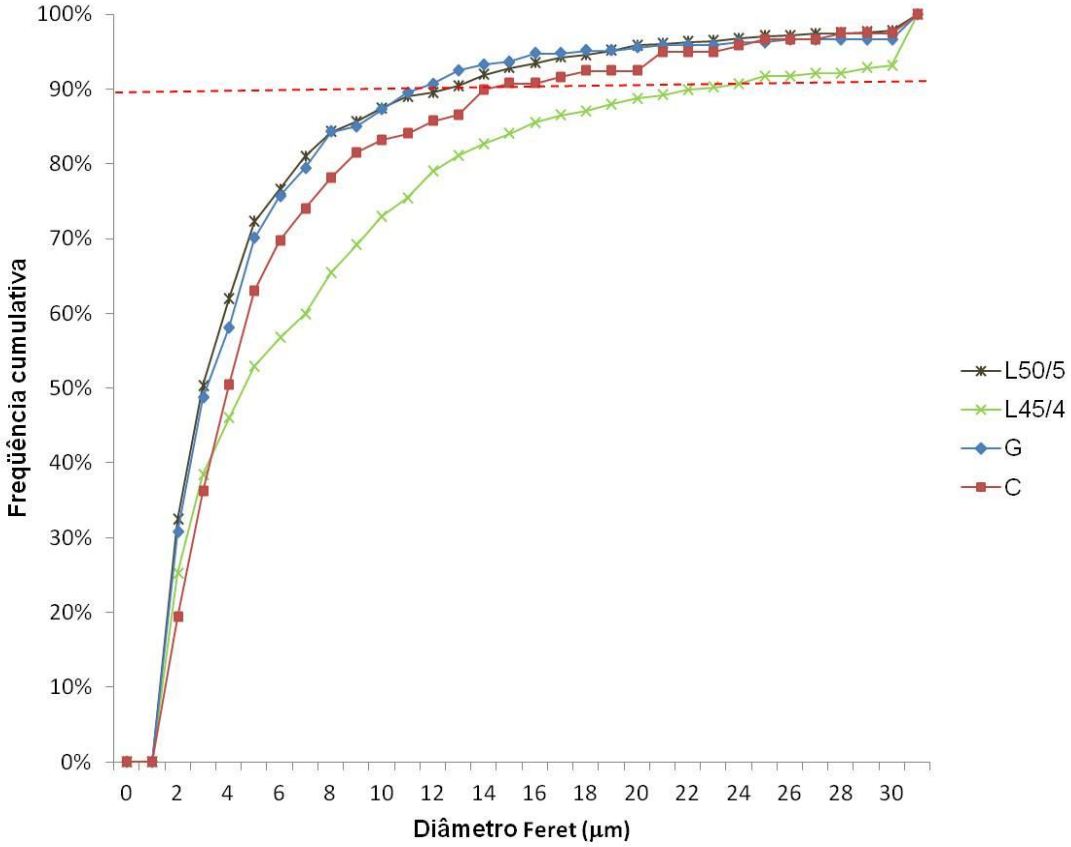


Figura 5.34 - Curvas de frequência acumulada dos tamanhos dos poros para quatro dos grupos estudados. Porcelana **VM13**

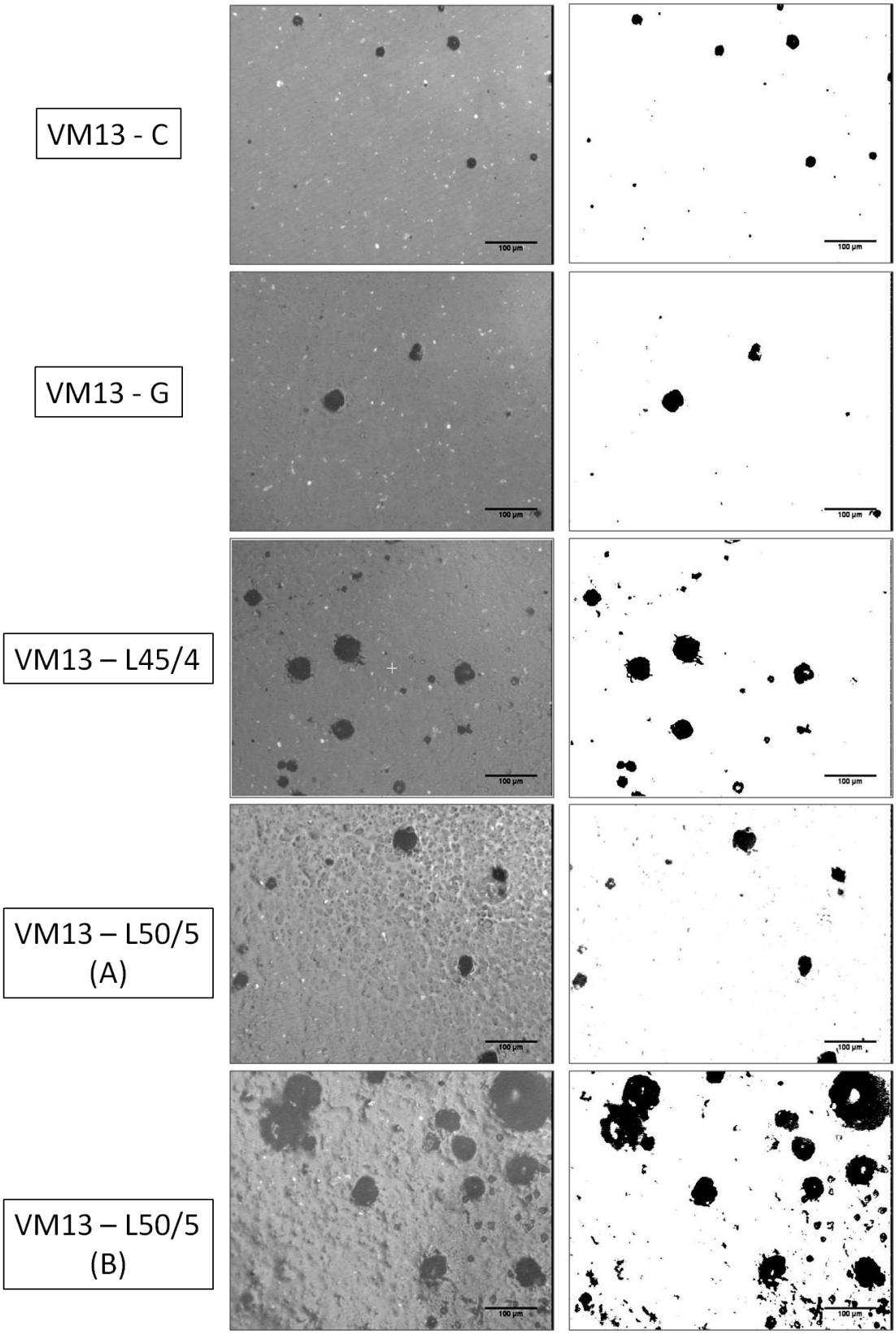


Figura 5.35 - Imagens do aspecto superficial da porcelana **VM13** submetida aos vários tratamentos. À esquerda – 100x de aumento. À direita – poros evidenciados por mudança no contraste da imagem. Para o grupo L50/5 foram demonstrados os dois tipos de padrões de superfície observados

5.2.3 Razão de contraste e capacidade de mascaramento

Os valores médios para a razão de contraste da porcelana VM7 estão expostos no gráfico da figura 5.36. Os valores indicam uma maior opacidade para os grupos C e L45/4. O grupo L45/5 foi o que obteve os valores mais baixos de razão de contraste. Nenhum valor de RC obtido por qualquer grupo foi estatisticamente semelhante ao observado no grupo G (0,80). Os grupos L45/5 (0,77) e L50/4 (0,82) foram os que mais se aproximaram numericamente deste.

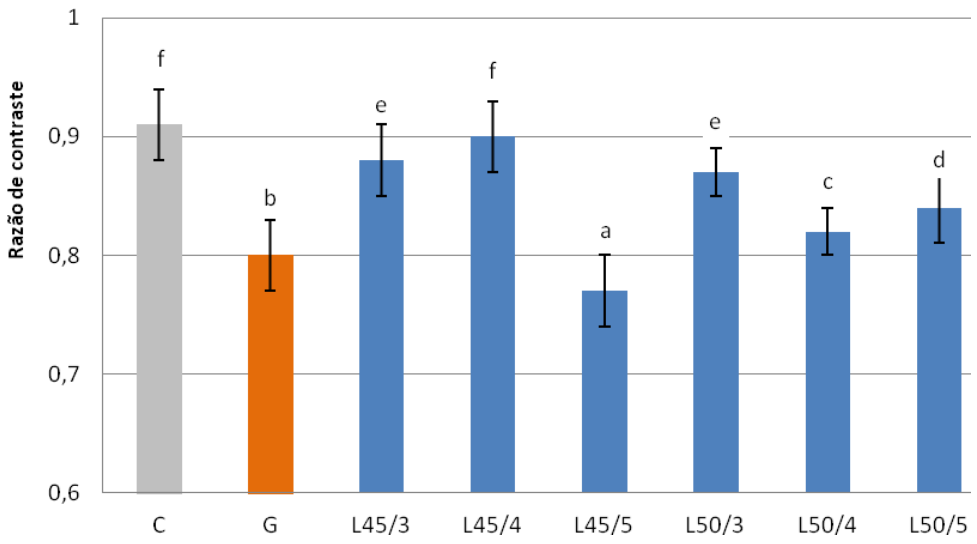


Figura 5.36 - Razão de contraste. Porcelana **VM7**. Letras iguais indicam semelhança estatística

As diferenças de cor observadas no teste de capacidade de mascaramento estão indicadas no gráfico da figura 5.37. Foi possível observar que a capacidade de mascaramento da porcelana VM7 na espessura do teste é significantemente diminuída quando realizado o auto-glaze em forno, uma vez que a diferença de cor (ΔE, fundo preto-fundo branco) passou de 3,8 no grupo C para 9,9 no grupo G.

