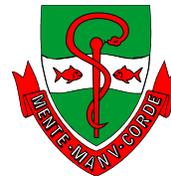




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



MANOEL GOMES TROIA JUNIOR

***EFEITO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE SOBRE
A RESISTÊNCIA DE UNIÃO ENTRE O TITÂNIO
COMERCIALMENTE PURO E UMA CERÂMICA DE
BAIXA FUSÃO.***

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Clínica Odontológica, área de concentração em Prótese Dental.

PIRACICABA

2004



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



MANOEL GOMES TROIA JUNIOR

***EFEITO DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE SOBRE
A RESISTÊNCIA DE UNIÃO ENTRE O TITÂNIO
COMERCIALMENTE PURO E UMA CERÂMICA DE
BAIXA FUSÃO.***

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutor em Clínica Odontológica, área concentração em Prótese Dental.

ORIENTADOR: PROF. DR. GUILHERME ELIAS PESSANHA HENRIQUES

Banca examinadora:

Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti.

Prof. Dr. Marcelo Ferraz Mesquita.

Prof. Dra. Roberta Tarkany Basting.

Prof. Dr. Ricardo Faria Ribeiro.

Prof. Dr. Guilherme Elias Pessanha Henriques.

PIRACICABA

2004

Ficha Catalográfica

T745e Troia Junior, Manoel Gomes.
Efeito de tratamentos de superfície sobre a resistência de união entre o titânio comercialmente puro e uma cerâmica de baixa fusão. / Manoel Gomes Troia Junior. -- Piracicaba, SP : [s.n.], 2004. xv, 120p. : il.

Orientador : Prof. Dr. Guilherme Elias Pessanha Henriques.
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Fundição. 2. Metais. 3. Porcelana. 4. Odontologia. I. Henriques, Guilherme Elias Pessanha. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Marilene Girello CRB/8–6159, da Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Piracicaba - UNICAMP.

Dedico este trabalho

À minha filha Isabela e esposa Lucimari, alicerces da vida e merecedoras dos meus maiores esforços;

Aos meus pais Manoel e Samira, que com ilimitada dedicação e amor, tudo fizeram em benefício da minha educação;

À Silmara e Beatriz, pela ajuda, amizade, preocupação e cuidados sinceros em relação à minha família e ao meu trabalho.

Às minhas irmãs Érica e Jussara, amigas que sempre me ajudaram;

Ao meu Tio Edson e minha Tia Hermínia, incentivadores do meu progresso;

Às minhas sobrinhas Samira e Marina, com sua energia e alegria, fazendo-me esquecer os problemas e iluminando minha vida.

Meus especiais agradecimentos

A Deus, por me sustentar nos momentos difíceis; meu melhor amigo.

Ao Orientador, Prof. Dr. Guilherme Elias Pessanha Henriques, meu mais profundo reconhecimento pela confiança, paciência e estímulo contínuo; mas, principalmente, pela pessoa sensata, humana e justa com quem aprendi durante estes anos.

Agradeço ainda

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba - Unicamp - nas pessoas do Prof. Dr. Tales Rocha de Matos Filho (Diretor) e Prof. Dr. Mário Fernando de Góes (Diretor Associado).

Ao Prof. Dr. Lourenço Correr Sobrinho, Coordenador da Pós-Graduação, bem como à Prof. Dra. Brenda Paula de Figueiredo Gomes Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Clínica Odontológica.

À Prof. Dra. Altair Antoninha Del Bel Cury, pelo uso do laboratório de Prótese Parcial Removível e, principalmente, pela ajuda e confiança depositada em minha pessoa;

Ao SENAI - Piracicaba, na pessoa dos Professores Andriotta, Rosa e Marinho, bem como do seu Presidente, Sr. Orlando Cristofolletti, pela ajuda na retificação das tiras metálicas;

À Prof. Dra. Tatiana Lopes, do Laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), pela elaboração das soluções químicas utilizadas neste estudo;

Ao técnico Marcos Blanco Cangiani, do Laboratório de Materiais Dentários, pelo auxílio no ensaio mecânico de flexão;

Ao aluno de pós-graduação em Materiais Dentários, Gilberto Antônio Borges, pelo auxílio na realização da Microscopia Eletrônica de Varredura,

bem como ao Prof. Dr. Elliot Kitajima, do Núcleo de Apoio à Pesquisa da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz" - USP - pela permissão de uso do microscópio.

À técnica Joselena Casati Lodi, do laboratório de Prótese Parcial Removível, pelo auxílio na condução do trabalho;

A todos os colegas docentes, funcionários e alunos da Faculdade de Odontologia de Araras - UNIARARAS.

Aos Professores Marcelo Ferraz Mesquita, Mauro Antônio de Arruda Nóbilo e Luiz André Freire Pimenta, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba- UNICAMP - bem como os Professores Sérgio Russi, José Geraldo Lombardo (*in memoriam*), José Cláudio Martins Segalla, e Francisco de Assis Mollo Junior, da Faculdade de Odontologia de Araraquara - UNESP- pela minha formação profissional;

A todos os meus colegas de pós-graduação, no alegre convívio daqueles que ainda permanecem, e nas saudades daqueles que já concluíram o curso.

SUMÁRIO

<i>Capítulo</i>	<i>Página</i>
LISTA DE ABREVIATURAS	01
RESUMO	03
ABSTRACT	05
1. INTRODUÇÃO	07
2. REVISÃO DA LITERATURA	15
3. METODOLOGIA	43
4. RESULTADOS	63
4.1. ENSAIO DE FLEXÃO E TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE	63
4.2. ANÁLISE DA REGIÃO FRATURADA EM MEV	66
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	77
6. CONCLUSÃO	87
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
APÊNDICE	95

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
Al ₂ O ₃ .	Óxido de alumínio
Ag	Prata
Al	Alumínio
BHN	<i>Brinell Hardness Number</i> (Número de Dureza Brinell)
C	Carbono
Cl	Cloro
CuSO ₄	Sulfato de cobre
EDS	Espectrometria por dispersão de energia
Fe	Ferro
g	Gramas
H	Hidrogênio
H ₂ O	Água
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
kg	Quilograma
kgf	Quilograma-força
kgf/cm ²	Quilograma-força por centímetro quadrado
LFC	<i>Low Fusing Ceramics</i> (Cerâmicas de Baixa Fusão)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
µm	Micrometro
Min	Minuto

Abreviatura	Significado
ml	Mililitro
MPa	Megapascal
N	Nitrogênio
N/mm ²	Newtons por milímetro quadrado
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni-Cr	Liga de níquel-cromo
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
°C	Graus Celsius
Pd	Paládio
Pd-Ag	Liga de paládio-prata
%	Porcentagem
s	Segundos
Si ₃ N ₄	Nitrito de silício
Sn	Estanho
Ti	Titânio
Ti c.p.	Titânio comercialmente puro
Ti-6Al-4V	Liga de titânio-alumínio e vanádio
TiO	Óxido de titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
TiO ₃	Trióxido de titânio
V	Vanádio
VHN	<i>Vickers Hardness Number</i> (Número de Dureza Vickers)
Zn	Zinco

RESUMO

Embora tenha propriedades satisfatórias, o titânio apresenta problemas quanto a resistência de união em combinações com cerâmicas de baixa fusão. Na tentativa de sanar este problema, o uso de banhos cáusticos e / ou ácidos têm sido sugeridos, previamente à aplicação da cerâmica, sendo o propósito deste estudo avaliar a influência dos mesmos na resistência de união entre o metal e cerâmica. Para tanto, 80 tiras de Ti c.p. foram confeccionadas, nas dimensões de 25x3x0,5mm, sendo divididas em 8 grupos com 10 repetições cada, submetidos a imersão nos seguintes tratamentos: grupo *HF*: HF 10%; grupo *HF+NaOH*: NaOH 50% - CuSO₄.5H₂O 10% seguido por *HF* 10%; grupo *HCl*: HCl 35%; grupo *HCl+NaOH*: NaOH 50% - CuSO₄.5H₂O 10% seguido por HCl 35%; grupo *HNO₃*: HNO₃ 35% - HF 5%; grupo *HNO₃+NaOH*: NaOH 50% - CuSO₄.5H₂O 10% seguido por HNO₃ 35% - HF 5%; grupo *fabricante*: tratado de acordo com as instruções do fabricante; grupo *fabricante+NaOH*: tratado de acordo com as instruções do fabricante seguido por imersão em NaOH 50% - CuSO₄.5H₂O 10%. Posteriormente, cerâmica de baixa fusão (Vita Titankeramik) foi aplicada no centro de uma das faces das tiras de Ti c.p., nas dimensões de 8x3x1mm, sendo todos os grupos submetidos a ensaio de flexão de três pontos. Os valores de resistência

de união foram submetidos à análise das médias e comparação de variáveis significativas pelo teste de Análise de Variância (Anova) e Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Amostras representativas foram submetidas a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para caracterizar o tipo e a morfologia das fraturas. No tocante à resistência de união, todos os grupos tratados previamente com solução de NaOH 50% - CuSO₄.5H₂O 10% obtiveram valores estatisticamente superiores aos tratados somente com ácidos. Não ocorreram diferenças estatisticamente significativas entre os grupos HF (21,24MPa) e HCl (23,40MPa); fabricante (25,20MPa) e HNO₃ (26,61MPa); HF+NaOH (29,90MPa) e HCl+NaOH (30,82MPa); HNO₃+NaOH (34,80MPa) e fabricante+NaOH (32,18MPa), os dois últimos apresentando os melhores valores de resistência de união. A análise da MEV indicou fraturas predominantemente coesivas para os grupos HNO₃+NaOH e fabricante+NaOH, sendo que para todos os outros grupos, fraturas predominantemente adesivas foram observadas.

ABSTRACT

Despite its satisfactory properties, titanium has problems related to bond strength to low fusion porcelain. In attempt to solve this problem, caustic and /or acid baths have been suggested, previously to porcelain's application. Thus, the purpose of this study is to evaluate the influence of such baths on bond strength between metal and porcelain. Therefore, 80 Ti c.p. samples of 25 x 3 x 0.5mm were divided into 8 groups of 10 samples each, and immersed in the following solutions (treatments): group HF: HF 10 %; group HF + NaOH: NaOH 50 % - CuSO₄.5H₂O 10 % followed by HF 10 %; group HCl: HCl 35 %; group HCl + NaOH: NaOH 50 % - CuSO₄.5H₂O 10 % followed by HCl 35 %; group HNO₃: HNO₃ 35 % - HF 5%; group HNO₃ + NaOH: NaOH 50 % - CuSO₄.5H₂O 10% followed by HNO₃ 35 % - HF 5 %; standard group: treated according to manufacturer's instructions; standard group+NaOH: treated according to manufacturer instruction followed by immersion in NaOH 50 % - CuSO₄.5H₂O 10%. Then, low fusion porcelain (Vita Titankeramik) measuring 8 x 3 x 1 mm was applied in the center of one of the sides of each Ti c.p. sample. All groups were submitted to three point flexure test. Bond strength values were submitted to media analysis and significative variance comparison by analysis of variance (ANOVA) and Tukey test at 5 % of

probability. Significant samples were submitted to scanning electron microscopy (SEM), to characterize the type and morphology of the fractures. As far as bond strength, all groups treated with NaOH 50 % - CuSO₄.5H₂O 10% solution showed statistically superior values when compared to groups treated exclusively with acid solution. There were no statistically significant differences between HF (21.24 MPa) and HCl (23.40 MPa) groups; standard (25.20 MPa) and HNO₃ (26.61 MPa); HF + NaOH (29.90 MPa) and HCl + NaOH (30.82 MPa). SEM analysis indicated mainly cohesive fractures in HNO₃ + NaOH and standard+NaOH groups, while mainly adhesive fractures were found in other groups.

1- INTRODUÇÃO

Das capacidades humanas, a observação e o raciocínio figuram como elementos vitais para a evolução, tendo acompanhado o homem desde tempos imemoriais. Foi através destas capacidades que pudemos manipular, ao nosso redor, toda a sorte de materiais e substâncias, utilizando-os em benefício próprio. Assim, por nossa ação, o barro transformou-se em tijolos, a semente em plantações e as ervas em medicamentos, na tentativa de minorar nossas mazelas.

Neste contexto e no âmbito da Odontologia, diversas substâncias e materiais foram utilizados, na tentativa de promover a cura das doenças da boca, bem como substituir os elementos dentais perdidos. Na antiguidade, os metais, notadamente os fios e bandas de ouro, foram os materiais de escolha para ancorar dentes artificiais esculpido em marfim, quando da perda dos dentes naturais. Estes procedimentos, naturalmente, não seguiam um protocolo ou padrão cientificamente estabelecido, limitando-se ao artesanato.

Pondo fim ao empirismo no uso dos metais nas próteses odontológicas, Taggart, em 1907, desenvolveu o processo de fundição pelo método da cera perdida, possibilitando assim a confecção de blocos, coroas e pontes em ouro.

Desde então, a procura por novas ligas metálicas tem sido incessante, no intuito de aperfeiçoá-las, visando o melhor desempenho clínico a custo acessível.

A busca por novos metais e ligas também tem sido norteadada, entre outros fatores, pelo grau de biocompatibilidade. A substituição de ligas alternativas contendo cobre, níquel e berílio tem sido sugerida, devido ao comprovado efeito alérgico, determinando assim, o emprego de ligas mais biocompatíveis (Jones *et al.*, 1986), citando-se como exemplo as de titânio.

O titânio foi descoberto e batizado com este nome por Klaproth, um químico alemão, em 1795. É largamente utilizado na indústria aeroespacial, devido a sua alta resistência mecânica e baixo peso específico, que possibilita a construção de estruturas leves e altamente resistentes (Gegel & Hoch, 1973).

A biocompatibilidade do titânio, bem como sua alta resistência à corrosão, deve-se a formação de uma camada passivadora à base de óxido de titânio, que praticamente inibe o ataque eletroquímico, permitindo o íntimo contato de biomoléculas. Por motivos como esses, o titânio tornou-se o material de preferência na confecção de implantes (Lautenschlager & Monagan, 1993).

O titânio, também denominado titânio comercialmente puro (Ti c.p.), é

composto de 99,5% de Ti. O 0,5% restante é composto por elementos intersticiais (C,O,N), cuja proporção afeta diretamente as propriedades do metal, e que divide o Ti c.p. em quatro graus. No grau 1, o material deverá conter no máximo 0,18% de oxigênio e 0,2% de ferro, apresentando uma dureza de 120 BHN e maior ductilidade, com falha de alongamento de 37%. No grau 2, apresenta no máximo 0,25% de oxigênio, 0,3% de ferro, com 160 BHN de dureza e 28% de falha de alongamento. No grau 3, contém no máximo 0,35% de oxigênio e 0,3% de ferro, apresentando dureza de 200 BHN e 25% de falha de alongamento. No grau 4, apresenta no máximo 0,4% de oxigênio e 0,5% de ferro, com 250 BHN de dureza e 23% de falha de alongamento, sendo o titânio mais duro e menos dúctil (Brown, 1997).

O Ti c.p. passa por uma transformação cristalina a 883°C. De uma estrutura hexagonal compacta (fase alfa), transforma-se noutra cúbica de corpo centrado (fase beta), permanecendo assim até a sua fusão, a 1672°C. Esta mudança influencia diretamente suas propriedades (Bergman *et al.*, 1990; Kershbaum, 1996).

O Ti c.p. e suas ligas requerem procedimentos especiais de fundição, tempo de resfriamento, revestimentos e equipamentos para prevenir contaminações. Em altas temperaturas, reage com elementos gasosos tais como o nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, devendo ser manipulado em

ambiente controlado, sob pena da formação de uma camada espessa de óxidos, que tende a reduzir a resistência e a ductilidade da estrutura obtida. Além disso, devido ao baixo peso específico, a injeção do metal líquido no molde de revestimento requer cuidados no processo de fundição, como a utilização de câmara de vácuo, o que torna a técnica de centrifugação convencional inadequada para estas ligas (Ida *et al.*, 1980; Craig, 1997). Revestimentos à base de óxido de magnésio também são utilizados, de forma a evitar a reação do titânio fundido com as paredes do molde (Ida *et al.*, 1982).

Devido às diversas características favoráveis, o titânio e as ligas derivadas passaram a ser utilizadas na confecção de artefatos protéticos. As exigências estéticas, bem como a procura por novos sistemas metalocerâmicos, estimularam as pesquisas sobre o comportamento das combinações entre o titânio e as cerâmicas, quando utilizadas em coroas e próteses parciais fixas. Neste contexto, um dos primeiros estudos foi publicado por Silver *et al.*, em 1956, esclarecendo que o envolvimento de materiais que apresentassem os mesmos coeficientes de expansão térmica levaria a obtenção de uma união molecular entre o metal e a cerâmica, devido à ausência de tensões na interface.

O titânio apresenta um baixo coeficiente de expansão térmica, fato que

dificulta a sua união com as cerâmicas. Adicionalmente, as modificações na estrutura cristalina sob altas temperaturas são razões que motivaram o desenvolvimento de cerâmicas específicas (Kershbaum, 1996; Wang & Fenton, 1996). Essas cerâmicas, chamadas LFC (*low-fusing ceramics*), fundem-se a temperaturas menores (cerca de 760°C), e possuem um coeficiente de expansão térmica aproximado ao do titânio. Deste modo, são geradas menores tensões na interface, o que tende a proporcionar maior resistência de união da combinação. Os ciclos de queima a temperaturas mais baixas, por sua vez, tendem a prevenir o excesso de oxidação do metal, diminuindo a ocorrência de falhas de união (Togaya *et al.* , 1983).

As cerâmicas específicas para titânio têm demonstrado menores valores de união quando comparadas a sistemas metalocerâmicos convencionais. (Troia Jr. *et al.*, 2003). Além da reatividade do titânio em temperaturas acima dos 600°C - levando ao espessamento da camada de óxidos durante os ciclos de queima da cerâmica (Kimura *et al.*, 1990) - bem como o baixo coeficiente de expansão térmica do metal (Togaya *et al.*, 1983), dificuldades outras têm sido relatadas. A presença de partículas residuais de Al₂O₃ imbricadas sobre a superfície do substrato metálico oriundas do jateamento prévio à aplicação da cerâmica podem diminuir a área disponível para a união efetiva. Adicionalmente, as partículas de Al₂O₃ têm a tendência de soltar-se do

substrato após as queimas da cerâmica, levando a uma menor resistência de união (Papadopoulos *et al.*, 1999).

Na tentativa de otimizar a união entre o titânio e as cerâmicas, diversos tipos de tratamento de superfície do metal previamente ao recobrimento têm sido propostos, tais como a deposição de cromo (Wang *et al.* 1998), aplicação de plasma de Si_3N_4 (Wang *et al.*, 1999) e a variação no tamanho das partículas de Al_2O_3 para o jateamento (Papadopoulos *et al.* 1999). Com o mesmo intuito, a utilização de banhos cáusticos e/ou ácidos têm demonstrado melhorar a resistência de união dos sistemas metalocerâmicos de titânio (Cai *et al.*, 2001, Oshida & Reyes, 2001).

Embora os tratamentos de superfície do Ti c.p. com banhos ácidos e/ou cáusticos possam melhorar a resistência de união às cerâmicas, o protocolo de realização dos mesmos ainda não se encontra definido. Somado ao fato, o tipo de solução ácida e/ou cáustica empregada é assunto pouco explorado na literatura, justificando com que o propósito deste estudo fosse:

1. Avaliar a influência de tratamentos de superfície sobre substratos em Ti c.p., através de banhos cáusticos e/ou ácidos, sobre a resistência de união a uma cerâmica específica para titânio (Vita Titankeramik), mediante ensaio de flexão de três pontos;

2. Comparar os resultados obtidos com aqueles apresentados por amostras tratadas de acordo com as instruções do fabricante;

3. Correlacionar os resultados do ensaio mecânico com observações de amostras fraturadas sob microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 - REVISÃO DA LITERATURA

Taggart, em 1907 descreveu a fundição pelo método da cera perdida. Através deste processo, um padrão de cera era confeccionado de forma a substituir as estruturas dentárias perdidas. Este padrão era posteriormente incluído em revestimento e submetido a aplicação de calor, para a eliminação da cera. Finalmente, a liga fundida era injetada no molde de revestimento por centrifugação. Após o acabamento, obtinha-se uma réplica em metal que, à semelhança do padrão de cera, substituía as estruturas dentárias perdidas. Deste método originaram-se as bases para as fundições odontológicas modernas.

Silver *et al.*, em 1956, esclareceram que o envolvimento de materiais que apresentassem os mesmos coeficientes de expansão térmica levaria a obtenção de uma união molecular entre o metal e a cerâmica, isto porque a região da interface metal/cerâmica estaria livre de tensões.

Segundo Gegel & Hoch, em 1973, o titânio foi descoberto por Klapproth, um químico alemão, em 1795. No entanto, foi Wilhelm Kroll que desenvolveu o processo metalúrgico para a produção comercial do Titânio puro metálico. Primeiramente, o dióxido de titânio era aquecido a uma

temperatura de 500°C, em presença de gás clorídrico, obtendo como resultado o tetracloreto de titânio mais cloro, cloridrato de ferro e outras impurezas. O cobre era adicionado a esta mistura, obtendo somente o tetracloreto de titânio. Após, o tetracloreto de titânio era adicionado ao magnésio, a uma temperatura de 850°C, obtendo-se o cloreto de magnésio e o titânio metálico. O método idealizado por Kroll permitiu a produção em grande escala do Ti c.p., com a finalidade principal de construir estruturas mais leves e resistentes para a indústria aeroespacial.

Em 1977, a complexidade das uniões metalocerâmicas levaram Caputo *et al.* a proporem um teste de resistência transversal (flexão). Para tanto, os autores utilizaram uma lâmina metálica recoberta de cerâmica apenas em sua porção central, realizando o teste com a lâmina voltada para baixo. As extremidades desta lâmina eram apoiadas sobre um dispositivo de sustentação, ao passo que um carregamento axial incidia na parte central superior, empurrando a mesma para baixo até que fosse observada a falha de união. Assim, criava-se um ensaio mecânico onde tensões complexas eram induzidas à interface metal/cerâmica, gerando uma melhor análise do comportamento da mesma quando submetida a esforços.

Em 1977, Riley afirmou que apesar da ciência dos materiais poder

indicar uma liga ideal, aquela não podia dizer objetivamente ao clínico quais deveriam ser utilizadas nas restaurações metalocerâmicas. Isto devia-se ao fato das tensões funcionais e parafuncionais, encontradas na boca, não poderem ser analisadas previamente. O autor destacou o problema ocasionado pela inexistência de um método universalmente aceito para a avaliação da resistência de união, lembrando que os valores conflitantes relatados pelas pesquisas eram obtidos com o uso de métodos e condições diferentes.

Em 1980, Ida *et al.* descreveram as dificuldades no uso do titânio com finalidade protética. Em altas temperaturas, o titânio apresentava uma alta reatividade, combinando-se com elementos gasosos presentes ao seu redor durante o ato da fundição, o que tornava impossível a sua fundição pelos métodos tradicionais. Outro problema enfrentado era o baixo peso específico da massa fundida, que inabilitava a injeção da mesma no molde de revestimento pela técnica de centrifugação convencional. Desta forma, os autores desenvolveram uma máquina de fundição denominada "Castmatic", que apresentava duas câmaras: uma superior, onde se realizava a fundição do titânio através de um sistema de arco-voltaico, e uma inferior, onde era posicionado o molde de revestimento, sendo que as mesmas comunicavam-se através de uma abertura. No momento da fundição, a câmara superior era preenchida com um gás inerte (argônio) para que se prevenisse a

contaminação da liga, ao passo que na câmara inferior criava-se vácuo, com o intuito de sugar a massa fundida para o interior do molde de revestimento.

De acordo com Adell *et al.*, em 1981, o titânio era reconhecido como material biocompatível desde a década de 40, em estudos realizados com ossos de animais para verificar a reação desencadeada por diversos tipos de implantes metálicos. O grande sucesso dos implantes osseointegrados confeccionados em titânio se confirmou com estudos de longo prazo de acompanhamento, iniciados a partir de meados da década de 60. Devido a sua grande biocompatibilidade, este metal tornou-se uma opção na substituição de ligas a base de berílio e níquel, e propiciou o desenvolvimento de técnicas de fundição para a obtenção de artefatos protéticos como forma de se evitar interações eletroquímicas entre metais diferentes presentes na cavidade oral.

Ida *et al.*, em 1982, descreveram que o titânio, durante a sua injeção no molde de revestimento, também reagia com a superfície do mesmo, criando uma grossa camada de oxidação denominada "alfa-case". Com o intuito de diminuir a formação desta camada, os autores desenvolveram um novo revestimento para o uso com titânio puro e suas ligas, à base de óxido de magnésio, tornando possível as aplicações clínicas do metal para a confecção de próteses fixas e removíveis.

Em 1983, Kasemo relatou que a maioria dos metais forma uma camada de óxidos quando expostos à atmosfera. O titânio puro, teoricamente, podia formar vários óxidos, como por exemplo o TiO, TiO₂ e TiO₃. Dentre eles, o TiO₂ era o mais estável e mais comumente formado. Estes óxidos formavam-se espontaneamente em contato com o ar, sendo que em um milésimo de segundo, podia-se encontrar uma camada de cerca de 10 ângstrons de espessura. Esta camada de óxidos, denominada de *camada passivadora*, é que conferiria ao titânio uma grande biocompatibilidade e uma ótima resistência à corrosão.

Em 1983, Togaya *et al.* investigaram a compatibilidade das cerâmicas ao Ti c.p. e relataram que o baixo coeficiente de expansão térmica por ele apresentado ($9,41 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), tornava-o incompatível com as cerâmicas convencionais, já que as mesmas apresentavam a propriedade notadamente maior. Tal fato acarretava uma severa diminuição da resistência de união devido ao acúmulo de tensões na interface. Desta forma, uma adequada resistência de união poderia ser obtida pela redução do coeficiente de expansão térmica da cerâmica, fazendo com que o mesmo se aproximasse do coeficiente do titânio. O uso de um ciclo de queima de baixas temperaturas (800°C) também mostrou prevenir o excesso de oxidação do substrato metálico em Ti c.p., fato altamente favorável para a promoção de uma

adequada resistência de união. Finalmente, a alta temperatura de fusão do titânio limitava a deformação do *coping* durante a queima da cerâmica.

Em 1986, Jones *et al.* relataram que a procura por novos metais e ligas deveria ser norteadas, entre outros fatores, pelo grau de biocompatibilidade. Desta maneira, a substituição de ligas alternativas contendo cobre, níquel e berílio foi sugerida, devido ao possível efeito alérgico proporcionado pelas mesmas. A liberação de íons metálicos em meio aquoso, potencializaria este efeito alérgico, em virtude da facilidade de difusão no meio oral. Assim, o uso de ligas metálicas na Odontologia deveria obedecer ao critério da biocompatibilidade, sugerido-se dentre outras ligas, as de titânio.

Em 1986, Menis *et al.* realizaram uma tentativa de promover a união de uma cerâmica de baixa fusão ao titânio puro fundido. Para tanto, utilizaram três tipos de cerâmica experimentais, a uma temperatura de 800°C . Apesar da resistência de união ser comparável com a apresentada pelo grupo controle (Ni-Cr e cerâmica convencional), a separação da cerâmica do substrato de titânio puro ocorreu na interface óxido-metal.

Donachie, em 1988, relatou que o titânio é um metal único, no que concerne à metalurgia e processamento do mesmo. Apresentando uma camada de oxidação extremamente aderida ao corpo do metal, os procedimentos mais

frequentes para a remoção da mesma consistiriam no uso de jateamento com óxido de alumínio, como fase inicial do preparo da superfície do metal. No entanto, tratamentos superficiais mediante o uso de soluções ácidas, após o jateamento, seriam indicados. As soluções aquosas de HNO_3 (na proporção de 15% a 40%) combinadas ao HF (na proporção de 1% a 5%) mostraram ser as mais efetivas para a finalização do tratamento superficial do Ti c.p., demonstrando grande habilidade na remoção do excesso da camada de oxidação. Soluções cáusticas, tais como as de NaOH (na proporção de 40% a 50%) combinadas ao CuSO_4 (na proporção de 10%), teriam como habilidade a remoção do Al_2O_3 residual imbricado na superfície do Ti c.p., mas atuariam precariamente sobre a camada de oxidação.