A capacidade de mascaramento resultante do tratamento superficial com laser foi intermediária entre os grupos C e G para todas as condições testadas. O grupo que apresentou semelhança estatística ao auto-glaze foi o L50/4 (ΔE=7,9).

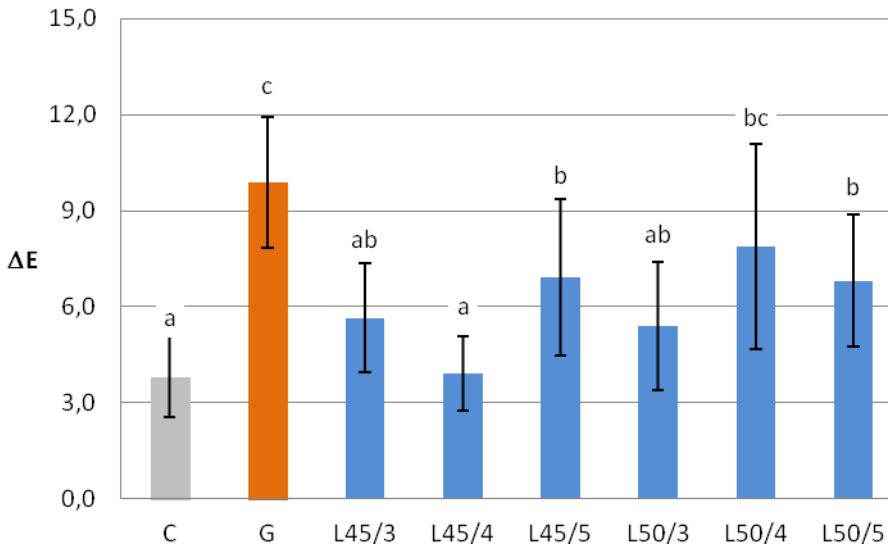


Figura 5.37 - Capacidade de mascaramento. Porcelana **VM7**. Letras iguais indicam semelhança estatística

Para a porcelana VM9 o grupo C foi o que apresentou a menor RC (Figura 5.38). O grupo L50/4 foi o único estatisticamente semelhante ao grupo G. O grupo L45/5 foi o que apresentou maior opacidade.

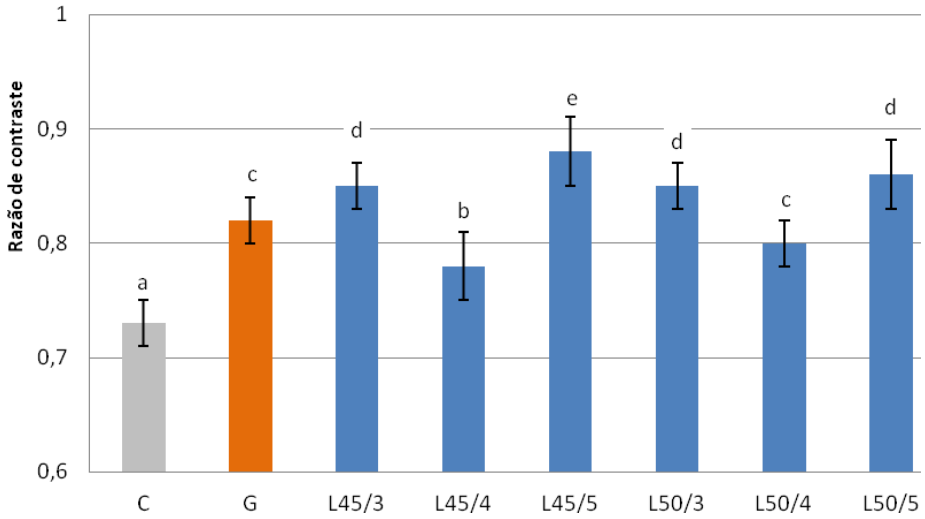


Figura 5.38 - Razão de contraste. Porcelana **VM9**. Letras iguais indicam semelhança estatística

A capacidade de mascaramento da VM9 revelou maior diferença de cor para o grupo L50/4 (ΔE = 10,3). O grupo que mais mascarou a cor de fundo foi o L45/5 (ΔE = 4,5), ainda semelhante estatisticamente ao grupo G (Figura 5.39).

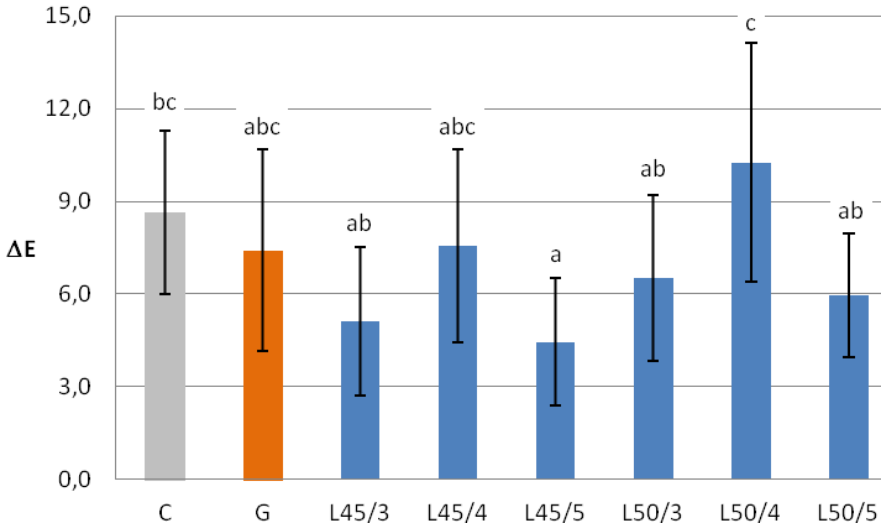


Figura 5.39 - Capacidade de mascaramento. Porcelana **VM9**. Letras iguais indicam semelhança estatística

Assim como para a porcelana VM7, o auto-glaze aumentou a translucidez do material para a porcelana VM13 (Figura 5.40). Todos os tratamentos superficiais com laser levaram a uma opacidade estatisticamente superior ao grupo G.

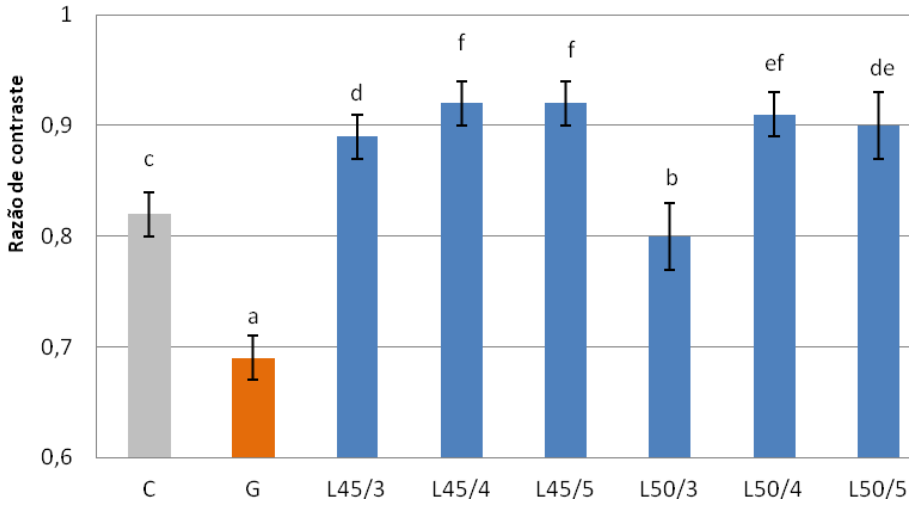


Figura 5.40 - Razão de contraste. Porcelana **VM13**. Letras iguais indicam semelhança estatística

Os dados de capacidade de mascaramento para a porcelana VM13 (Figura 5.41) revelaram uma diminuição dos valores de ΔE para os espécimes irradiados em relação aqueles do grupo G. O grupo L45/5 apresentou estatisticamente a mesma capacidade de mascaramento que o grupo G e menor capacidade de mascarar o fundo que o grupo C.

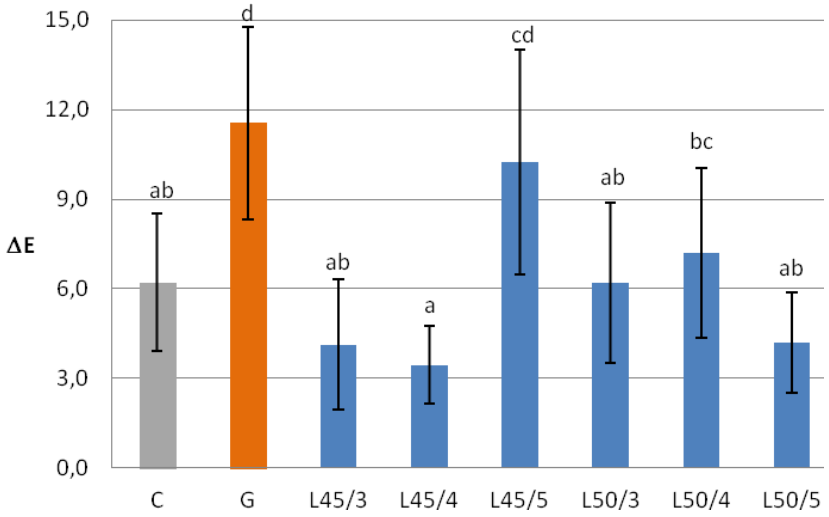


Figura 5.41 Capacidade de mascaramento. Porcelana **VM13**. Letras iguais indicam semelhança estatística

As análises da correlação linear entre as RC e as CM estão apresentadas na figura 5.42. A RC e a CM demonstraram uma forte correlação negativa para as porcelanas VM7 e VM9. Para a porcelana VM13 não houve uma relação estatisticamente significante entre RC e CM a um nível de confiança de 90%. A correlação neste caso demonstrou-se moderada (r = -0,55).