Em 1990, Adachi *et al.* estudaram a aderência da camada de óxidos do Ti c.p. e da liga de Ti-6Al-4V, e revelaram que a espessura desta camada em corpos-de-prova aquecidos a 750°C era de 32nm e 11nm respectivamente. Os óxidos formados nos corpos-de-prova aquecidos a 1000°C apresentaram uma espessura de cerca de $1\mu\text{m}$. Os corpos-de-prova de Ti c.p. e liga de Ti-6Al-4V foram então submetidos ao teste de flexão de três pontos, até que houvesse a completa ruptura da união cerâmica/substrato metálico. Os autores concluíram que o titânio e a liga de Ti-6Al-4V apresentaram uma adequada aderência da camada de óxidos para os corpos-de-prova aquecidos a 750°C , porém reduzida

aderência da cerâmica. As prováveis razões para o fato seriam: (1) o titânio e suas ligas continuavam a oxidar-se durante a queima da cerâmica, fazendo com que a camada original de óxidos tornasse não aderente ao substrato; e, (2) diferença nos coeficientes de expansão térmica entre a cerâmica e o metal, gerando tensões na interface que diminuía a força de união.

Ainda em 1990, Kimura *et al.* relataram que as razões que tornavam a camada de óxidos fracamente aderente ao metal ou à cerâmica, ainda não haviam sido esclarecidas. O titânio e suas ligas eram extremamente sensíveis ao problema, fato comprovado pela grande reatividade apresentada pela camada de óxidos quando submetida a temperaturas acima dos 600°C. Tal fato acarretava oxidação excessiva, reduzindo a aderência das cerâmicas sobre o titânio. Os autores concluíram que o procedimento de queima para oxidação não era recomendado para o titânio e suas ligas, acrescentando que ciclos de queima com temperaturas inferiores aos 800°C, preveniriam o excesso de oxidação e a conseqüente diminuição da resistência da união cerâmica-metal.

Em 1990, Bergman afirmou que o Ti c.p. seria um material sujeito ao fenômeno da alotropia. Isto decorria do fato do Ti c.p. passar por uma transformação em sua estrutura cristalina quando é submetido a temperaturas maiores que 883°C. De uma estrutura hexagonal compacta (fase alfa), ocorria

transformação para uma estrutura cúbica de corpo centrado (fase beta), permanecendo assim até a sua fusão, a 1672°C. Esta mudança influencia diretamente as propriedades do metal.

Em 1993, Wang & Boile relataram que, devido à sua baixa densidade e baixo grau de radiopacidade, o titânio possibilitava a realização de radiografias para a identificação de eventual porosidade no interior de estruturas metálicas. Isto trazia uma vantagem imediata, já que a identificação dos defeitos evitava a perda prematura da peça, quando em função na boca. Além disso, em próteses parciais fixas, a identificação de cáries recorrentes nos dentes pilares era facilmente alcançada em exames radiográficos de rotina, dificultando assim a perda dos elementos de suporte.

Ainda em 1993, Lautenschlager & Monaghan relataram que a biocompatibilidade do titânio, bem como sua alta resistência à corrosão, devia-se à formação de uma camada passivadora à base de óxido de titânio. Esta camada de óxidos, com espessura de alguns ângstrons, seria constantemente repassivada num intervalo de tempo da ordem de nanosegundos. Isto promovia uma grande resistência à corrosão, além de praticamente inibir o ataque eletroquímico, permitindo assim o íntimo contato de biomoléculas. Por motivos como esses, o titânio havia se tornado o material

de preferência na confecção de implantes.

Pang *et al.*, em 1995, compararam a resistência de união entre as combinações de liga de paládio-cobre e cerâmica Vita VMK 68 (controle), titânio fundido e Duceratin e titânio usinado e cerâmica Procera. O estudo dividiu-se em duas partes: a primeira investigou a resistência de união entre as combinações anteriormente citadas, bem como o tipo de falha de adesão ocorrida nas mesmas. Na segunda parte, os autores avaliaram o efeito de múltiplos ciclos de queima da cerâmica na resistência de união das amostras de titânio usinado e cerâmica Procera. Os corpos-de-prova foram confeccionados na forma de tiras metálicas medindo 25x3x0,5mm e na sua porção central, aplicada a cerâmica, nas dimensões de 8x3x1mm. Os três grupos foram submetidos a teste de flexão de três pontos em uma máquina de teste universal e a carga aplicada até a ruptura da união foi anotada e analisada estatisticamente. Dois corpos-de-prova de cada grupo foram completamente separados, e outros dois foram cortados longitudinalmente, sendo analisados em microscópio eletrônico de varredura para determinação do tipo de falha de união. Os resultados da primeira parte demonstraram que a resistência de união do grupo em liga de paládio-cobre e cerâmica Vita VMK 68 foi significativamente maior do que as duas combinações de cerâmica para titânio. As falhas de união foram predominantemente adesivas para os dois grupos de

cerâmica para titânio, e coesivas para o grupo controle. Os resultados da segunda parte do trabalho mostraram que as amostras de Ti c.p. combinados com a cerâmica Procera, após serem submetidas 4, 5, 6, 7 ou 8 ciclos de queima da cerâmica e serem posteriormente levadas a teste de flexão de 3 pontos, não mostraram diferenças estatisticamente significativas na resistência de união.

Em 1996, Wang & Fenton relataram a existência de três tipos de ligas de metais básicos contendo titânio, sendo as ligas de fase alfa, de fase alfa-beta e de fase beta, de acordo com a predominância destas na microestrutura da liga a temperatura ambiente. Quando aquecido, o titânio puro sofria uma transição de fase a 882°C, de uma estrutura cristalina hexagonal compacta (alfa) para outra de corpo cúbico centrado (beta). Alguns elementos metálicos eram adicionados ao titânio para estabilizar uma ou outra destas fases. O alumínio, por exemplo, era um típico alfa-estabilizador, e que elevava a temperatura necessária para a transformação da fase alfa para a fase beta. O vanádio e o molibdênio, por outro lado, eram elementos beta-estabilizadores. Assim, a liga titânio-alumínio-vanádio (Ti-6Al-4V) seria talvez a mais utilizada, por possuir melhores propriedades físicas e mecânicas em relação ao titânio comercialmente puro (Ti c.p.), pois apresenta maior resistência à flexão, maior dureza (350 VHN contra 160 VHN) e coeficiente de expansão

térmica ligeiramente maior.

Probster *et al.*, em 1996, realizaram um estudo para comparar a resistência de união de três marcas comerciais de cerâmica de baixa fusão, combinadas com o Ti c.p. (Vita Titanium Ceramics; Ti Bond e Duceratin), tendo como grupo controle o sistema metalocerâmico Ni-Cr (Viron 88) / cerâmica Vita VMK 68. Cada um dos quatro grupos possuía 18 amostras, na forma de tiras metálicas (com dimensões de 25x3x0,5mm) sobre as quais foi aplicada cerâmica, abrangendo a parte central das mesmas (nas dimensões de 8x3x1mm). Estas amostras foram submetidas a três condições: seis amostras foram termocicladas com 3000 ciclos de 4°C a 55°C em água, com imersão de 10s em cada banho; outras seis amostras foram submetidas a 90 dias de armazenagem em solução corrosiva padrão com pH=3,2, e as seis amostras restantes, não sofreram armazenagem nem ciclagem térmica. Após estes tratamentos, todas as amostras foram submetidas a teste de flexão de três pontos. Neste teste, os corpos-de-prova foram apoiados pelas extremidades, com a face onde havia sido aplicada a cerâmica voltado para baixo, utilizando-se dois apoios cilíndricos de 6,3mm de diâmetro, e que distavam 20 mm entre si. Um carregamento foi então realizado na parte central do corpo-de-prova, através de um dispositivo cilíndrico de 6,3mm de diâmetro, com uma velocidade de abaixamento de 0,5mm/min, até que ocorresse a ruptura da

união cerâmica/metal. Os resultados mostraram que a resistência de união das cerâmicas de baixa fusão giraram de 38% a 58% da resistência de união do grupo controle (14MPa para Vita Titanium Ceramics, 16MPa para Ti Bond, 21,6MPa para Duceratin e 37MPa para Vita VMK 68), sendo também mais susceptíveis à termociclagem. Os valores dos desvios padrão giraram de 6,1 a 7,3. Os sistemas cerâmicos que não utilizavam agente de união ("bonder") antes da aplicação da cerâmica sobre o metal foram os que apresentaram os piores resultados (Vita Titanium Ceramics e Ti-Bond). O melhor desempenho em relação ao controle foi da cerâmica Duceratin, fato que os autores atribuíram à utilização do "bonder" previamente a aplicação da cerâmica. Este recurso atuaria prevenindo a formação de uma camada excessiva de oxidação durante os ciclos de queima da cerâmica, contribuindo para a melhor resistência da união.

Ainda em 1996, Kershbaum relatou que a queima da cerâmica sobre o titânio requeria cuidados especiais. Ao se revestir de cerâmica as construções de titânio, devia-se ter em mente que o metal passava por uma transformação de fase a 883 °C, alterando as suas propriedades. Além disso, a exposição do titânio a temperaturas que excedessem os 800 °C, levavam à absorção de oxigênio e nitrogênio, proporcionando a formação de uma espessa camada de óxidos em sua superfície. Esta camada, que podia atingir uma espessura de

cerca de 1µm, não se aderiu firmemente a superfície do corpo do metal, e prejudicava substancialmente o grau de união da cerâmica ao titânio. Já as cerâmicas tradicionais, queimadas acima da temperatura crítica para o titânio (como exemplo: Vita VMK 68 - cerca de 960°C), não eram apropriadas para seu revestimento estético. Como solução, afirmou que os fabricantes desenvolveram cerâmicas especiais para titânio que se fundiam a temperaturas mais baixas (cerca de 760°C), denominadas cerâmicas de baixa fusão - originalmente denominadas LFC (*low fusing ceramics*). A estabilidade destes materiais podia ser definida como satisfatória e se assemelhava às cerâmicas dentais convencionais.

Em 1997, Brown relatou que as especificações da A.S.T.M. (American Society of Testing Materials) classificavam o titânio puro em quatro grupos, denominados por grau. No grau 1, o material devia conter no máximo 0,18% de oxigênio e 0,2% de ferro, apresentando uma dureza de 120 BHN e maior ductilidade, com falha de alongamento de 37%. No grau 2, apresentava no máximo 0,25% de oxigênio, 0,3% de ferro, com 160 BHN de dureza e 28% de falha de alongamento. No grau 3, continha no máximo 0,35% de oxigênio e 0,3% de ferro, apresentando dureza de 200 BHN e 25% de falha de alongamento. No grau 4, apresentava no máximo 0,4% de oxigênio e 0,5% de ferro, com 250 BHN de dureza e 23% de falha de alongamento, sendo o

titânio mais duro e menos dúctil.

Craig *et al.*, em 1997, relataram que as altas temperaturas de fusão do titânio e ligas derivadas, requeriam procedimentos especiais de fundição, ciclos de resfriamento, revestimentos e equipamentos para prevenir contaminações. Em altas temperaturas, reagiam com elementos gasosos tais como o nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, devendo ser manipulados em ambiente controlado, sob pena da formação de uma camada espessa de óxidos, que tendia a reduzir a resistência e a ductilidade da estrutura obtida. Além disso, devido ao baixo peso específico, a injeção do metal líquido no molde de revestimento, requeria cuidados no processo de fundição, como a utilização de câmara de vácuo, o que tornava a técnica de centrifugação convencional inadequada para o Ti c.p. e suas ligas.

Em 1998, Anusavice discorreu sobre os ensaios de flexão de três pontos, relatando que os mesmos produziram nas amostras ensaiadas uma mistura de tensões de tração, compressão e cisalhamento simultaneamente. A tensão promovida, equivalente à resistência de união, poderia ser mensurada de acordo com a fórmula:

$$\text{Resistência à flexão} = \frac{3.P.I}{2.b.d^2}$$

onde: P era a carga máxima no ponto de fratura; I , a distância entre os suportes; b , a largura do corpo-de-prova e d , a espessura do corpo-de-prova. Finalizando, o autor relatou que para materiais friáveis como as cerâmicas, o teste de flexão seria preferível a outros, pois o mesmo simulava de modo mais aproximado as distribuições de tensões em próteses dentais, como próteses com elementos múltiplos ou suspensos.

Em 1998, Taira *et al.* verificaram a influência da oxidação da superfície do titânio como método adequado de união durável. Para a realização da pesquisa, os autores utilizaram primer de metacrilato de fosfato (Cesead Opaque Primer), uma resina (MMA-TTB resin) e titânio comercialmente puro. Dois grupos de corpos-de-prova em forma de discos foram fabricados: um por fresagem e outro por fundição, sendo que os fresados foram submetidos a tratamento térmico e três grupos de metal fundido receberam os seguintes tratamentos: 1- fundidos; 2- esmeril para polimento; jateamento com alumina e depois esmeril para polimento. As forças de união foram determinadas por cisalhamento, antes e após a termociclagem. A média da força de adesão do grupo fresado e polido com esmeril foi de 32,5 MPa depois de 5.000 ciclos térmicos, ocorrendo diminuição estatisticamente significativa na força de adesão. Ocorreu diminuição na força de adesão quando o tratamento térmico foi de 400°C, e embora o polimento com esmeril e

jateamento com alumina tenham sido efetivos, ocorreu diminuição mínima na força adesiva com o jateamento com alumina. Assim, os autores concluíram que o excesso na camada de óxidos da superfície pode ser a possível causa da diminuição da durabilidade da união. A união suficiente para o uso clínico foi obtida quando o titânio foi jateado com alumina.

Em 1998, Wang *et al.*, preocupados com as falhas que ocorrem entre as cerâmicas e os substratos de titânio, analisaram as características das fraturas internas e os defeitos de adesividade da interface usando microscopia eletrônica de varredura. Realizaram testes com amostras de Ti c.p. revestidos com cromo e paládio como uma barreira de difusão do oxigênio no titânio e aplicaram camadas de cerâmica Duceratin, com e sem o uso de um agente de união para a cerâmica e compararam os valores obtidos com o grupo controle de Ti c.p. + agente de união + opaco + dentina. A análise em microscopia eletrônica foi correlacionada com o resultado do teste de flexão de 4 pontos. Os resultados demonstraram algumas vantagens quando o titânio recebe uma camada de cromo ou paládio como barreira de difusão do oxigênio porque eles estabilizam os óxidos em temperaturas elevadas. Estes auxílios minimizam a formação de óxidos no substrato de titânio, aumentando a adesividade da cerâmica ao titânio e os resultados foram ainda melhores quando o agente de união foi utilizado.

Em 1999, Yilmaz & Dinçer avaliaram a resistência de união da cerâmica Vita Titankeramik ao Ti c.p., através de teste de flexão de três pontos. Adicionalmente, foi verificada a compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica e a aderência da camada de óxidos ao metal. Como grupo controle, utilizaram uma liga de Ni-Cr juntamente com cerâmica Vita VMK 68. Seis amostras de cada grupo metalocerâmico foram confeccionadas para cada uma três condições de teste. Foram observados como resultados, que no teste de flexão de três pontos, tanto o Ti c.p. como a liga de Ni-Cr exibiram valores acima do nível mínimo aceitável (25 MPa), com médias de 37MPa para o Ti c.p./Titankeramik e 46,6MPa para o Ni-Cr/VMK 68, sendo que os valores dos desvios padrão giraram de 5,4 a 6,9. Quanto à compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica, o sistema Ni-Cr/VMK68 demonstrou melhores valores, sendo que para o Ti c.p./Titankeramik, esta compatibilidade era precária. Com relação a aderência de óxidos ao substrato metálico, as duas ligas exibiram valores aceitáveis (39,1MPa para o Ni-Cr e 32,1MPa para o Ti c.p.). Estes resultados levaram os autores a concluir que a aderência da cerâmica ao Ti c.p. era aceitável, e que a resistência de união do mesmo era comparável ao sistema Ni-Cr / cerâmica Vita VMK 68.

Wang *et al.*, em 1999, propuseram revestir a superfície do titânio com uma camada de silício-nitrogênio usando imersão em solução e método de deposição por alta-voltagem. Cada camada serviu como uma barreira de difusão do oxigênio no titânio durante a queima da cerâmica. As amostras seccionadas na interface Ti-Si₃N₄/cerâmica foram analisadas em microscopia eletrônica e análise de raios-X de energia dispersa. Este experimento demonstrou significativo aumento na resistência de união da cerâmica ao titânio revestido com Si₃N₄. As fraturas ocorreram na camada cerâmica e não na camada intermediária entre a cerâmica e o titânio

Oruç & Kama, em 1999, investigaram a microinfiltração da interface cerâmica / titânio, comparando a mesma com a microinfiltração ocorrida na interface Ni-Cr / cerâmica convencional. A cerâmica foi aplicada em 30 corpos-de-prova de Ti c.p., com formato de disco e em 30 corpos-de-prova de Remanium CS, sendo cada grupo dividido em três subgrupos, cada um contendo 10 amostras, e representando diferentes ciclos de queima (opaco+dentina; opaco+dentina+esmalte; opaco+dentina+esmalte+glaze). Todos os corpos-de-prova foram estocados em água destilada a 37°C por duas semanas e submetidos a 100 termociclos entre 5°C e 55°C em intervalos de 30 segundos. Os corpos-de-prova foram estocados então em fucsina básica a 5% por dois dias, lavados, secos, incluídos em resina autopolimerizável e

seccionados para análise. Os resultados demonstraram que o número de queimas não afetou a microinfiltração e enfatizaram que o grupo cerâmica/titânio obteve valores consideravelmente mais baixos de microinfiltração.

Papadopoulos *et al.*, em 1999, relataram que apesar do advento das cerâmicas de baixa fusão, os mecanismos de união entre as mesmas e o Ti c.p. não haviam sido totalmente esclarecidos. Relataram ainda, que Ti c.p. era um metal de baixa dureza, quando comparado com as ligas de metais básicos mais comuns para uso em metalocerâmica. Desta maneira, uma quantidade maior de partículas de óxido de alumínio, oriundas do jateamento prévio à aplicação da cerâmica, permaneciam imbricadas na superfície do metal, o que diminui a área livre de metal para a união efetiva, prejudicando a resistência de união entre o Ti c.p. e as cerâmicas. Adicionalmente, estas partículas teriam a tendência de soltar-se do substrato metálico, após os ciclos de queima da cerâmica, levando à ocorrência de núcleos de propagação de fraturas na interface metal / cerâmica. Desta maneira, os autores propuseram-se a estudar o efeito do jateamento utilizando partículas de óxido de alumínio de diferentes tamanhos (50 μ m , 110 μ m e 250 μ m), concluindo, mediante o uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS), que os menores valores de contaminação de superfície

ocorreram para o grupo jateado com partículas maiores ($250\mu\text{m}$), apresentando ainda valores superiores de rugosidade superficial, quando comparado aos dois outros grupos. Tais fatos seriam benéficos à resistência de união, obtendo-se um maior imbricamento mecânico entre metal e cerâmica, em detrimento de uma menor contaminação superficial.

Atsu & Berksun, em 2000, analisaram a resistência de união de três cerâmicas: Noritake Ti22, Ti-bond e Vita Titankeramik, queimadas a vácuo ou em atmosfera de argônio, utilizando cinco queimas sobre o titânio comercialmente puro fundido e usinado. Utilizaram para análise o teste de flexão de três pontos de acordo com a norma DIN 13.927 e análise espectrométrica de energia dispersa em microscópio eletrônico de varredura, sendo que os resultados foram comparados com um sistema de Ni-Cr e cerâmica convencional, escolhido como controle. Os resultados demonstraram que o sistema Ni-Cr / cerâmica convencional queimado em atmosfera de argônio obtiveram alta resistência de união, significativamente maior que outros sistemas testados. Em adição, a força de adesão da combinação titânio usinado e cerâmica Noritake Ti22, queimada em atmosfera de argônio, foi significativamente maior que os outros grupos de cerâmica/titânio avaliados que tiveram resultados similares àqueles obtidos com queima a vácuo do sistema Ni-Cr / cerâmica convencional e do grupo titânio fundido / Noritake

Ti22 queimados em atmosfera de argônio. A força de união dos grupos titânio / Ti-bond e titânio / Vita Titankeramik foram as mais baixas comparadas ao valor padrão do teste de flexão de três pontos (DIN 13.927) de 25 MPa. Os resultados do Teste de Duncan demonstraram que a queima em atmosfera de argônio não afetou a resistência de união dos grupos: Titânio/Vita Titankeramik, titânio usinado/Ti-bond e titânio fundido/Noritake Ti22 e que a queima em atmosfera de argônio aumenta a resistência de união do grupo Ni-Cr/cerâmica convencional, do grupo titânio fundido/Ti-bond e do grupo titânio usinado/Noritake Ti22. Também encontraram que não houve diferenças significantes na resistência de união entre o titânio fundido e usinado dos grupos com exceção do grupo titânio/Ti-bond, quando a cerâmica foi queimada a vácuo. Os autores concluíram que a camada de óxidos produzida no titânio teve efeito adverso sobre a resistência de união dos grupos e concluíram, também, que a combinação titânio usinado/cerâmica foi o principal determinante de ótimas características de união e que a queima em atmosfera de argônio limitou a oxidação, aumentando a união da cerâmica ao titânio em alguns grupos.

Em 2000, Zavanelli *et al.* discorreram sobre algumas propriedades do Ti c.p., dentre elas a sua grande resistência à corrosão, estudando a fadiga do

Ti c.p. e do Ti-6Al-4V sob a ação de meios de armazenagem, fenômeno denominado de fadiga-corrosão, haja vista que toda prótese era submetida a cargas mastigatórias cíclicas quando em função. Para cada tipo de metal, avaliou 30 corpos-de-prova, submetidos às seguintes condições: 10 corpos-de-prova sem armazenagem, 10 corpos-de-prova imersos em saliva artificial e 10 corpos-de-prova imersos em saliva artificial fluoretada. Para as amostras que sofreram armazenagem, carregamentos cíclicos foram aplicados durante a imersão das mesmas no meio correspondente, até que se observasse a fratura. Os resultados mostraram que a liga de Ti-6Al-4V mostrou maiores valores de resistência à fadiga, porém sem diferença estatisticamente significativa em relação ao Ti c.p.. A saliva artificial e a saliva artificial fluoretada demonstraram reduzir a resistência a fadiga para os dois tipos de ligas avaliadas, em comparação com as amostras testadas sem armazenagem, havendo diferença estatisticamente significativa. Finalmente, a saliva artificial fluoretada demonstrou ter um maior poder de redução na resistência à fadiga para os dois tipos de ligas, mas sem diferença estatisticamente significativa com a saliva artificial.

Könönen & Kivilahti (2001), estudando a compatibilidade de adesão entre o titânio e as cerâmicas para titânio realizaram uma revisão de literatura do titânio, enfatizando sua afinidade com elementos não metálicos,

especialmente o oxigênio, além das reações com outros elementos e a união da cerâmica ao titânio. Afirmaram ser o titânio um metal quimicamente excepcional, sendo crescente o uso de cerâmicas especialmente formuladas para ele. Afirmaram que o conhecimento sobre a micro-estrutura deste sistema era pequeno. Um melhor entendimento das reações químicas entre as cerâmicas e o titânio era necessário para se desenvolver maior compatibilidade entre estes dois elementos, com objetivo de proporcionar uma resistência de união efetiva.

Cai *et al.*, em 2001, estudando os efeitos de tratamentos superficiais na adesividade da cerâmica aos substratos de Ti c.p., confeccionaram corpos-de-prova onde aplicaram jateamento com óxido de alumínio, submetendo, em seguida, cada grupo aos seguintes banhos para tratamento superficial do Ti c.p.: *grupo 1*: 35% HNO_3 -5% HF por 1 min em temperatura ambiente, *grupo 2*: 50% NaOH -10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 105°C por 10min, *grupo 3*: 50% NaOH -10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 105°C por 10min seguido por imersão em solução de 35% HNO_3 -5% HF por 1 min em temperatura ambiente, *grupo 4*: 50% NaOH -10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 105°C por 10min; *grupo 5*: 50% NaOH -10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 105°C por 10min seguido por imersão em solução de 35% HNO_3 -5% HF por 1 min em temperatura ambiente; *grupo 6*: 50% NaOH a 105°C por 10min. Estes grupos foram comparados ao grupo com superfícies

apenas jateadas com óxido de alumínio como controle. As amostras foram então analisadas por espectrometria por dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura, sendo ainda determinados os perfis de dureza para cada grupo. Todos os corpos-de-prova foram jateados com partículas de óxido de alumínio de 110 μm antes da queima da cerâmica. A cerâmica utilizada foi a Vita Titankeramik, de ultra-baixo ponto de fusão. A adesão da cerâmica ao titânio foi determinada através de teste de flexão bi-axial, e a fração da área de aderência (cerâmica residual aderida ao metal) foi analisada por EDS. Os resultados demonstraram uma quantidade substancial de alumínio no grupo controle e nos corpos-de-prova modificados pelo método 1. Uma nova fase de titânio foi identificada na superfície do Ti c.p. modificada pela imersão em solução de 50% NaOH-10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Foi observada redução da tensão residual nas amostras 1,3 e 5. Em comparação com o grupo controle, menores valores para dureza superficial foram encontrados para os grupos 1, 3 e 5, e houve aumento significativo nos valores obtidos para as superfícies modificadas pelos métodos 2 e 6 em comparação com o grupo controle e o método 1. Para todos os grupos tratados com a solução de 50% NaOH-10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, foi observada uma maior quantidade de cerâmica residual aderida ao Ti c.p. Baseados nos resultados encontrados, os autores concluíram que a resistência de união da cerâmica ao titânio pode ser

aumentada pelo uso de banhos ácidos precedidos por banhos cáusticos para tratamento de superfície como os utilizados neste estudo.