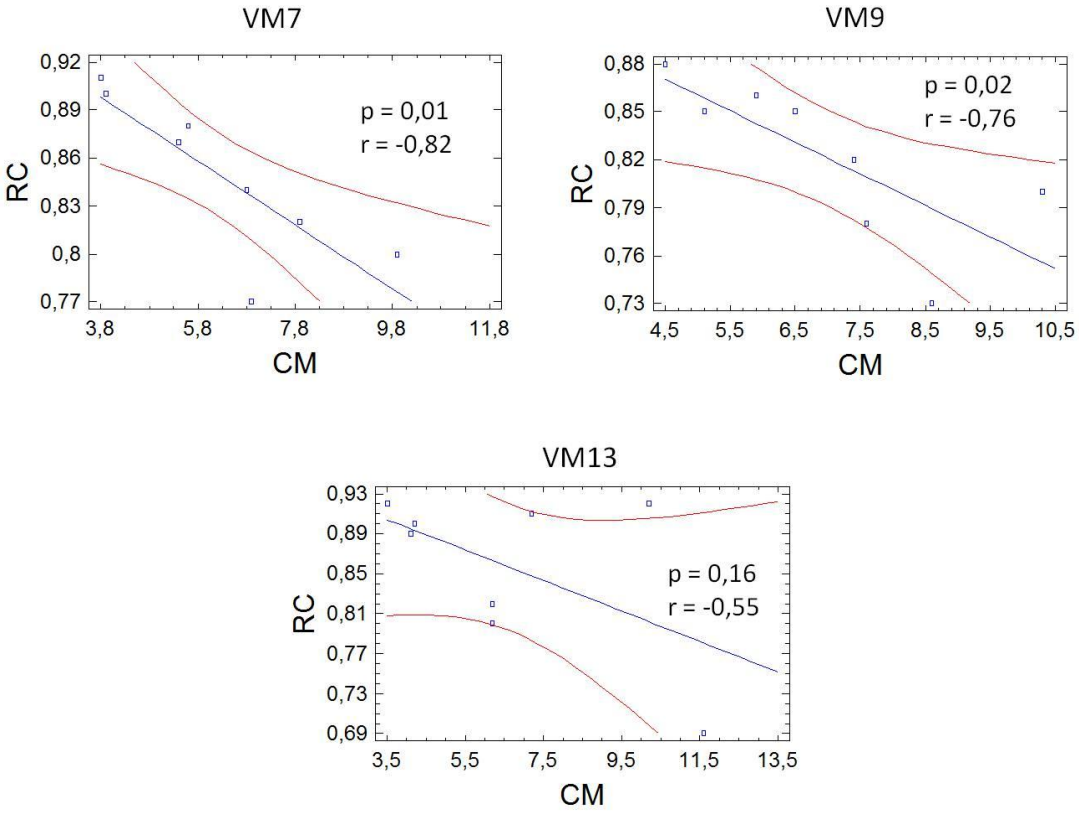


Figura 5.42 - Gráficos de correlação linear (regressão) entre a razão de contraste (RC) e a capacidade de mascaramento (CM) para as três porcelanas do estudo. As curvas em vermelho indicam o limite de confiança

6 DISCUSSÃO

A hipótese deste estudo foi parcialmente aceita, uma vez que o laser de CO_2, em condições específicas, foi capaz de produzir rugosidade de superfície semelhante ao auto-glaze, sem alterações apreciáveis na cor e nas propriedades mecânicas para todas as porcelanas. No entanto, a irradiação com laser produziu aumento de porosidade e maior opacidade quando comparado ao auto-glaze para as porcelanas VM7 e VM13.

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que os efeitos da irradiação com o laser parecem ser dependentes do tipo de porcelana ou da relação irradiância x tempo. Ou seja, as porcelanas de cobertura de uma infraestrutura metálica (VM13), de um compósito cerâmico infiltrado por vidro (VM7) e de uma cerâmica policristalina (VM9) apresentaram padrões de resultados diferentes nas análises conduzidas.

As pequenas variações microestruturais entre estes materiais, especialmente relacionadas ao conteúdo cristalino, podem ter feito com que respondessem de maneira inteiramente diferente ao tratamento proposto com o laser de CO_2, no que tange às diversas caracterizações.

Como não havia estudos prévios abordando o tema, inicialmente as irradiâncias e tempos testados foram escolhidos tendo como base o aspecto visual de uma porcelana irradiada pelo laser. Essa observação se deu quando do desenvolvimento de uma técnica para a sinterização de porcelanas com o laser de CO_2 desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisas há alguns anos (Sgura et al., 2013). Na escolha dos grupos, a irradiância máxima foi determinada pelo valor limite em que alguns espécimes submetidos à irradiação não sofriam alteração dimensional ou perda da delimitação das suas bordas, por um efeito semelhante a um “derretimento” ou *melting* do espécime.

Pela análise da variação da temperatura da superfície irradiada foi possível observar que as temperaturas atingidas na superfície da porcelana estavam aquém das temperaturas utilizadas no glazeamento em forno das mesmas. Deve-se levar em conta, porém, que na mesa óptica montada, em um sistema aberto, houve perda

contínua de calor do espécime irradiado para o ambiente, o que pôde dificultar a medida de temperatura pelo termopar. Pela falta de precisão na medida decidiu-se manter então como parâmetro para a realização da primeira etapa do estudo os aspectos de lisura e brilho observados nas irradiâncias e tempos testados. A análise da variação térmica foi mantida, porém, no estudo, com o intuito de servir como um parâmetro das diferenças de temperaturas entre as diversas irradiâncias.

Na primeira etapa do estudo foi importante verificar o quanto o laser era capaz de reduzir a rugosidade de superfíce de uma superfície de porcelana pré-asperizada. Alguns outros estudos utilizaram esta mesma estratégia para verificar a capacidade de aumentar a lisura de superfície de diferentes tratamentos de superfície de porcelanas (Zalkind et al., 1986; Goldstein et al., 1991; Patterson et al., 1991; Fuzzi et al., 1996). O fato das amostras se apresentarem asperizadas, simulando um ajuste clínico, permite ainda uma maior ênfase do efeito dos tratamentos propostos na redução da rugosidade de superfície.

O auto-glaze foi escolhido como controle positivo para este estudo por ser capaz de diminuir consideravelmente a rugosidade de superfície de porcelanas (Barghi et al., 1975; Barghi et al., 1976; Zalkind et al., 1986; Raimondo et al., 1990;). Além disso, entre os tratamentos de superfície cientificamente aceitos hoje: auto-glaze, *overglaze* e polimento; o auto-glaze é o único tratamento térmico que se faz sem a deposição de um novo material sobre a superfície da porcelana. No presente estudo, levando em conta apenas o parâmetro Ra de rugosidade, o auto-glaze não obteve lisura superficial significantemente maior do que o grupo controle. No entanto, avaliando-se o parâmetro Rz houve sim uma maior lisura de superfície no grupo G em comparação ao C. Da mesma forma, quando apenas o parâmetro Ra foi avaliado para as porcelanas irradiadas, os grupos irradiados com 40 W/cm^2 por três, quatro e cinco minutos não diferiram estatisticamente do grupo G ou de outros grupos de maior irradiância. No entanto, através do parâmetro Rz foi possível distinguí-los dos demais por apresentarem maior rugosidade, semelhante à encontrada no grupo C.

A escolha de mais de um parâmetro para se avaliar a rugosidade de superfície demonstrou-se então como uma estratégia que admite uma análise mais ampla das características morfológicas da superfície, corroborando outros autores da literatura (Whitehead et al., 1999; Agra; Vieira, 2002; Tholt de Vasconcellos et al.,

2006). Porém, ainda que os parâmetros Ra, Rz e Rpm/Rz tenham ressaltado algumas diferenças na superfície da porcelana sob os diversos tratamentos, foi importante a qualificação morfológica do perfil de rugosidade realizado por microscopia de força atômica e pela microscopia eletrônica de varredura na primeira etapa deste estudo.

A microscopia de força atômica em uma área delimitada, no centro do espécime teve como objetivo verificar o padrão morfológico da superfície na região onde possivelmente a temperatura foi maior, já que a distribuição da energia emitida pelo feixe laser segue um padrão gaussiano, com a obtenção das maiores temperaturas no centro em relação à periferia do espécime (Li; Shaw, 2005). Pela análise de MFA pôde-se verificar através das imagens obtidas em três dimensões, que o glaze apresentou um menor número de ranhuras e asperezas de superfície do que o espécime avaliado no grupo C. Nos espécimes irradiados, houve um efeito na superfície semelhante para todos os grupos, porém mais nítido à medida que se aumentou a irradiância. Na imagem do grupo L40/4 foi possível verificar algumas áreas muito semelhantes à do grupo C e outras com a presença de elevações estreitas e alongadas. Este efeito foi ainda mais nítido no espécime do grupo L45/4, com a presença não só dessas elevações de bordos arredondados, mas também a presença de vales entre as elevações, o que aumentou a altura total dos picos. Nos grupos L50/4 e L50/5 essas alterações foram ainda mais acentuadas, porém não diferiram muito entre si. Esse padrão de superfície determinado pela aplicação do laser dificilmente seria detectado por uma análise por rugosímetro de contato, visto que a diferença entre as alturas dos picos de uma e outra imagem é da ordem de dezenas de nanômetros, sempre inferior a 1 μm. Tholt de Vasconcellos et al encontraram resultados de rugosidade diferentes com MFA e com um perfilômetro digital. Apenas a MFA permitiu a visualização de vales e porosidades que influenciavam no perfil de superfície e no valor de rugosidade máxima (Tholt de Vasconcellos et al., 2006). Ressalta-se, portanto, especialmente para trabalhos envolvendo tratamentos de superfície em porcelana, a importância da análise por MFA, como ferramenta auxiliar na identificação de alterações morfológicas de superfície.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) o padrão de superfície mais homogêneo foi encontrado no grupo G. Esse resultado está em

acordo com alguns estudos que avaliaram a superfície de uma porcelana com e sem o glaze (Barghi et al., 1976; Raimondo et al., 1990; Fuzzi et al., 1996). Todavia, não há estudos a respeito do efeito do laser na superfície de porcelanas com este tipo de caracterização. Haywood et al. classificaram a lisura de superfície através de imagens de MEV como: inadequada, adequada e superior. Uma superfície inadequada seria aquela caracterizada por rugosidade na forma de sulcos, lascas ou fendas; uma supefície adequada seria aquela com sulcos rasos e fendas rasas; e uma superfície superior quando da ausência de fendas, sulcos, fendas e lascas (Haywood et al., 1988). As imagens obtidas por MEV neste estudo estariam classificadas entre superior e adequada para o glaze, adequada para o grupo L50/5 e inadequada para os demais grupos, onde foi possível se observar ranhuras e sulcos profundos na superfície. Nesta primeira etapa, com os espécimes asperizados, as imagens de MEV revelaram que apenas os grupos G e L50/5 diminuíram efetivamente esta asperização.