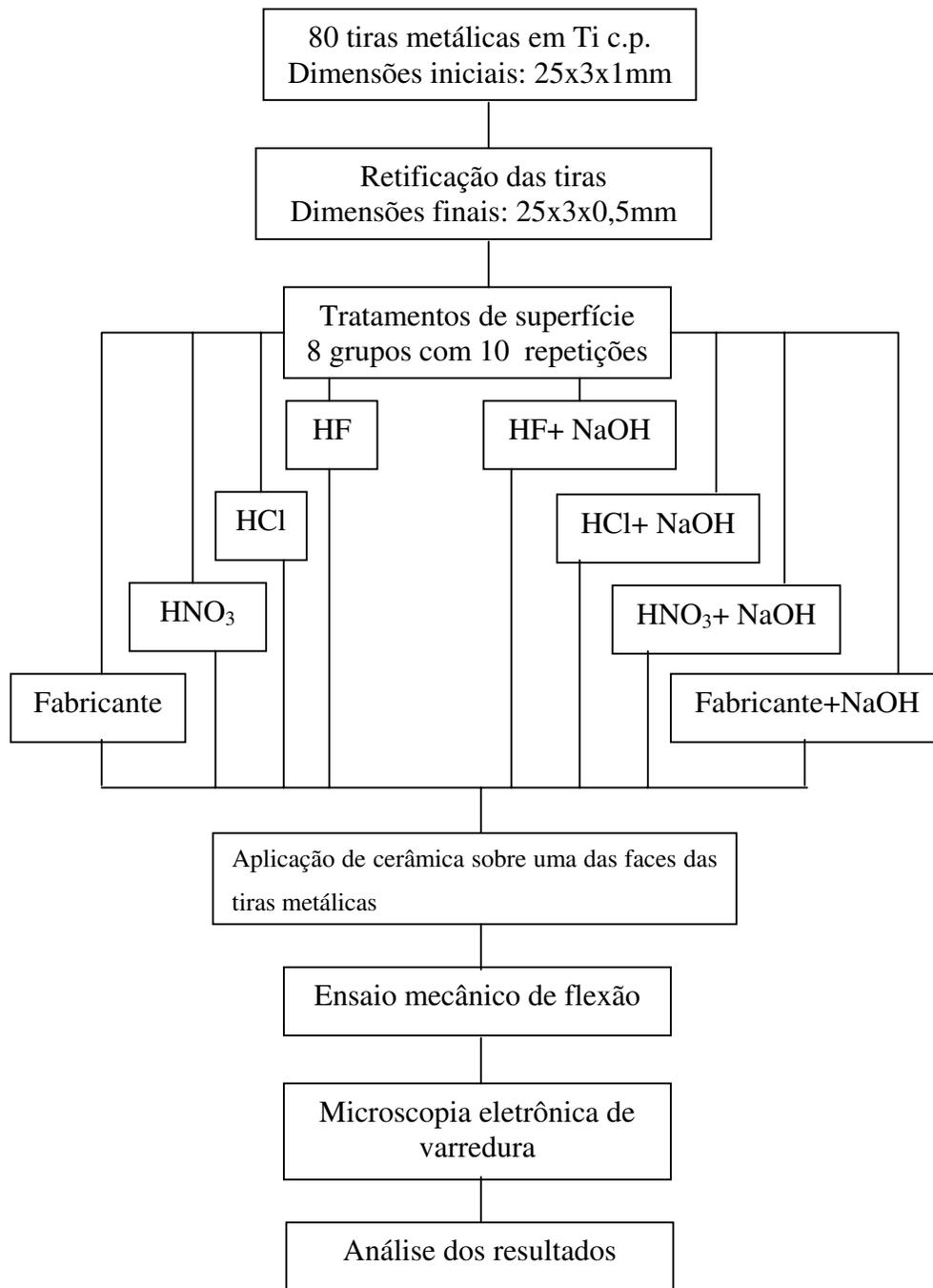
Oshida & Reyes, em 2001, estudando o efeito da modificação dos tratamentos superficiais na adesividade da cerâmica ao titânio, relatam que em estudos prévios encontraram ser o Ti c.p. incompatível com as cerâmicas convencionais devido à baixa resistência de união e alta reatividade do titânio, e que a respeito do desenvolvimento de cerâmicas de baixa fusão para titânio, pesquisas anteriores têm demonstrado que o pré-tratamento com jateamento, previamente à aplicação da cerâmica, leva ao enfraquecimento da força de união entre a cerâmica e o metal. Então procuraram alternativas ao tratamento superficial do substrato de titânio antes da aplicação das cerâmicas, utilizando ácido fluorídrico e jateamento com óxido de alumínio 110 μ , comparando os resultados com um grupo controle confeccionado de acordo com as instruções do fabricante. Analisaram 165 amostras de sistema cerâmica-titânio divididos em 11 grupos. Os autores concluíram que a força de adesão do sistema cerâmica-titânio submetido ao tratamento superficial com ácido fluorídrico teve resultados comparáveis ao do sistema liga-metálica / cerâmica convencional, relatando ainda como promissor o tratamento superficial do titânio com ácido fluorídrico antes da aplicação da cerâmica para se obter uma melhor resistência de união.

Em 2003, Troia Jr. *et al.* relataram que embora tenha propriedades satisfatórias, o titânio apresenta problemas quanto a resistência de união em combinações com cerâmicas, sendo algumas destas, susceptíveis à termociclagem. Adicionalmente, foi avaliada resistência de união da liga Ti-6Al-4V quando combinada às cerâmicas. O propósito do estudo foi avaliar a influência de dois substratos metálicos (Ti c.p. e Ti-6Al-4V) na resistência de união a uma cerâmica para titânio, mediante ensaio de flexão, além de analisar a influência de um protocolo de termociclagem sobre as combinações, e comparar os resultados com a combinação liga Pd-Ag e cerâmica convencional. Para tanto, foram confeccionadas tiras metálicas medindo 25x3x0,5mm. No centro de uma das faces das tiras, foi aplicada cerâmica restrita às dimensões de 8x3x1mm, obtendo-se 24 corpos-de-prova em Ti c.p. e 24 corpos-de-prova em Ti-6Al-4V, combinados à cerâmica Vita Titankeramik. Como grupo controle, foram confeccionados 20 corpos-de-prova em Pd-Ag combinados com cerâmica Duceram. Metade dos corpos-de-prova de cada grupo foi termociclada de 4°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) a 55°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), sendo que a totalidade dos mesmos foi submetida a ensaio de flexão de três pontos. Os valores obtidos foram submetidos à análise das médias e comparação de variáveis significativas pelo teste de Análise de Variância (Anova) e Tukey, ao nível de 5% de probabilidade. Amostras representativas foram submetidas

a Microscopia Eletrônica de Varredura, para caracterizar o tipo e a morfologia das fraturas. Os resultados mostraram que o efeito do protocolo de termociclagem não foi significativo para todos os grupos. No tocante à resistência de união, o grupo controle Pd-Ag/Duceram obteve valores médios de 47,98MPa para o grupo não termociclado e 45,30MPa para o grupo termociclado, sendo estes, cerca de 50% maiores e significativamente superiores aos apresentados pelos grupos Ti c.p./Titankeramik (24,99MPa e 23,60MPa respectivamente) e Ti-6Al-4V/Titankeramik (25,60MPa e 24,98MPa respectivamente). Tanto o grupo Ti c.p./Titankeramik como o grupo Ti-6Al-4V/Titankeramik não diferiram estatisticamente entre si. A análise da MEV indicou fraturas predominantemente adesivas para os grupos Ti c.p. e liga Ti-6Al-4V/Titankeramik e fraturas predominantemente coesivas para a liga de Pd-Ag/Duceram. Os autores concluíram que novos estudos são necessários para otimizar a união entre as cerâmicas e os substratos de titânio, em níveis comparáveis àqueles apresentados pelos sistemas metalocerâmicos convencionais.

3 - METODOLOGIA

3.1 - Síntese da pesquisa.



3.2 - Confeção das tiras metálicas em Ti c.p.

3.2.1. Obtenção dos padrões para fundição.

Padrões iniciais em resina acrílica autopolimerizável (DuraLay - Reliance Dental Mfg Co. -Worth - E.U.A.) com dimensões de 78 mm de comprimento, 3mm de largura e 1mm de espessura, foram confeccionados através da utilização de uma matriz metálica para prensagem. Após polimerizados, os excessos foram removidos com tesoura para ouro, e o acabamento finalizado com uma lixa de óxido de silício de granulometria 400 (Norton Abrasivos Ltda. - São Paulo - S.P.). Cada padrão foi seccionado em três partes, utilizando-se disco diamantado de dupla face (KG Sorensen Indústria e Comércio Ltda. - São Paulo - S.P.) em baixa rotação, originando três padrões finais contendo 25x3x1mm.

3.2.2. Disposição dos padrões para inclusão.

O enceramento foi realizado dispondo-se cinco padrões sobre uma placa de vidro previamente isolada com vaselina, orientados paralelamente uns aos outros. As extremidades foram pré-unidas com cera para incrustações (Horus - Herpo Produtos Dentários Ltda. - São Paulo - S.P.) e condutos de alimentação, com diâmetro de 5mm (Wax Wire for Casting Sprues - Dentaurem - Pforzheim - Alemanha) foram posicionados perpendicularmente aos padrões,

sendo o conjunto, montado num anel de silicone para inclusão (FIG. 3.1).

3.2.3. Inclusão em revestimento.

Líquido surfatante (Waxit - Degussa Hüls - Hanau - Alemanha) foi pulverizado sobre o conjunto montado. O anel de silicone número 6 (Dentaurum J. P. Winkelstroeter KG - Pforzheim - Alemanha) foi preenchido com revestimento (Rematitan Plus - Dentaurum J. P. Winkelstroeter KG – Pforzheim – Alemanha), na proporção de 500g de pó para 80mL de líquido, conforme as instruções do fabricante, espatulado à vácuo (Multivac 4 - Degussa Hüls - Hanau - Alemanha) e vazado com auxílio de vibrador do próprio aparelho. Terminada a inclusão, o molde de revestimento foi deixado sobre a bancada por uma hora.

Na seqüência, o anel de silicone e a base formadora de cadinho foram separados do molde de revestimento, sendo o mesmo desgastado 2mm na extremidade oposta à base em recortador de gesso (Herjos – Herman Josias S.A. Indústria e Comércio - São Paulo - S.P.).

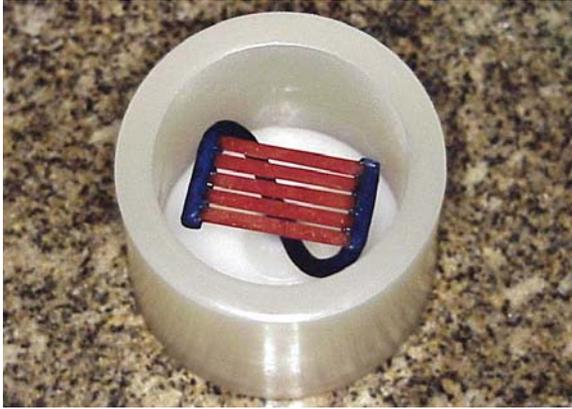


FIG. 3.1. Padrões posicionados no anel e unidos pelos condutos de alimentação



FIG. 3.2. Máquina de fundição (Rematitan).

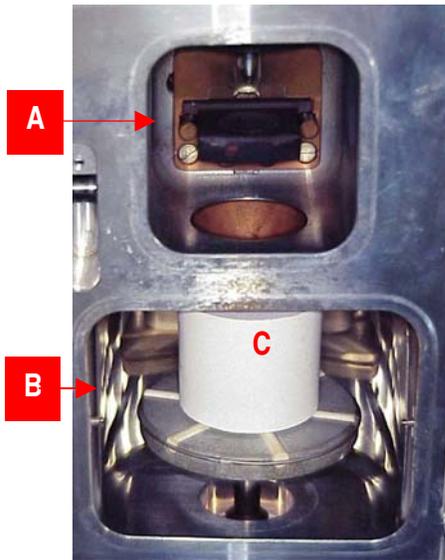


FIG. 3.3. Vista interna da máquina de fundição: (A) câmara superior de fundição; (B) câmara inferior; (C) molde de revestimento.



FIG. 3.4. Padrões fundidos, antes e após a remoção parcial dos condutos de alimentação.

3.2.4. Fundição dos padrões.

A eliminação da cera e a expansão térmica do revestimento foram

realizadas em forno elétrico (EDGCON 5P – E.D.G. Equipamentos e Controles Ltda. - São Carlos - S.P.), conforme os ciclos especificados no quadro 3.1.

Quadro 3.1: Ciclos de aquecimento para o revestimento Rematitan Plus.*

TEMPERATURA INICIAL (°C)	VELOCIDADE DE AQUECIMENTO (°C/min)	TEMPERATURA FINAL (°C)	TEMPO DE PERMANÊNCIA (min)
Ambiente	5	150	90
150	5	250	90
250	5	1000	60
1000	5	550	120

** Informação do fabricante*

Foram confeccionadas 80 tiras em Ti c.p. A fundição foi realizada em máquina de fundição a vácuo equipada com arco-voltaico (Rematitan – Dentaorium - Pforzheim – Alemanha), conforme ilustrado pela FIG. 3.2. Esta máquina apresenta duas câmaras comunicadas por uma abertura: uma superior, onde se posicionava a pastilha (22g) de Ti c.p. (Tritan - Dentaorium J. P. Winkelstroeter KG - Pforzheim - Alemanha), sendo a fundição realizada através de um sistema de arco-voltaico, e uma inferior, onde era posicionado o molde de revestimento. No momento da fundição, a câmara superior era

preenchida com gás argônio, ao passo que a câmara inferior, era submetida a vácuo (FIG. 3.3).

Após a fundição, o molde de revestimento foi imediatamente imerso em água, seguindo-se as especificações do fabricante. Após o resfriamento completo, utilizou-se um martetele pneumático (M 320 - Flli Manfredi - Sofia - Itália) para a fratura do revestimento, realizando-se o jateamento da estrutura com óxido de alumínio 110 μ m em jateador pneumático (Oxyker Dry – Flli Manfredi - Sofia - Itália).

Em seguida, os condutos de alimentação foram cortados com disco de carborundo montado em torno de bancada (Knebel – Knebel Produtos Dentários Ltda.- São Paulo - S.P.). O corte dos condutos foi executado de forma que as tiras metálicas permanecessem agrupadas e mantidas unidas aos condutos de alimentação laterais, como demonstrado na FIG. 3.4. As tiras foram radiografadas para a identificação de defeitos internos, que quando detectados, ocasionavam a eliminação da amostra comprometida (Zavanelli *et al.*, 2000).

3.3. Retificação das tiras de Ti c.p.

Fez-se necessário a retificação das tiras metálicas para obtenção de

espessura uniforme, partindo-se da espessura inicial de 1,0 mm até se atingir 0,5mm (remoção de sobre-metal de 0,5mm).

Inicialmente, foi realizada uma planificação da porção inferior das tiras mediante o uso de politriz (APL-4 – Arotec S.A. Indústria e Comércio - São Paulo - S.P.) e lixa de óxido de alumínio de granulometria 120 (Norton Abrasivos Ltda - São Paulo - S.P.). Utilizando-se refrigeração com água, a porção inferior das tiras foi desgastada em cerca de 0,2mm da espessura inicial. Neste momento, não houve preocupação com o paralelismo das superfícies inferior e superior das tiras. Buscou-se a obtenção de superfície plana que fosse uniformemente assentada sobre um dispositivo de retenção, que consistia numa plataforma metálica medindo 250x50x13mm.

O dispositivo possuía, em sua parte superior, duas canaletas paralelas (medindo 250x5x5mm cada uma) e que distavam 30mm entre si, ambas detentoras de retenções internas. Previamente à sua utilização, o dispositivo foi retificado em retífica plana (Ferdimatk N80 - Kristavorts - Brëmen - Alemanha), permitindo que as superfícies superior e inferior apresentassem-se rigorosamente paralelas entre si (FIG 3.5).