Outra preocupação do presente estudo referia-se à possibilidade da irradiação com laser alterar a cor da porcelana ou seu brilho. Por conta disso, foram verificadas as alterações de cor das porcelanas irradiadas em relação ao controle e ao auto-glaze. A literatura indica que o glazeamento em forno é incapaz de causar alteração perceptível de cor na porcelana, mesmo quando realizado repetidas vezes (Barghi, 1982; Yilmaz et al., 2009). Não há uma concordância, no entanto, para o valor de ΔE que represente uma alteração de cor perceptível ao olho humano. Johnston et al., em um artigo publicado em 1989, estabeleceram o limite da percepção da alteração de cor em 3,7; valor este que foi aceito por outros autores (Johnston; Kao, 1989; Vichi et al., 2011). Mais tarde, Vichi et al. estabeleceram três intervalos de percepção para alterações de cor: ΔE menor que 1 sendo a alteração de cor imperceptível ao olho humano; ΔE entre 1 e 3,3 como sendo a diferença de cor perceptível para o indivíduo treinado e ΔE maior do que 3,3 como sendo a diferença perceptível por observadores não-treinados (Vichi et al., 2004). Baseando-se nesta referência, pode-se dizer que não houve alteração de cor perceptível por um observador comum por nenhum tratamento efetuado em relação ao controle. Em relação ao auto-glaze, apenas o tratamento do grupo L50/3 produziu espécimes com uma diferença de cor perceptível (ΔE = 3,5), porém apenas para a porcelana VM7.

Uma boa parte das diferenças de cor entre os grupos situaram-se abaixo do limite de ΔE de 1,0, o que significa que não seriam perceptíveis sequer por um observador treinado. De uma forma geral pode-se dizer que as alterações de cor foram sutis. Não houve uma relação das diferenças de cor com as irradiâncias e tempos ou sequer com as fluências testadas. Cada porcelana comercial apresentou um tipo de comportamento diferente para cada condição experimental.

Com relação à luminosidade, dada pelo parâmetro de cor *L*, houve a diminuição significante do brilho em relação ao glaze de um grupo irradiado da porcelana VM7 (L50/3) e de um da porcelana VM13 (L45/5). Com base nestes resultados é possível afirmar que as alterações no brilho das porcelanas foram pontuais.

É importante ressaltar que aspectos ópticos das porcelanas dentárias parecem se alterar mais por conta de ondulações macroscópicas de superfície do que pela rugosidade (Wang et al., 2011). No caso desta caracterização, todos os espécimes haviam sido asperizados previamente por uma ponta diamantada, gerando, além de um aumento na rugosidade, ondulações na superfície. Por mais que se tenha padronizado o corte na superfície das porcelanas, pequenas alterações nestas ondulações podem ter resultado em pequenos desvios nos parâmetros ópticos que podem justificar essa heterogeneidade de resultados.

Na análise por difratometria por raios-X a porcelana VM7 revelou-se amorfa, em acordo com a literatura (Kelly; Benetti, 2011). As porcelanas VM9 e VM13 apresentaram conteúdo cristalino na forma de cristais de leucita, com maior conteúdo para a VM13. A análise difratométrica permitiu observar um aumento discreto na cristalinidade das porcelanas VM9 e VM13 após a irradiação com 50W/cm^2 por 5 minutos. Estas alterações microestruturais ocasionadas pelo laser poderiam resultar em alterações nas propriedades mecânicas das porcelanas.

Para a segunda etapa do presente estudo propôs-se a análise de aspectos mecânicos dos espécimes irradiados. Os grupos L40/3, L40/4 e L40/5 foram excluídos por apresentarem maior rugosidade que os outros grupos irradiados. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura e a MFA da superfície dos espécimes desses grupos mostraram pouca alteração em relação ao grupo controle (sem glaze). Os resultados discretos obtidos pelo tratamento do laser na potência de 40 W/cm^2 pode encontrar explicação na temperatura atingida na superfície dos

espécimes destes grupos. Ainda que o termopar tenha indicado 468°C, temperatura abaixo da *Tg* das três porcelanas estudadas, provavelmente a temperatura atingida foi um pouco maior, suficiente para haver algum escoamento da matriz vítrea, ocasionando, porém, alterações morfológicas na superfície de pequena monta.

Os valores de microdureza dos grupos controle das três porcelanas testadas foram muito próximos, por volta de 5,3 GPa. O tratamento em forno (grupo G) não alterou a dureza das porcelanas. Este resultado está em desacordo com o resultado observado por Baharav et al., 1999 que observaram uma redução na dureza superficial de uma porcelana glazeada por 1 minuto (Baharav et al., 1999).

Os diferentes tratamentos com o laser resultaram em padrões diferentes de microdureza de acordo com as porcelanas testadas. As porcelanas VM7 e VM9 apresentaram aumento significante na microdureza após a irradiação, enquanto a porcelana VM13 não alterou seus valores de microdureza. Uma possível explicação para esta diferença entre as porcelanas pode ser a diferença entre seus coeficientes de expansão térmica. Como a porcelana VM7 e a porcelana VM9 apresentam menor CET que a porcelana VM13, o aquecimento pelo laser em uma das superfícies do espécime pode ter resultado em menor desenvolvimento de tensões residuais no interior do material por conta do gradiente de temperatura. Porém, um fato que também chamou a atenção foi o aumento da microdureza na porcelana VM7 estar restrito à irradiância de 45 W/cm^2. Os grupos L50/3, L50/4 e L50/5 não apresentaram este aumento, diferentemente do que foi observado para a porcelana VM9. A explicação pode estar no fato de que, na irradiância de 50 W/cm^2 houve um aumento na porosidade superficial da porcelana VM7 expresso pelo aumento da fração volumétrica (L50/5), da área média dos poros e da média dos diâmetros Feret para estes grupos. A porcelana VM9 não apresentou estas alterações na porosidade.

A tenacidade à fratura dos espécimes submetidos ao auto-glaze diminuiu numericamente em relação ao grupo controle para todas as porcelanas. Este dado está em acordo com um estudo prévio, onde uma porcelana dentária glazeada por um minuto apresentou redução em sua tenacidade obtida pelo método *indentation fracture* (Baharav et al., 1999). Com relação aos grupos irradiados pelo laser, a tenacidade à fratura não apresentou nenhum padrão, apresentando redução significante em relação ao controle para quatro grupos da porcelana VM13 e para um grupo da porcelana VM7 e um da VM9. Apenas um grupo da porcelana VM9

apresentou maior tenacidade que o grupo controle. A diminuição da tenacidade para alguns grupos após o auto-glaze ou irradiação pelo laser pode estar relacionada à própria formação do vidrado na superfície do espécime. Quando a porcelana está sendo submetida a um tratamento térmico, a sua porção vítrea escoa sobre a superfície, formando uma camada de vidro com coeficiente de expansão térmico menor do que o corpo do material (Griggs et al., 1996; al-Wahadni e Martin, 1998). Essa diferença de CET pode ser favorável por criar uma tensão compressiva residual, o que melhora a resistência à flexão do material (Griggs et al., 1996; Cattell et al., 2009). Porém, o teste de tenacidade envolve a indentação na superfície do espécime onde se encontra predominantemente a fase vítrea. Nas condições do estudo, em especial nos grupos irradiados, a porcelana permaneceu por bastante tempo a uma alta temperatura, havendo a tendência à formação de uma espessa camada vítrea na superfície (Baharav et al., 1999). Esta pode ser uma explicação para a diminuição da tenacidade à fratura em relação aos grupos controle, já que nesses grupos-controle a indentação ocorria sobre uma região onde havia a presença de fase cristalina, além da vítrea. Especialmente para as porcelanas VM9 e VM13, o conteúdo cristalino presente superficialmente no grupo controle deve ter influenciado na tenacidade pelo mecanismo de deflexão de trincas ao redor das partículas de leucita.

Outro fator pode ter contribuído para uma diminuição da tenacidade em alguns grupos: a grande velocidade de resfriamento a que o material foi submetido nos grupos irradiados a laser. O rápido resfriamento pode ter contribuído para a formação de tensões residuais no material, inclusive levando à formação de microtrincas nos espécimes (Choi et al., 2011).

Os valores de tenacidade à fratura encontrados neste estudo estão de acordo com os valores médios encontrados na literatura para porcelanas vítreas e com baixo conteúdo de leucita, por volta de 0,7 e 1,2 $MPa \cdot m^{1/2}$ (Cesar et al., 2005; Cesar et al., 2006; Choi et al., 2011; Seghi et al., 1995; Tang et al., 2012).