As tiras metálicas foram posicionadas e as canaletas do dispositivo de retenção, preenchidas com resina acrílica autopolimerizável (DuraLay –

Reliance Dental Mfg Co. – Worth - E.U.A.) até a fixação. O procedimento foi conduzido a permitir que a superfície inferior das tiras se assentasse de forma uniforme sobre a superfície superior do dispositivo (FIG 3.6).



FIG. 3.5. Dispositivo de retenção.

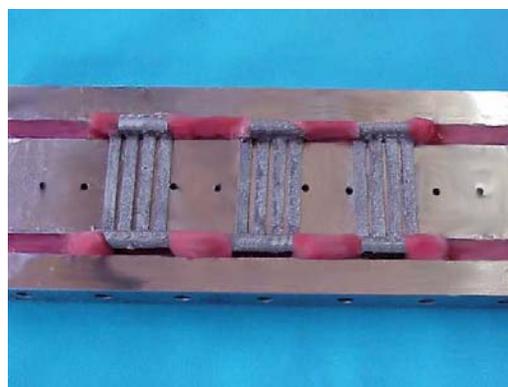


FIG 3.6. Tiras metálicas fixadas ao dispositivo.



FIG 3.7. Retificação de tira metálica.

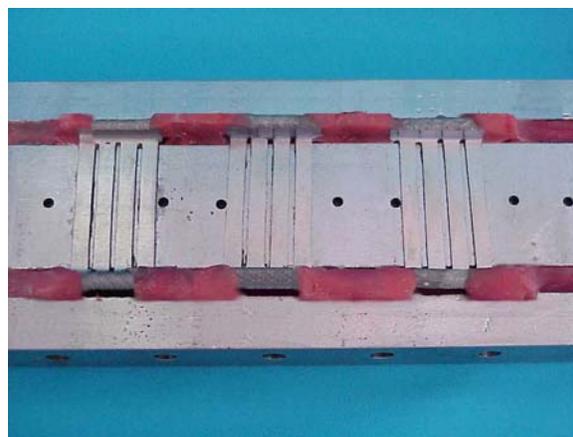


FIG 3.8. Tiras metálicas após retificação.

O conjunto dispositivo de retenção/tiras metálicas foi fixado por mecanismo eletromagnético em retífica plana. Para realização do procedimento, a máquina foi equipada com rebolo abrasivo (Norton Abrasivos

Ltda. - São Paulo - S.P.) de dimensões de 254 x 19mm e ajustada para 1.280 r.p.m.. A escolha do mesmo foi realizada considerando-se as características de dureza do metal e as instruções do fabricante, conforme quadro 3.2.

Quadro 3.2 – Abrasivo utilizado na retificação do Ti c.p.

DUREZA Ti c.p. (Vickers)** *	GRANULOMETRIA DO REBOLO (RA)	VELOCIDADE DE RETIFICAÇÃO (mm/min)	CLASSIFICAÇÃO DO REBOLO ABRASIVO*
160	120	0,05	GC60 **

*Fabricado por Norton Abrasivos Ltda.
 **Especificações fornecidas pelo fabricante.
 *** Fonte: WANG & FENTON, 1996.

A translação do abrasivo foi realizada pela movimentação da mesa móvel da retífica que corria paralelamente à superfície de desgaste. A máquina foi calibrada para realizar a remoção de sobremetal de 0,3mm até que se obtivesse 0,5mm de espessura desejada para cada tira. Para refrigeração e diminuição do atrito durante a retificação, o conjunto foi refrigerado com óleo solúvel. (FIG. 3.7 e 3.8).

Após a retificação, removeu-se a resina de fixação com ponta montada (Edenta – Indústria e Comércio Ltda. - São Paulo - S.P.) e as tiras retificadas

foram separadas dos condutos de alimentação mediante uso de disco de carborundo em torno de bancada. O comprimento das tiras foi ajustado para 25mm, mediante desgaste com disco de carborundo e uso de paquímetro digital com resolução de 0,01mm (Starrett – Microtec – Instrumentos de Precisão e Projetos M.E.- São Paulo -S.P.). Ao final do processo, foram obtidas 80 tiras em Ti c.p., todas contendo 25mm de comprimento, 3mm de largura e 0,5mm de espessura.

3.4. Tratamento superficial das tiras de Ti c.p.

Todas as tiras foram imersas em água destilada, para lavagem mediante uso de ultrassom (Thornton - Inpec Eletrônica Ltda. - São Paulo - S.P.) por 10 minutos, e secas sob jato de ar. Após, as mesmas foram divididas em 8 grupos, com 10 repetições cada.

Em sequência, foi realizado o jateamento com óxido de alumínio 110 μ m, sob pressão de 3,06 kgf/cm², por 10 segundos, na face da tira a ser recoberta por cerâmica, conforme recomendado pelo fabricante.

Para padronização do jateamento, foi elaborado um dispositivo composto por uma mesa giratória horizontal, dotada de 8 rebaixos, para o posicionamento das tiras metálicas, que eram imobilizadas pelas extremidades

através do uso de fita adesiva (Tape-Fix - Adere Indústria e Comércio Ltda. - São Paulo - S.P.) A cada jateamento, a mesa era girada até que a próxima tira ficasse alinhada ao bico do jateador, posição mantida pela ponta ativa de uma mola, que se fixava a um entalhe da parte lateral da mesa giratória (FIG 3.11). O dispositivo também permitia a fixação do bico do jateador a uma distância de 15 mm da tira metálica, apontando para o centro da mesma, e em uma posição de 45 graus (FIG 3.10).

Após o jateamento, as tiras foram novamente lavadas com água destilada em banho ultrassônico por 10 minutos, e secas sob jato de ar. Em seguida, cada grupo foi submetido a diferentes tratamentos de superfície, conforme explanado no quadro 3.3.

Após a realização dos tratamentos de superfície, as tiras foram submetidas a banho ultrassônico em água destilada por 10 minutos, secando-se posteriormente com jato de ar, para serem recobertas pela cerâmica.

Quadro 3.3 - Grupos e tratamentos de superfície para o Ti c.p.

GRUPO	TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE
HF	Imersão em HF 10% gel por 1 min.*
HF + NaOH	a-) Imersão em solução de NaOH 50% - CuSO ₄ .5H ₂ O 10% por 10 min.** b-) lavagem em água destilada por 1 min. c-) Aplicação de HF 10% gel por 1 min.*
HCl	Imersão em solução de HCl 35% por 1 min.**
HCl + NaOH	a-) Imersão em solução de NaOH 50% - CuSO ₄ .5H ₂ O 10% por 10 min.** b-) lavagem em água destilada por 1 min. c-) Imersão em solução de HCl 35% por 1 min.**
HNO₃	Imersão em solução de HNO ₃ 35% - HF 5% por 1min.**
HNO₃+ NaOH	a-) Imersão em solução de NaOH 50% - CuSO ₄ .5H ₂ O 10% por 10 min.** b-) lavagem em água destilada por 1 min. c-) Imersão em solução de HNO ₃ 35% - HF 5% por 1 min.**
Fabricante	a-) Jateamento com óxido de alumínio 110µm.
Fabricante + NaOH	a-) Jateamento com óxido de alumínio 110µm. b-) Imersão em solução de NaOH 50% - CuSO ₄ .5H ₂ O 10% por 10 min.**

* Condicionador de porcelanas Dentsply - Dentsply Indústria e Comércio Ltda. - Rio de Janeiro - Brasil

** Manipuladas pelo laboratório de química analítica - CENA - ESALQ - USP

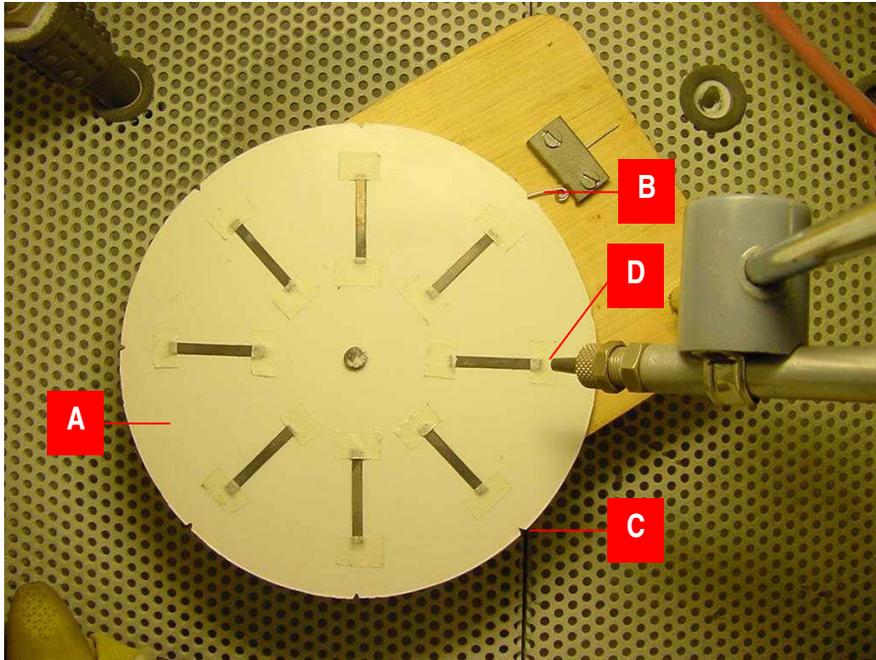


FIG. 3.9 - Dispositivo padronizador para jateamento. (A) Mesa horizontal rotatória; (B) Mola; (C) Entalhe; (D) Bico do jateador.

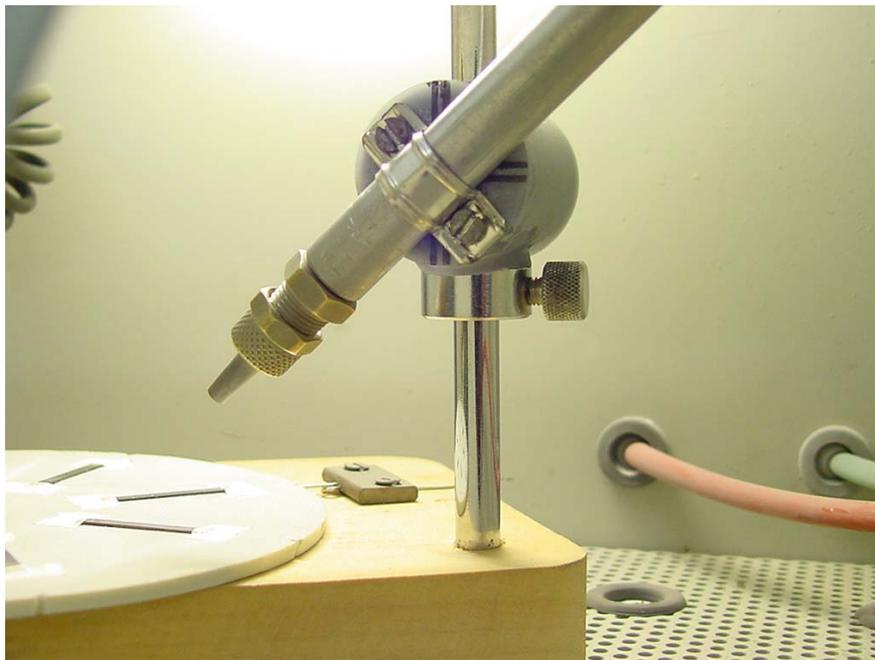


FIG. 3.10 - Bico do jateador apontado em 45 graus para o centro da tira metálica.

3.5. Aplicação da cerâmica sobre as tiras.

A cerâmica utilizada está descrita no quadro 3.4.

Quadro 3.4 – Cerâmica utilizada.

PORCELANA	FABRICANTE	COMPONENTES UTILIZADOS
VITA TITANKERAMIK	Vita Zahnfabrick – Sackinger - Alemanha*	Bonder; Líquido para opaco; Opaco cor A3; Líquido de modelagem; dentina opaca cor A3

* distribuída no Brasil por Wilcos do Brasil Ind. e Com. Ltda.

A aplicação da cerâmica foi realizada sobre uma das faces de cada tira, abrangendo somente a parte central das mesmas, nas dimensões de 8x3x1mm.

Com este fim, foi confeccionada uma matriz delimitadora metálica, composta de uma base rebaixada 25,1x3,1x0,5mm, justaposta a um degrau de 1mm de altura em relação ao nível da base. Sobreposta à base, duas máscaras metálicas, apresentando espessura de 1mm, foram posicionadas. Cada máscara metálica apresentava um entalhe de 4mm de comprimento por 3mm de largura, permitindo que quando estivessem justapostas, obtinha-se uma janela

de 8x3x1mm. Para a aplicação da cerâmica, a tira metálica era posicionada no interior do rebaixo, mantendo-se exposta sob a janela formada pelas máscaras, a superfície a ser recoberta (FIG. 3.11 e 3.12).

Para a aplicação propriamente dita, utilizou-se de pincel nº 12 (LeFranck & Bourgeois Co. – Marginot - França), umedecido em água destilada e esgotado em lenço de papel absorvente.

Sobre uma das faces de cada tira de Ti c.p., uma fina camada de pasta “bonder” foi aplicada, mediante o uso da matriz delimitadora. Após serem liberadas da mesma, foram submetidas ao ciclo de queima correspondente. Ao serem novamente reposicionadas na matriz delimitadora, o opaco foi aplicado. Ao final da segunda queima, a camada opaco e bonder apresentava espessura de aproximadamente 0,2mm, medida com paquímetro. As demais camadas foram aplicadas, sempre utilizando a matriz delimitadora, de forma que ao final do glazeamento, a cerâmica aplicada se apresentasse nas dimensões de 8x3x1mm (FIG. 3.13 e FIG. 3.14)

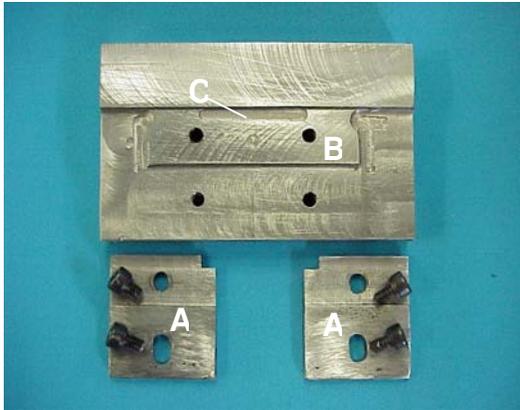


FIG 3.11. Matriz para aplicação da porcelana; (A) máscaras metálicas; (B) base; (C) rebaixo de 0,5mm.