Quanto à porosidade, o aumento da fração volumétrica de poros para as porcelanas VM7 e VM13 após a irradiação foi bastante significante. Porém, para as duas porcelanas este aumento na porosidade apresentou características diferentes. Enquanto na VM7 houve um aumento na área e diâmetro dos poros nos grupos que sofreram irradiação, na VM13, a área média dos poros e o diâmetro médio não

apresentaram aumento tão expressivo, com a exceção de dois grupos: L45/3 e L50/4. Isso pode ser um indicativo que para a porcelana VM13 o aumento da fração de poros se deu por um aumento no número de poros de reduzido tamanho, principalmente.

Li e Shaw, no seu estudo sobre a microestrutura de porcelanas sinterizadas a laser descreveram um padrão de superfície heterogêneo devido ao gradiente de temperatura em todo o espécime testado (Li; Shaw, 2005). Nesse perfil heterogêneo, as regiões centrais das superfícies irradiadas de amostras de porcelana foram descritas como áreas sem presença de leucita, apenas com camada vítrea e presença de grandes poros subsuperficialmente. Como os autores testavam a sinterização da porcelana, a partir do pó, em ambiente controlado, sugeriram que essas porosidades proviam de espaços deixados pela água no corpo da porcelana. Esse ar aprisionado na estrutura da porcelana misturado a gases formados durante a sinterização se deslocaria pela matriz vítrea lentamente em direção à superfície, levado pela sua baixa densidade. Apesar de, no presente estudo, antes da aplicação do laser a porcelana já estar sinterizada, a porosidade já existente dentro do material poderia, a partir de determinada temperatura, começar a se deslocar em direção à superfície, quando da fusão da matriz vítrea superficial. A redução da viscosidade da matriz com o passar do tempo pode ter feito com que poros subsuperficiais no material tenham coalescido (gerando poros maiores) e seguido em direção à superfície. Na porcelana VM7, sua microestrutura exclusivamente amorfa pode ter permitido maior mobilidade dos poros, fazendo com que se agregassem antes de emergir (maior diâmetro Feret e área dos poros); enquanto que na porcelana VM13, com maior conteúdo cristalino, tais poros podem ter seguido diretamente à superfície. Outra hipótese para o aumento da porosidade superficial pode ser explicada pelo aquecimento do material ter sido realizado em ambiente não controlado, podendo haver a incorporação de gases na superfície do espécime.

No caso da porcelana VM9, não houve aumento da porosidade nos espécimes irradiados quando comparados ao grupo G. Em alguns grupos a área média dos poros e o diâmetro Feret diminuíram. Pela curva de frequência acumulada foi possível observar que o D90 para o grupo L50/5 da porcelana VM9 apresentou menor diâmetro de poros que os grupos G e C. Não existe base na

literatura para explicar o porquê do comportamento da VM9 diferir das demais porcelanas. No entanto, quando da maior intensidade do laser (50W/cm^2) foi possível observar na microscopia óptica a formação de estrias e vales na superfície o que sugere uma diferença no escoamento viscoso da matriz para esta porcelana.

De acordo com Kelly et al., 2010, uma diferença na composição da VM9 com relação à VM7 e à VM13 consiste na presença de B_2O_3 na proporção de 3 a 5% (Kelly et al., 2010). O trióxido de Boro ou simplesmente óxido de Boro é usado na porcelana dentária como um agente redutor do CET e da temperatura de fusão do material pelo aumento do conteúdo alcalino (El-Meliegy, 2003). Como o óxido de Boro é um formador de vidro, assim como a sílica, provavelmente a presença deste composto possa ter alterado o padrão de escoamento da matriz do material em relação às outras porcelanas.

O uso de espécimes polidos para os testes da segunda etapa permitiu que outras propriedades ópticas pudessem ser analisadas no estudo. A razão de contraste (RC) e a capacidade de mascaramento são análises comumente realizadas em estudos com porcelanas de cobertura (Heffernan et al., 2002b; Chu et al., 2007; Shono; Al Nahedh, 2012). A importância desses parâmetros reside no quanto a porcelana, em determinadas espessuras, é capaz de mascarar o substrato, influindo muito nas aplicações clínicas do material. A capacidade de mascaramento pode quantificar a diferença de cor dada pelo ΔE (fundo preto/fundo branco). A percepção dessa diferença de cor é controversa, como foi discutido anteriormente. Foi considerado, porém, para essa segunda etapa o mesmo estudo de Vichi, (Vichi et al., 2004) que determina o limite de 3,3 como uma diferença de cor imperceptível.

Por outro lado, a RC não quantifica a alteração de cor observada, apenas indicando o grau de opacidade/tranlucidez do material. Como a translucidez do material determinará o quanto será visível o substrato, optou-se por fazer, neste trabalho um estudo da correlação entre a razão de contraste e a capacidade de mascaramento de forma a se determinar, para esta espessura de porcelana (2mm) se apenas a razão de contraste seria suficiente para se verificar a influência do substrato. Alguns estudos prévios revelaram uma forte correlação linear entre a RC e a CM (Chu et al., 2007; Shono; Al Nahedh, 2012), porém os mesmos avaliaram porcelanas de outras marcas comerciais em espessuras entre 0,7 e 1,5mm.

Apesar da forte correlação linear para as porcelanas VM7 e VM9 (r = 0,82 e 0,76, respectivamente) os dados de RC e CM da porcelana VM13 apresentaram uma correlação moderada (r = 0,55). Tais resultados sugerem que basear-se somente na RC para avaliar a influência do substrato na capacidade de mascaramento pode não ser suficiente para uma conclusão absoluta a respeito das alterações que podem ser perceptíveis clinicamente.

O tratamento com laser das porcelanas VM7 e VM13 gerou um aumento na opacidade do material, uma vez que houve um aumento na RC e uma diminuição nos valores de ΔE da capacidade de mascaramento em comparação ao auto-glaze. Esse aumento da opacidade pode estar relacionado ao aumento na porosidade do material. Com o aumento na quantidade de poros, há um aumento no espalhamento da luz, por haver mais de uma fase com diferentes índices de refração no material. O tamanho dos poros também influi no espalhamento (Zhang et al., 2004). O aumento da opacidade observado nos grupos observados na porcelana VM13 foi muito grande, com a RC passando de 0,68 para 0,92.

Para a porcelana VM9, apesar da razão de contraste variar entre os grupos pesquisados, ela apresentou a menor amplitude nesta variação quando em comparação com as outras porcelanas. A capacidade de mascaramento demonstrou uma semelhança estatística entre os grupos irradiados e o grupo G, o que indica que houve uma percepção da cor semelhante para todos os grupos. Baseando-se na mesma hipótese levantada para as porcelanas VM13 e VM9, a menor quantidade de poros nesta porcelana gerou menor diferença nas propriedades ópticas. Apesar de o conteúdo cristalino haver aumentado nesta porcelana após o tratamento com o laser, este aumento não foi suficiente para gerar alterações de cor perceptíveis.

Diante do exposto neste trabalho pode-se inferir que o tratamento superficial de porcelanas com o laser pode ser capaz de simular um tratamento de auto-glaze, dependendo de condições específicas como a composição da porcelana e a irradiância e tempos aplicados. Diante de todas as caracterizações, a porcelana VM9 foi o material que apresentou a maior possibilidade de aplicação futura do laser, principalmente por não ter sofrido com o aumento substancial da porosidade após a irradiação. Estudos futuros deverão incluir diferentes taxas de aquecimento e resfriamento através de um escalonamento da potência. Um pré-aquecimento do material, ainda que por pouco tempo, poderia levar a uma diminuição dos problemas

oriundos do gradiente de temperatura. Todos esses fatores podem ter uma grande influência no desenvolvimento de tensões complexas no material. Os fenômenos que originaram as diferentes respostas ao tratamento com o laser precisam também ser melhor compreendidos.

Em vista das diferentes respostas dadas pelos materiais aos tratamentos propostos é possível concluir que os resultados passíveis de serem obtidos pelo tratamento a laser são extremamente dependentes do tipo de porcelana e da irradiância e tempos de exposição utilizados.

7 CONCLUSÕES

Diante dos resultados e análises do presente estudo, foi possível concluir:

1) Em espécimes pré-asperizados, o laser de CO_2 nas irradiâncias de 45 e 50 W/cm^2, em todos os tempos estudados, foi capaz de produzir na superfície das três porcelanas avaliadas rugosidade semelhante ao auto-glaze. Alterações perceptíveis de cor e diminuição da luminosidade foram observadas pontualmente.

2) Os padrões de superfície mais homogêneos observados por MEV foram encontrados para os espécimes submetidos ao auto-glaze. Entre os espécimes irradiados, aqueles submetidos a 50 W/cm^2 por 5 minutos apresentaram o padrão mais semelhante ao auto-glaze.

3) A irradiação com o laser de CO_2 (50W/cm^2 por 5 minutos) da superfície das porcelanas VM9 e Vm13 produziu um aumento no conteúdo cristalino dos materiais observado por difratometria de raios-x.

4) Os espécimes dos grupos L45/3, L45/4 e L45/5 (porcelana VM7) e dos grupos L45/3 e L50/3 (porcelana VM9) apresentaram microdureza maior que a obtida após o auto-glaze. A porcelana VM13 não sofreu alteração na dureza após a instituição de qualquer tratamento.

5) A tenacidade à fratura foi menor em relação ao grupo G nos grupos L45/4, L50/3 (porcelana VM9) e L45/3, L45/4, L50/3 e L50/4 (porcelana VM13). A porcelana VM9 apresentou um aumento na tenacidade à fratura do grupo L50/4. Todos os grupos da porcelana VM7 apresentaram tenacidade à fratura semelhante ao grupo G.

6) O percentual de poros de superfície aumentou para todos os grupos da porcelana VM13 irradiados pelo laser e para todos os grupos da porcelana VM7 submetidos à irradiação, com exceção do L45/3. A porcelana VM9

não teve aumento significativo na fração volumétrica de poros. Houve uma tendência ao aumento na área média e no diâmetro Feret dos poros da porcelana VM7 irradiadas a laser.

7) O estudo da razão de contraste e da capacidade de mascaramento revelou uma tendência à opacificação das porcelanas VM7 e VM13 causada pelo uso do laser quando em comparação ao auto-glaze.

REFERÊNCIAS[1]

ABNT. Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: método do perfil - Termos, definições e parâmetros de rugosidade;2002.

Agra CM, Vieira GF. Quantitative analysis of dental porcelain surfaces following different treatments: correlation between parameters obtained by a surface profiling instrument. Dent Mater J. 2002;21(1):44-52.

Aker DA, Aker JR, Sorensen SE. Toothbrush abrasion of color-corrective porcelain stains applied to porcelain-fused-to-metal restorations. J Prosthet Dent. 1980; 44(2):161-3.

al-Wahadni A, Martin DM. Glazing and finishing dental porcelain: a literature review. J Can Dent Assoc. 1998;64(8):580-3.

Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Effect of sandblasting, grinding, polishing and glazing on the flexural strength of two pressable all-ceramic dental materials. J Dent. 2004;32(2):91-9.

Albino LG, Gradinar O, Rodrigues JA. Esthetic rehabilitation of anterior teeth with porcelain crowns reinforced with zirconia cores. Gen Dent. 2011;59(1):e1-6.

Antonson SA, Anusavice KJ. Contrast ratio of veneering and core ceramics as a function of thickness. Int J Prosthodont. 2001;14(4):316-20.

Anusavice KJ. Phillips' science of dental materials. 11th ed. Philadelphia: W.B. Saunders; 2003.

Asgar K. Casting metals in dentistry: past--present--future. Adv Dent Res. 1988;2(1):33-43.

Baharav H, Laufer BZ, Pilo R, Cardash HS. Effect of glaze thickness on the fracture toughness and hardness of alumina-reinforced porcelain. J Prosthet Dent. 1999;81(5):515-9.

[1] De acordo com o Estilo Vancouver.

Barghi N, King CJ, Draughn RA. A study of porcelain surfaces as utilized in fixed prosthodontics. J Prosthet Dent. 1975;34(3):314-9.

Barghi N, Alexander L, Draugh RA. When to glaze--an electron microscope study. J Prosthet Dent. 1976;35(6):648-53.

Barghi N. Color and glaze: effects of repeated firings. J Prosthet Dent. 1982;47(4):393-5.

Benetti P, Della Bona A, Kelly JR. Evaluation of thermal compatibility between core and veneer dental ceramics using shear bond strength test and contact angle measurement. Dent Mater. 2010;26(8):743-50.

Bessing C, Wiktorsson A. Comparison of two different methods of polishing porcelain. Scand J Dent Res. 1983;91(6):482-7.

Bhamra G, Palin WM, Fleming GJ. The effect of surface roughness on the flexure strength of an alumina reinforced all-ceramic crown material. J Dent. 2002;30(4):153-60.

Brackett SE, Leary JM, Turner KA, Jordan RD. An evaluation of porcelain strength and the effect of surface treatment. J Prosthet Dent. 1989;61(4):446-51.

Brodbelt RH, O'Brien WJ, Fan PL. Translucency of dental porcelains. J Dent Res. 1980;59(1):70-5.

Buso L, Oliveira-Junior OB, Hiroshi Fujiy F, Leao Lombardo GH, Ramalho Sarmento H, Campos F, et al. Biaxial flexural strength of CAD/CAM ceramics. Minerva Stomatol. 2011;60(6):311-9.

Cattell MJ, Chadwick TC, Knowles JC, Clarke RL. The development and testing of glaze materials for application to the fit surface of dental ceramic restorations. Dent Mater. 2009;25(4):431-41.

Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda Junior 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 WG, Jr., Miyazaki CL, Muta LM, Rodrigues Filho LE. Relationship between fracture toughness and flexural strength in dental porcelains. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2006;78(2)*:*265-73.

Chang CW, Waddell JN, Lyons KM, Swain MV. Cracking of porcelain surfaces arising from abrasive grinding with a dental air turbine. J Prosthodont. 2011;20(8)*:*613-20.

Cheung KC, Darvell BW. Sintering of dental porcelain: effect of time and temperature on appearance and porosity. Dent Mater. 2002;18(2)*:*163-73.

Choi JE, Waddell JN, Swain MV. Pressed ceramics onto zirconia. Part 2: indentation fracture and influence of cooling rate on residual stresses. Dent Mater. 2011;27(11)*:*1111-8.

Chu FC, Frankel N, Smales RJ. Surface roughness and flexural strength of self-glazed, polished, and reglazed In-Ceram/Vitadur Alpha porcelain laminates. Int J Prosthodont. 2000;13(1)*:*66-71.

Chu FC, Chow TW, Chai J. Contrast ratios and masking ability of three types of ceramic veneers. J Prosthet Dent. 2007;98(5)*:*359-64.

Clayton JA, Green E. Roughness of pontic materials and dental plaque. J Prosthet Dent. 1970;23(4)*:*407-11.

Craig RG, Powers JM. Restorative dental materials. 11th ed. St. Louis: Mosby; 2002.

de Jager N, Feilzer AJ, Davidson CL. The influence of surface roughness on porcelain strength. Dent Mater. 2000;16(6)*:*381-8.

Ding Y, Jiang S, Luo T, Hu Y, Miura Y, Peyghambarian N. Lithium disilicate crystalline slab waveguides from surface crystallised glass. Electronic Letters. 1999;35(6)*:*504-5.

Edge MJ, Wagner WC. Surface cracking identified in polished and self-glazed dental porcelain. J Prosthodont. 1994;3(3)*:*130-3.

El-Meliegy E. Preparation and characterisation of low fusion leucite dental porcelain. British Ceramic Transactions. 2003;102(6)*:*261-4.

Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Thompson WO. The effect of glaze on porcelain strength. Dent Mater. 1992;8(3):203-7.

Fischer H, Schafer M, Marx R. Effect of surface roughness on flexural strength of veneer ceramics. J Dent Res. 2003;82(12)*:*972-5.

Fuzzi M, Zaccheroni Z, Vallania G. Scanning electron microscopy and profilometer evaluation of glazed and polished dental porcelain. Int J Prosthodont. 1996;9(5)*:*452-8.

Giordano RA, 2nd, Campbell S, Pober R. Flexural strength of feldspathic porcelain treated with ion exchange, overglaze, and polishing. J Prosthet Dent. 1994;71(5)*:*468-72.

Goldstein GR, Barnhard BR, Penugonda B. Profilometer, SEM, and visual assessment of porcelain polishing methods. J Prosthet Dent. 1991;65(5)*:*627-34.

Gomes EA. Cerâmicas Odontológicas: o estado atual. Cerâmica. 2008;54;319-25.

Gonzaga CC, Okada CY, Cesar PF, Miranda WG, Jr., Yoshimura HN. Effect of processing induced particle alignment on the fracture toughness and fracture behavior of multiphase dental ceramics. Dent Mater. 2009;25(11):1293-301.

Gostemeyer G, Jendras M, Borchers L, Bach FW, Stiesch M, Kohorst P. Effect of thermal expansion mismatch on the Y-TZP/veneer interfacial adhesion determined by strain energy release *rate.* J Prosthodont Res. 2011;56(2)*:*93-101.

Griggs JA, Thompson JY, Anusavice KJ. Effects of flaw size and auto-glaze treatment on porcelain strength. J Dent Res. 1996;75(6)*:*1414-7.

Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. Dent Mater. 2004;20(5)*:*449-56.

Haywood VB, Heymann HO, Kusy RP, Whitley JQ, Andreaus SB. Polishing porcelain veneers: an SEM and specular reflectance analysis. Dent Mater. 1988;4(3):116-21.

Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: core materials. J Prosthet Dent. 2002a;88(1):4-9.

Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: core and veneer materials. J Prosthet Dent. 2002b;88(1):10-5.

Helvey G . Ceramics. Compend Contin Educ Dent. 2010;31(4):309-11.

Hulterstrom AK, Bergman M. Polishing systems for dental ceramics. Acta Odontol Scand. 1993;51(4):229-34.

Johnston WM, Kao EC. Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. J Dent Res. 1989;68(5):819-22.

Kelly JR. Ceramics in Restorative and Prosthetic Dentistry. Annual Rev of Mater Sci. 1997;27;443-68.

Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. Aust Dent J. 2011;56 Suppl 1; 84-96.

Kitayama S, Nikaido T, Takahashi R, Zhu L, Ikeda M, Foxton RM, et al. Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic. Dent Mater. 2010;26(5):426-32.

Klausner LH, Cartwright CB, Charbeneau GT. Polished versus autoglazed porcelain surfaces. J Prosthet Dent. 1982;47(2):157-62.

Lawn BR, Evans AG, Marshall DB. Elastic-Plastic Indentation Damage in Ceramics - the Median-Radial Crack System. J Am Ceram Soc. 1980;63(9-10):574-81.

Li X, Shaw LL. Microstructure of dental porcelains in a laser-assisted rapid prototyping process. Dent Mater. 2005;21(4):336-46.

McLean JW. New dental ceramics and esthetics. J Esthet Dent. 1995;7(4):141-9.

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

Motro PF, Kursoglu P, Kazazoglu E. Effects of different surface treatments on stainability of ceramics. J Prosthet Dent. 2012;108(4):231-7.

Nakamura Y, Hojo S, Sato H. The effect of surface roughness on the Weibull distribution of porcelain strength. Dent Mater J. 2010;29(1):30-4.

Nihei T, Kurata S, Ohashi K, Umemoto K, Teranaka T . Study on ceramic coating on the enamel surface using a carbon dioxide laser. Dent Mater J. 2011;30(2):212-5.

O'Brien WJ. Dental materials and their selection. 2nd ed. Chicago: Quintessence Pub. Co.; 1997.

Oilo G. Flexural strength and internal defects of some dental porcelains. Acta Odontol Scand. 1988;46(5):313-22.

Okada CY. Efeito do envelhecimento por ciclagem mecânica ou ciclagem em autoclave na resistência à flexão de cerâmicas odontológicas [tese]. São Paulo, Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2009.