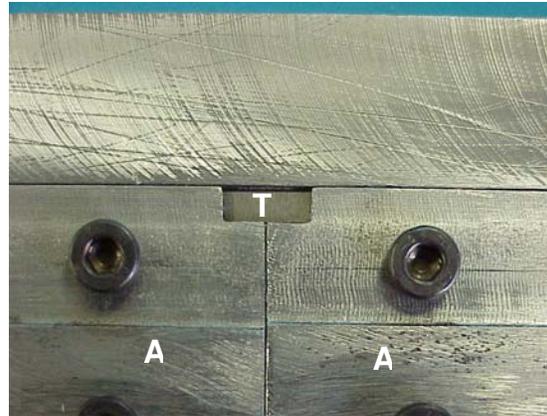


FIG 3.12. Tira metálica (T) posicionada sob as máscaras (A).



FIG 3.13. Cerâmica aplicada e delimitada pela matriz



FIG 3.14. Aspecto final após os ciclos de queima.

Os ciclos de queima foram conduzidos em forno elétrico (Dekema – Degussa Hüls – Hanau – Alemanha), obedecendo as instruções do fabricante, conforme explicitado no Quadro 3.5.

Quadro 3.5 - Ciclos de queima da cerâmica Vita Titankeramik, aplicada sobre o Ti c.p.

	Bonder	Opaco	Dentina	Dentina (correção)	Glaze
Temperatura inicial (°C)	400	400	400	400	400
Temperatura final (°C)	800	790	770	770	770
Aumento de temperatura (°C/min)	60	110	50	50	100
Tempo de cocção (min)	1:00	1:00	1:00	1:00	1:00
Vácuo (bar)	6	4	8	8	4

Ao final das aplicações e queimas, foram obtidos 80 corpos-de-prova em Ti c.p. / Vita Titankeramik, todos mantidos em ambiente de temperatura (37°C) e umidade controladas (Estufa 002 CB – FANEM Ltda.- São Paulo - S.P.). Após a realização dos procedimentos descritos, os corpos-de-prova foram divididos, de acordo com os tratamentos de superfície, para a realização do ensaio de flexão de três pontos.

3.6. Ensaio de flexão.

Para a avaliação da resistência de união cerâmica/substrato metálico,

todas as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão de três pontos numa máquina de ensaios universal Instron (Instron Corporation - Canton - Massachussets - E.U.A) equipada com célula de carga de 50kg.

Para a realização do ensaio, os corpos-de-prova foram escolhidos aleatoriamente dentro do grupo a que pertenciam, e avaliados um a um. Para tanto, cada corpo-de-prova era apoiado pelas extremidades mediante uso de um dispositivo de sustentação que apresentava dois apoios circulares 6,3mm de diâmetro. Cada apoio distava 20mm do centro do outro. O corpo-de-prova foi posicionado sobre os apoios, com a face revestida de cerâmica voltada para baixo. Em seguida, um carregamento foi realizado na porção central do corpo-de-prova, através da utilização de uma haste de seção transversal circular, medindo 6,3mm de diâmetro (Probster *et al.*, 1996), conforme demonstra a FIG. 3.15.

A velocidade de carregamento foi de 0,5mm/min, até a ruptura entre a cerâmica e o substrato metálico (FIG 3.16). A força máxima foi anotada para cada corpo-de-prova previamente numerado e os dados dispostos no Apêndice.

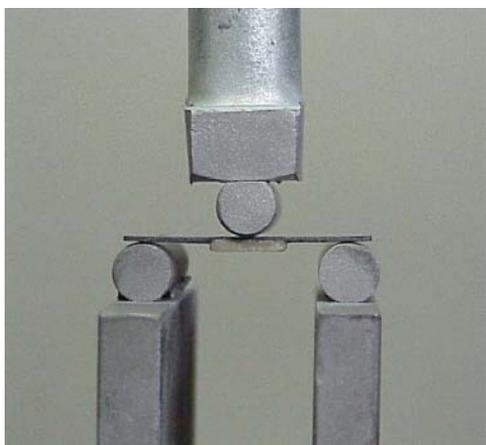


FIG. 3.15. Configuração do ensaio de flexão



FIG. 3.16. corpo-de-prova após o teste.

3.7. Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nos corpos-de-prova onde houve a completa separação entre cerâmica e metal após o teste de flexão, foi realizada a observação em microscópio eletrônico de varredura (LEO 440 - Leica Zeiss - Köln - Alemanha) com o objetivo de se caracterizar o tipo e a morfologia da fratura (fratura adesiva, quando a separação ocorresse na interface metal \ cerâmica; fratura coesiva, quando da separação no corpo da cerâmica). Para tal, após a realização do teste de flexão, as superfícies das tiras metálicas anteriormente cobertas por cerâmica foram metalizadas com liga de ouro-paládio sob alto vácuo (Balzers - SCD Sputter Coater - Fürstentum Liechtenstein - Alemanha). Foram selecionadas amostras mais representativas de cada grupo, sendo fotografadas em pequeno aumento (32 a 42 vezes) e em grande aumento (de 500 a 507 vezes).

3.8. Análise dos dados

Os valores de força máxima para a ruptura da cerâmica/substrato metálico foram obtidos em quilograma-força (kgf) e convertidos para Newtons (N). Mediante a aplicação de fórmula, a tensão (resistência à flexão) foi calculada e os valores obtidos em MPa (N/mm^2), conforme preconizado por Anusavice (1998):

$$\text{Resistência à flexão} = \frac{3.P.I}{2.b.d^2}$$

onde: P , é a carga máxima no ponto de fratura;

I , a distância entre os suportes;

b , a largura do corpo-de-prova;

d , a espessura do corpo-de-prova.

Os valores obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias com diferenças significativas, submetidas ao teste de Tukey, adotando o nível de 5% de significância.

4 - RESULTADOS

4.1 - Ensaio de flexão e tratamentos de superfície.

Os valores originais em MPa obtidos para cada corpo-de-prova a partir do ensaio de flexão, estão expostos no Apêndice. As médias e desvios padrão para cada grupo experimental foram calculados e submetidos à análise de variância (ANOVA), considerando dois fatores (ácidos e NaOH) e a interação destes.

Verificou-se que houve significância para o fator ácidos e para o fator NaOH, bem como a interação entre ácidos e NaOH. Estes valores foram submetidos ao teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade, cujos valores então apresentados no Apêndice.

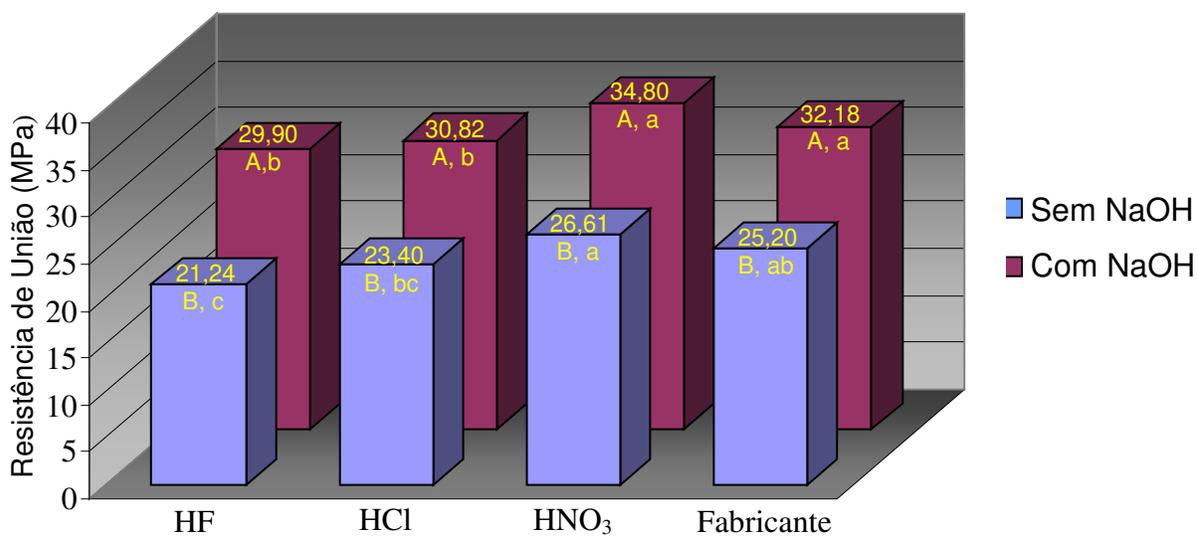
A TAB. 4.1.1 e a FIG. 4.1.1 mostram os valores médios e desvio padrão da resistência de união (em MPa) para os grupos experimentais.

TAB. 4.1.1: Médias e desvio padrão da resistência de união (em MPa) para os diferentes tratamentos de superfície.

Grupos	Resistência de união (MPa)	
	Sem NaOH	Com NaOH
HF	21,24 (2,90) B, c	29,90 (2,48) A, b
HCl	23,40 (1,28) B, bc	30,82 (2,92) A, b
HNO ₃	26,61 (1,91) B, a	34,80 (2,76) A, a
Fabricante	25,20 (2,81) B, ab	32,18 (1,79) A, a

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Valores () representam o desvio padrão.



Médias seguidas de mesma letra maiúscula na vertical e minúscula na horizontal não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

FIG. 4.1.1 – Ilustração gráfica das médias da resistência de união (em MPa) para os diferentes tratamentos de superfície.

Para os grupos tratados somente com ácidos, HF e HCl demonstraram os piores valores numéricos de resistência de união, sem diferença estatisticamente significante entre si. Quando comparados ao grupo fabricante, houve diferença estatisticamente significante somente para o grupo HF ($p < 0,05$). O grupo HNO₃ foi o que apresentou os melhores valores de união, sendo estatisticamente semelhante ao grupo fabricante ($p > 0,05$), e diferindo dos grupos HF e HCl.

Para os grupos tratados previamente com NaOH, os grupos HF+NaOH e HCl+NaOH apresentaram os piores valores de resistência de união, com semelhança estatística entre si, e diferindo estatisticamente em relação aos grupos fabricante+NaOH e HNO₃+NaOH ($p < 0,05$), estes últimos, estatisticamente semelhantes entre si ($p > 0,05$).

Verifica-se que independentemente do ácido utilizado, houve diferença estatisticamente significante entre os grupos não tratados e aqueles tratados previamente com NaOH, sendo os últimos estatisticamente superiores aos primeiros em relação à resistência de união ($p < 0,05$).

4.2. Análise da região fraturada em MEV.

4.2.1. Grupo tratado com HF.

Verifica-se que para o grupo HF, a ruptura ocorreu na interface óxido-metal, observando-se pouquíssimas ilhas de porcelana residual aderidas à superfície do metal (FIG 4.2.1). Em maior aumento, pode-se constatar irregularidades presentes na superfície do Ti c.p., provavelmente oriundas do jateamento prévio ao tratamento com HF, em uma superfície praticamente livre de qualquer porcelana aderida, demonstrando a ocorrência de falhas predominantemente adesivas (FIG. 4.2.2).

Para o grupo HF+NaOH, foi observada uma maior quantidade de ilhas de porcelana residual aderida, quando comparado ao grupo HF (FIG. 4.2.3). Em maior aumento, pode-se observar que a quantidade de porcelana residual aderida foi maior do que a observada para o grupo anterior, tratado somente com HF, e com fratura predominantemente adesiva (FIG. 4.2.4).

4.2.2. Grupo tratado com HCl.

À semelhança do grupo anterior, a ruptura ocorreu na interface óxido-metal, observando-se poucas ilhas de porcelana residual aderidas à superfície

do metal, porém em maior quantidade do que aquela apresentada para o grupo HF (FIG 4.2.5). Em maior aumento, pode-se constatar irregularidades presentes na superfície do Ti c.p., provavelmente oriundos do jateamento prévio ao tratamento com HCl, observando-se, assim, a ocorrência de fratura predominantemente adesiva (FIG. 4.2.6).

Para o grupo tratado com HCl+NaOH, foi observada uma maior quantidade de ilhas de porcelana residual aderida, quando comparado ao grupo HCl (FIG. 4.2.7). Em maior aumento, pode-se constatar que a quantidade de porcelana residual aderida foi maior do que a observada para o grupo anterior (HCl), com a presença de fratura predominantemente adesiva (FIG. 4.2.8).

4.2.3. Grupo tratado com HNO₃.

À semelhança do grupo anterior, a ruptura ocorreu na interface óxido-metal, observando-se poucas ilhas de porcelana residual aderidas à superfície do metal (FIG 4.2.9). Em maior aumento, pode-se constatar irregularidades presentes na superfície do Ti c.p., provavelmente oriundos do jateamento prévio ao tratamento com HNO₃, denotando ainda a ocorrência de fratura predominantemente adesiva (FIG. 4.2.10).

Para o grupo HNO_3+NaOH , foi observada uma maior quantidade de partículas de porcelana aderida, quando comparada ao grupo HNO_3 (FIG. 4.2.11). Tal observação foi confirmada também em maior aumento, podendo-se verificar adicionalmente a presença de fratura predominantemente coesiva (FIG. 4.2.12).

4.2.4. Grupo tratado de acordo com o fabricante

A ruptura ocorreu na interface óxido-metal, observando-se poucas ilhas de porcelana residual aderidas à superfície do metal (FIG 4.2.13). Em maior aumento, pode-se constatar irregularidades presentes na superfície do Ti c.p., provavelmente oriundos do jateamento prévio à aplicação da porcelana, e falhas predominantemente adesivas foram observadas (FIG. 4.2.14).