Paranhos MP, Burnett LH, Jr., Magne P. Effect Of Nd:YAG laser and CO2 laser treatment on the resin bond strength to zirconia ceramic. Quintessence Int. 2011;42(1):79-89.

Patterson CJ, McLundie AC, Stirrups DR, Taylor WG. Refinishing of porcelain by using a refinishing kit. J Prosthet Dent. 1991;65(3):383-8.

Pinto MM. Propriedades ópticas e microestrutura de materiais cerâmicos de restauração dentária [tese]. São Paulo, Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.

Podshadley AG, Harrison JD. Rat Connective Tissue Response to Pontic Materials. J Prost Dent. 1966;16(1):110-18.

Prasad S, Monaco EA, Jr., Kim H, Davis EL, Brewer JD. Comparison of porcelain surface and flexural strength obtained by microwave and conventional oven glazing. J Prosthet Dent. 2009;101(1):20-8.

Quinn GD, Hoffman K, Quinn JB. Strength and fracture origins of a feldspathic porcelain. Dent Mater. 2012;28(5):502-11.

Quirynen M, Bollen CM . The influence of surface roughness and surface-free energy on supra- and subgingival plaque formation in man. A review of the literature. J Clin Periodontol. 1995;22(1):1-14.

Raigrodski AJ, Chiche GJ. The safety and efficacy of anterior ceramic fixed partial dentures: A review of the literature. J Prosthet Dent. 2001;86(5):520-5.

Raigrodski AJ. Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. J Prosthet Dent. 2004;92(6):557-62.

Raimondo RL, Jr., Richardson JT, Wiedner B. Polished versus autoglazed dental porcelain. J Prosthet Dent. 1990;64(5):553-7.

Sarikaya I, Guler AU. Effects of different polishing techniques on the surface roughness of dental porcelains. J Appl Oral Sci. 2010;18(1):10-6.

Scherrer SS, Kelly JR, Quinn GD, Xu K. Fracture toughness (KIc) of a dental porcelain determined by fractographic analysis. Dent Mater. 1999;15(5):342-8.

Seghi RR, Denry IL, Rosenstiel SF. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. J Prosthet Dent. 1995;74(2):145-50.

Sgura R, Reis M, Andreeta MRB, Hernandes AC, Medeiros IS. Sintering dental porcelain with CO2 laser: porosity and mechanical characterization. Braz Dent Sci. 2013;16(1):In Press.

Shono NN, Al Nahedh HN. Contrast ratio and masking ability of three ceramic veneering materials. Oper Dent. 2012;37(4):406-16.

St John KR. Biocompatibility of dental materials. Dent Clin North Am. 2007;51(3):747-60, viii.

Sulik WD, Plekavich EJ. Surface finishing of dental porcelain. J Prosthet Dent. 1981;46(2):217-21.

Tang X, Nakamura T, Usami H, Wakabayashi K, Yatani H. Effects of multiple firings on the mechanical properties and microstructure of veneering ceramics for zirconia frameworks. J Dent. 2012;40(5):372-80.

Tholt de Vasconcellos B, Miranda-Junior WG, Prioli R, Thompson J, Oda M. Surface roughness in ceramics with different finishing techniques using atomic force microscope and profilometer. Oper Dent. 2006;31(4):442-9.

Turner KA, Weinstein AB, Eames WB, Price WR. Natural glaze versus overglaze in ceramo-metal restorations. J Ga Dent Assoc. 1977;50(3):22-4.

Vichi A, Ferrari M, Davidson CL. Color and opacity variations in three different resin-based composite products after water aging. Dent Mater. 2004;20(6):530-4.

Vichi A, Louca C, Corciolani G, Ferrari M. Color related to ceramic and zirconia restorations: a review. Dent Mater. 2011;27(1):97-108.

Vieira GF, De Caroli A, Amorim JC, Matson E. The influence of the surface treatment and saliva on the color of two porcelains. Dent Mater J. 2001;20(2):127-34.

Wang H, Xiong F, Zhenhua L . Influence of varied surface texture of dentin porcelain on optical properties of porcelain specimens. J Prosthet Dent. 2011;105(4):242-8.

Ward MT, Tate WH, Powers JM. Surface roughness of opalescent porcelains after polishing. Oper Dent. 1995;20(3):106-10.

Whitehead SA, Shearer AC, Watts DC, Wilson NH. Comparison of methods for measuring surface roughness of ceramic. J Oral Rehabil. 1995;22(6):421-7.

Whitehead SA, Shearer AC, Watts DC, Wilson NH. Comparison of two stylus methods for measuring surface texture. Dent Mater; 1999;15(2):79-86.

Williamson RT, Kovarik RE, Mitchell RJ. Effects of grinding, polishing, and overglazing on the flexure strength of a high-leucite feldspathic porcelain. Int J Prosthodont. 1996;9(1):30-7.

Yilmaz B, Ozcelik TB, Wee AG. Effect of repeated firings on the color of opaque porcelain applied on different dental alloys. J Prosthet Dent. 2009;101(6):395-404.

Yilmaz C, Korkmaz T, Demirkoprulu H, Ergun G, Ozkan Y. Color stability of glazed and polished dental porcelains. J Prosthodont. 2008;17(1):20-4.

Yilmaz K, Ozkan P. The methods for the generation of smoothness in dental ceramics. Compend Contin Educ Dent. 2010;31(1):30-2, 34, 36-8, 42, 44.

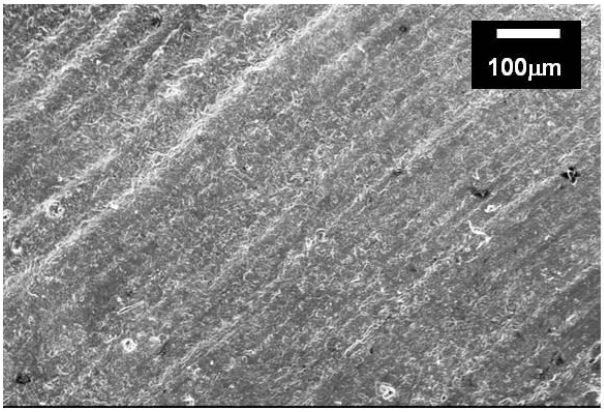
Yilmaz K, Ozkan P. Profilometer evaluation of the effect of various polishing methods on the surface roughness in dental ceramics of different structures subjected to repeated firings. Quintessence Int. 2010;41(7):e125-31.

Yuzugullu B, Celik C, Erkut S, Ozcelik TB. The effects of extraoral porcelain polishing sequences on surface roughness and color of feldspathic porcelain. Int J Prosthodont. 2009;22(5):472-5.

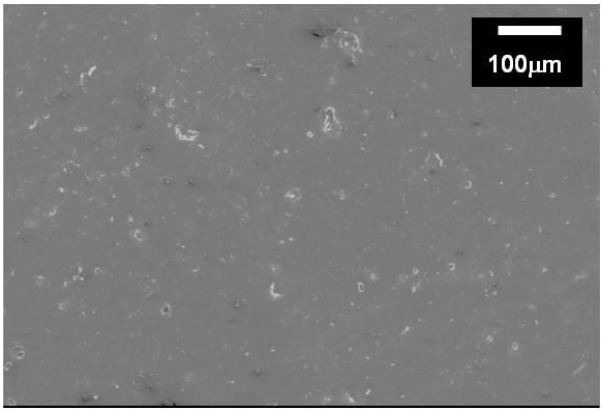
Zalkind M, Lauer S, Stern N. Porcelain surface texture after reduction and natural glazing. J Prosthet Dent. 1986;55(1):30-3.

Zhang Y, Griggs JA, Benham AW. Influence of powder/liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelains. J Prosthet Dent. 2004;91(2):128-35.

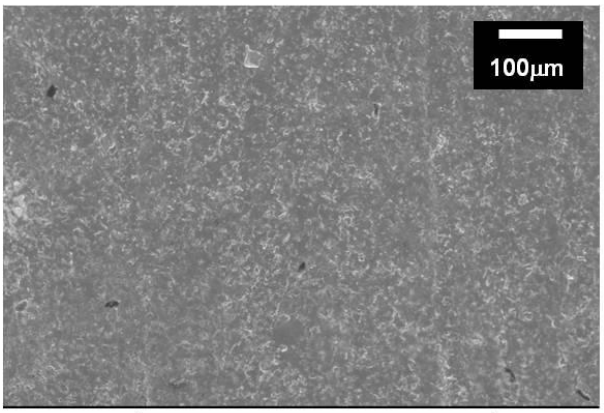
APÊNDICE A – Imagens de MEV das demais porcelanas



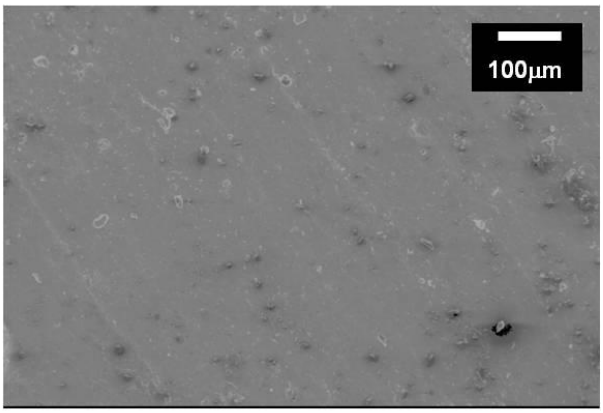
VM7 – C (400x)



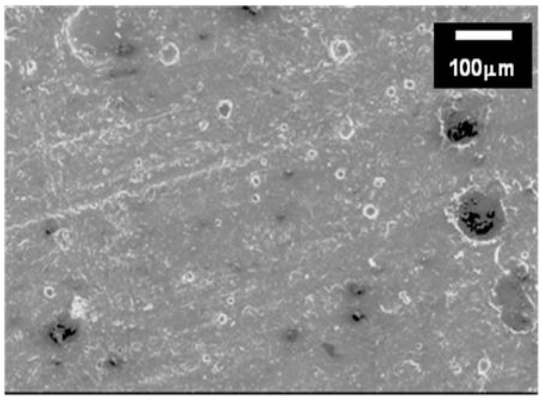
VM7 – G (400x)



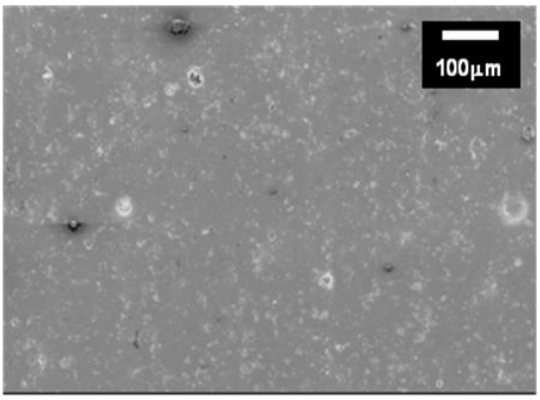
VM7 – L45/3 (400x)



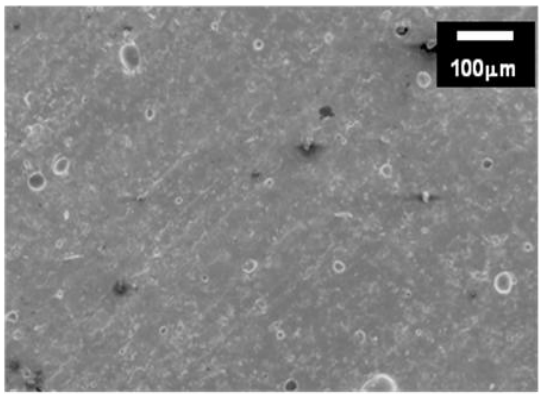
VM7 – L50/5 (400x)



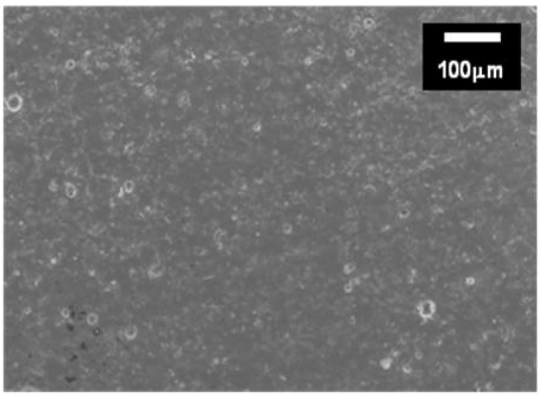
VM9 – Controle 400x



VM9 – Auto-glaze 400x



VM9 – L45/3 400x



VM9 – L50/5 400x

APÊNDICE B – Tabelas de médias

Médias de microdureza (GPa) e tenacidade à fratura (KIc).

Grupos	VM7		VM9		VM13	
	μH (GPa)	KIc	μH (GPa)	KIc	μH (GPa)	KIc
C	5,3 (0,3)	1,0 (0,1)	5,3 (0,3)	1,0 (0,1)	5,4 (0,4)	1,1 (0,1)
G	5,4 (0,3)	0,9 (0,1)	5,6 (0,1)	0,9 (0,1)	5,7 (0,2)	1,1 (0,1)
L40/3	5,9 (0,4)	0,9 (0,3)	5,7 (0,4)	0,8 (0,1)	5,9 (0,3)	1,0 (0,1)
L40/4	5,4 (0,3)	0,8 (0,0)	6,1 (0,3)	0,8 (0,0)	5,9 (0,3)	1,0 (0,1)
L40/5	6,0 (0,4)	0,8 (0,1)	6,0 (0,4)	0,8 (0,1)	5,4 (0,5)	1,0 (0,1)
L45/3	6,1 (0,5)	0,8 (0,1)	6,6 (0,4)	0,8 (0,1)	5,4 (0,8)	1,0 (0,1)
L45/4	6,1 (0,4)	0,8 (0,1)	6,0 (0,7)	0,8 (0,1)	5,5 (0,8)	0,9 (0,1)
L45/5	6,5 (0,3)	0,8 (0,2)	5,8 (0,3)	0,8 (0,1)	5,2 (0,6)	1,0 (0,1)
L50/3	5,2 (0,5)	0,9 (0,1)	6,4 (0,6)	0,7 (0,0)	5,6 (0,7)	1,0 (0,2)
L50/4	5,9 (0,6)	0,8 (0,1)	5,8 (0,3)	1,1 (0,1)	5,1 (0,5)	1,0 (0,1)
L50/5	5,4 (0,4)	1,0 (0,2)	6,1 (0,4)	0,9 (0,2)	5,8 (0,4)	1,1(0,1)

Médias de diferença de cor (ΔE) em relação ao grupo controle.

Grupo	VM7	VM9	VM13
G	1,58	0,47	1,01
L 40/3	1,00	1,58	0,26
L 40/4	0,82	1,61	1,24
L 40/5	0,96	1,77	0,48
L 45/3	0,97	0,61	0,30
L 45/4	1,26	1,9	0,09
L 45/5	1,15	1,14	1,97
L 50/3	2,40	1,00	0,17
L 50/4	0,87	1,21	0,47
L 50/5	0,88	1,03	0,64

Médias de diferença de cor (ΔE) em relação ao grupo G.

Grupo	VM7	VM9	VM13
L 40/3	2,35	1,17	0,77
L 40/4	1,18	1,57	0,77
L 40/5	2,00	1,67	1,41
L 45/3	2,16	0,50	1,20
L 45/4	1,04	1,48	1,05
L 45/5	1,27	0,83	2,66
L 50/3	3,52	0,61	0,93
L 50/4	2,09	0,75	0,55
L 50/5	2,06	0,67	1,65

Médias e desvios-padrão da capacidade de mascaramento (ΔE fundo preto/fundo branco).

Grupo	VM7	VM9	Vm13
C	3,8 (1,3)	8,6(2,6)	6,2(2,3)
G	9,9 (2,0)	7,4(3,3)	11,6(3,2)
L40/3	5,9 (1,8)	6,2(2,1)	5,1(2,4)
L40/4	4,7(1,1)	5,2(1,4)	3,3(1,0)
L40/5	5,5(2,1)	3,3(1,1)	3,8(1,5)
L45/3	5,6(1,7)	5,1(2,4)	4,1(2,2)
L45/4	3,9(1,2)	7,6(3,1)	3,5(1,3)
L45/5	6,9(2,4)	4,5(2,1)	10,2(3,8)
L50/3	5,4(2,0)	6,5(2,7)	6,2(2,7)
L50/4	7,9(3,2)	10,3(3,9)	7,2(2,8)
L50/5	6,8(2,1)	5,9(2,0)	4,2(1,7)

Médias e desvios-padrão da razão de contraste (razão da reflectância em fundo preto sobre fundo branco).

Grupo	VM7	VM9	VM13
C	0,91(0,03)	0,73(0,02)	0,82(0,02)
G	0,80(0,03)	0,82(0,02)	0,69(0,02)
L40/3	0,86(0,02)	0,87(0,02)	0,88(0,02)
L40/4	0,90(0,03)	0,9(0,02)	0,96(0,02)
L40/5	0,92(0,01)	0,98(0,02)	0,93(0,02)
L45/3	0,88(0,03)	0,85(0,02)	0,89(0,02)
L45/4	0,90(0,03)	0,78(0,03)	0,92(0,02)
L45/5	0,77(0,03)	0,88(0,03)	0,92(0,02)
L50/3	0,87(0,02)	0,85(0,02)	0,80(0,03)
L50/4	0,82(0,02)	0,8(0,02)	0,91(0,02)
L50/5	0,84(0,03)	0,86(0,03)	0,90(0,03)

Médias e desvios para a porosidade (fração de poros, área média e diâmetro Feret) das porcelanas estudadas.

	VM7			VM9			VM13		
Grupos	Fração de poros (%)	Área Média (μm²)	Diam. Feret (μ)	Fração de poros (%)	Área Média (μm²)	Diam. Feret (μ)	Fração de poros (%)	Área Média (μm²)	Diam. Feret (μ)
C	1,1(0,3)	18,1(6,7)	6,3(1,4)	1,7(0,9)	67,3(42,7)	12,4(3,6)	1,2(0,4)	13,1(6,5)	5,3(0,6)
G	1,5(0,7)	23,3(9,7)	6,3(2,1)	3,6(1,4)	42,5(17,0)	7,3(1,1)	1,4(0,4)	20,5(4,8)	6,3(1,0)
L45/3	4,5(1,7)	19,6(7,0)	4,6(0,7)	3,7(1,9)	23,0(12,0)	4,8(0,6)	4,4(1,9)	46,7(30,1)	6,3(1,9)
L45/4	6,1(3,3)	62,3(43,0)	6,5(1,9)	4,4(1,2)	39,0(12,0)	7,8(2,6)	7,1(2,4)	14,4(6,5)	3,8(0,4)
L45/5	5,2(2,2)	68,5(31,8)	8,0(2,6)	5,4(1,4)	34,0(10,2)	7,8(1,1)	10,4(2,4)	17,4(7,8)	4,3(0,8)
L50/3	6,8(3,0)	93,5(49,3)	9,4(2,0)	3,9(2,0)	27,3(12,4)	5,7(1,6)	11,6(3,0)	23,3(9,9)	4,1(0,5)
L50/4	5,8(2,8)	67,0(41,7)	9,0(2,7)	4,4(2,4)	57,6(21,9)	7,1(1,3)	12,5(3,6)	65,0(33,9)	7,1(1,3)
L50/5	16,5(3,1)	55,7(21,6)	7,8(0,8)	2,4(1,4)	59,6(24,2)	8,5(2,0)	8,0(4,3)	34,0(24,9)	5,3(1,2)