Para o grupo fabricante+NaOH, pode-se observar uma maior quantidade de ilhas de porcelana residual aderida, quando comparada ao grupo tratado de acordo com as instruções do fabricante (FIG. 4.2.15). No entanto, em maior aumento, verificou-se a presença de partículas de porcelana residual aderida à superfície do metal, mesmo em regiões onde com menor aumento não se constatava a presença de porcelana aderida. Observou-se assim, a presença de fratura predominantemente coesiva (FIG. 4.2.16).

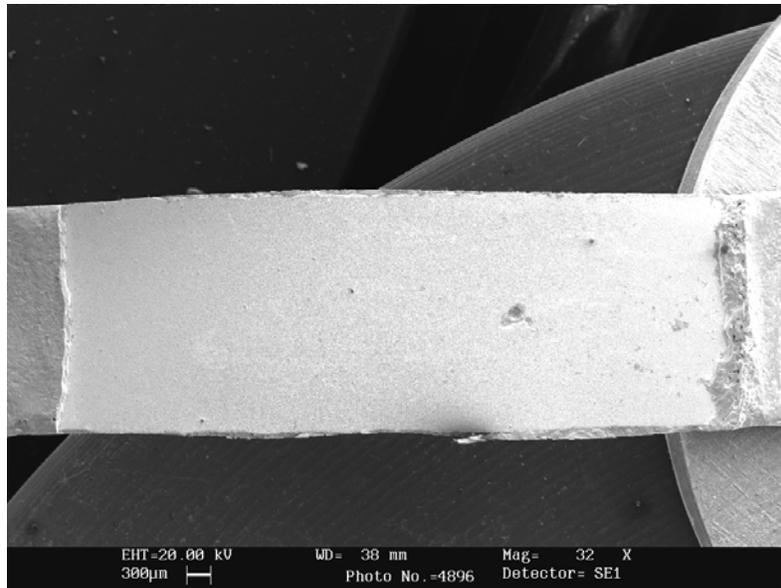


FIG. 4.2.1. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HF, fraturado com 23,84MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. Áreas claras representam o Ti c.p.; os pequenos pontos escuros sobre as áreas claras representam ilhas de porcelana residual. Aumento de 32 vezes.

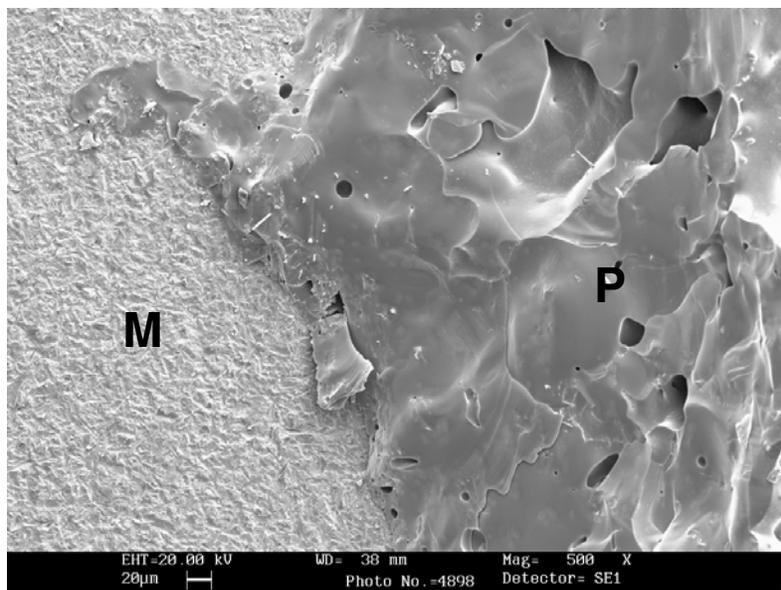


FIG. 4.2.2. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HF, fraturado com 23,84MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. (M) representa o metal, (P) representa a porcelana. Aumento de 500 vezes.

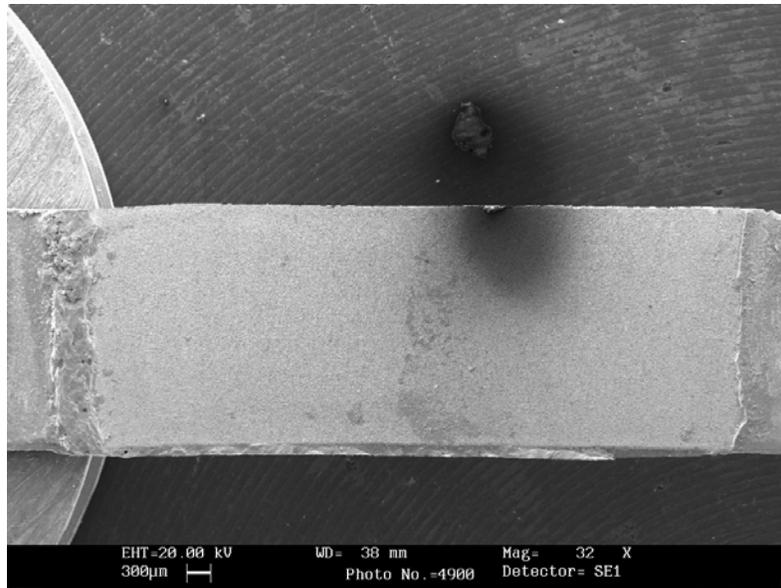


FIG. 4.2.3. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HF+NaOH, fraturado com 32,51MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. Áreas claras representam o Ti c.p.; os pequenos pontos escuros sobre as áreas claras representam ilhas de porcelana residual. Aumento de 32 vezes.

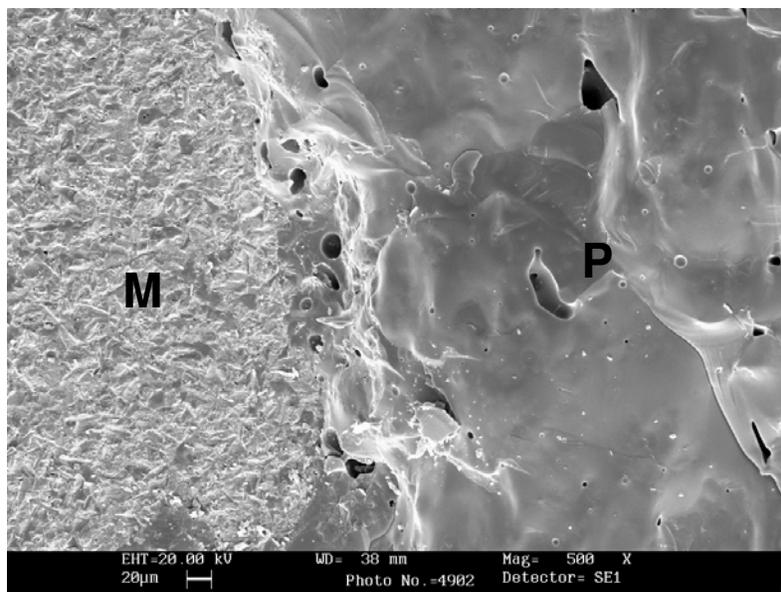


FIG. 4.2.4. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HF+NaOH, fraturado com 32,51MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. (M) representa o metal, (P) representa a porcelana. Aumento de 500 vezes.

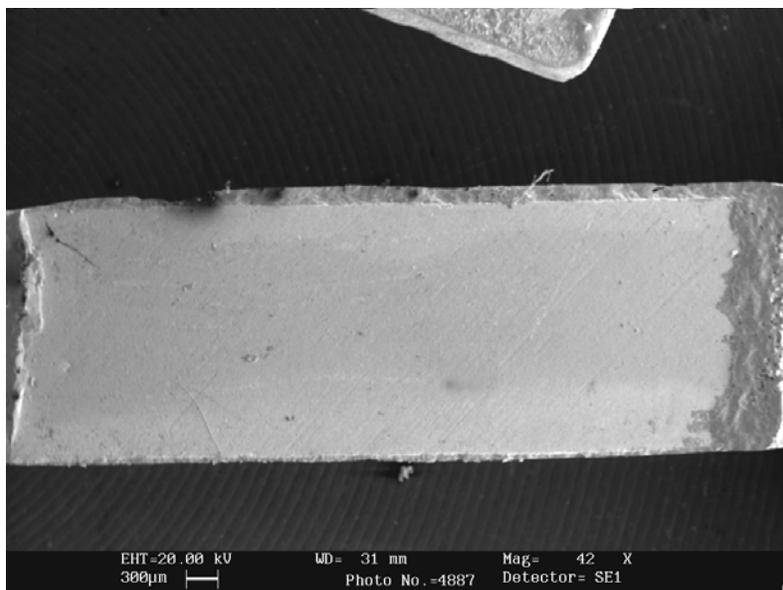


FIG. 4.2.5. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HCl, fraturado com 24,45MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. Áreas claras representam o Ti c.p.; os pequenos pontos escuros sobre as áreas claras representam ilhas de porcelana residual. Aumento de 42 vezes.

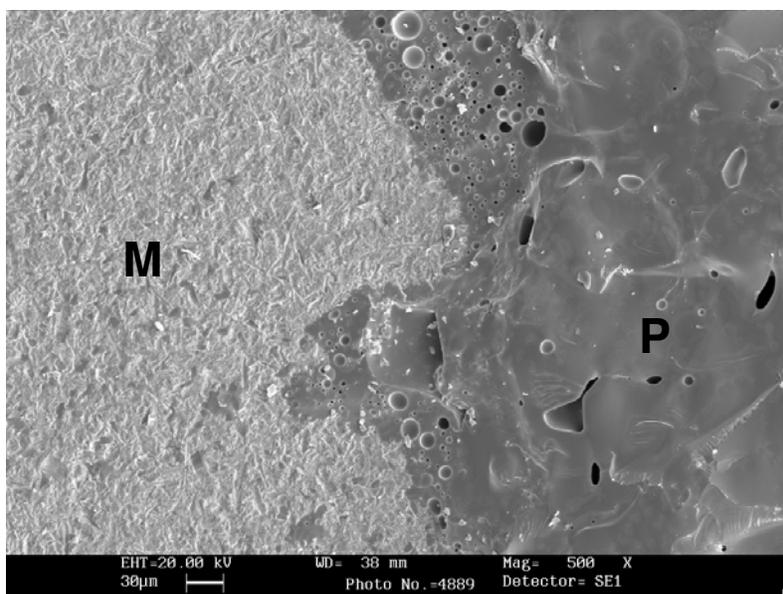


FIG. 4.2.6. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HCl, fraturado com 24,45MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. (M) representa o metal, (P) representa a porcelana. Aumento de 500 vezes.

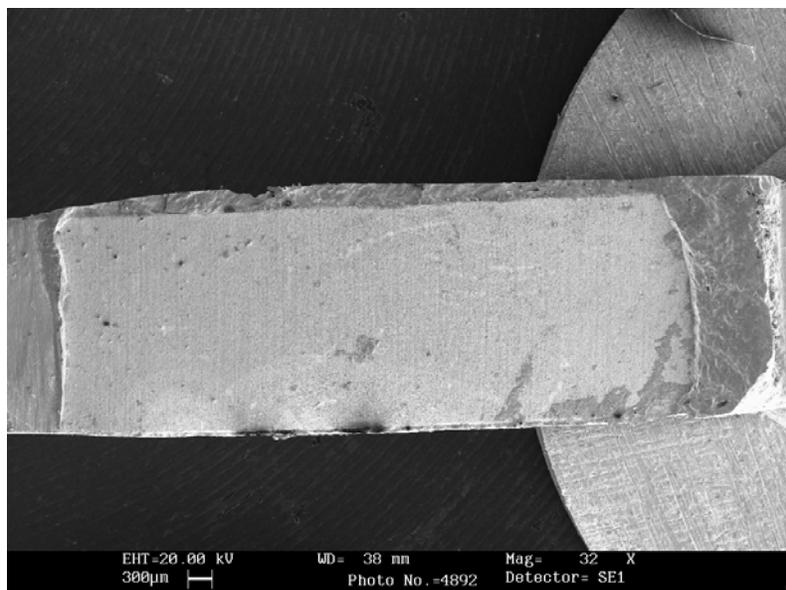


FIG. 4.2.7. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HCl+NaOH, fraturado com 37,26MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. Áreas claras representam o Ti c.p.; os pequenos pontos escuros sobre as áreas claras representam ilhas de porcelana residual. Aumento de 32 vezes.

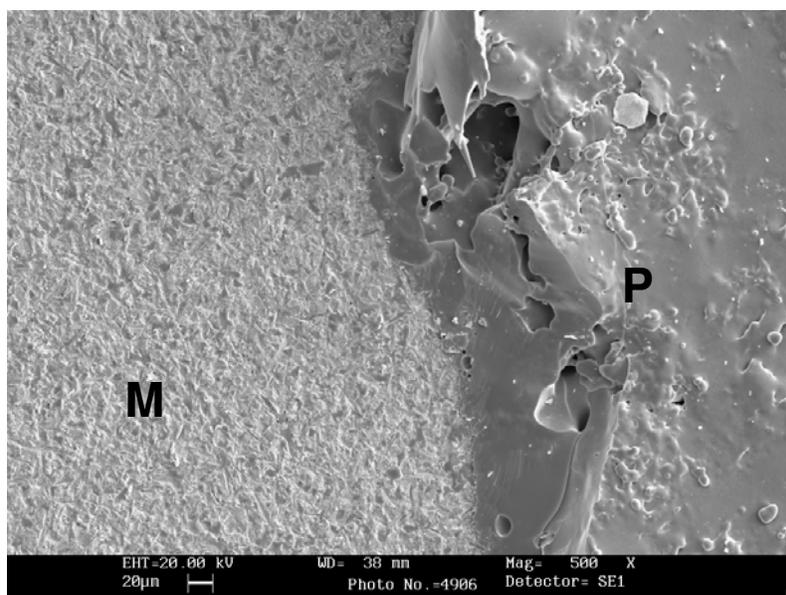


FIG. 4.2.8. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HCl+NaOH, fraturado com 37,26MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. (M) representa o metal, (P) representa a porcelana. Aumento de 500 vezes.

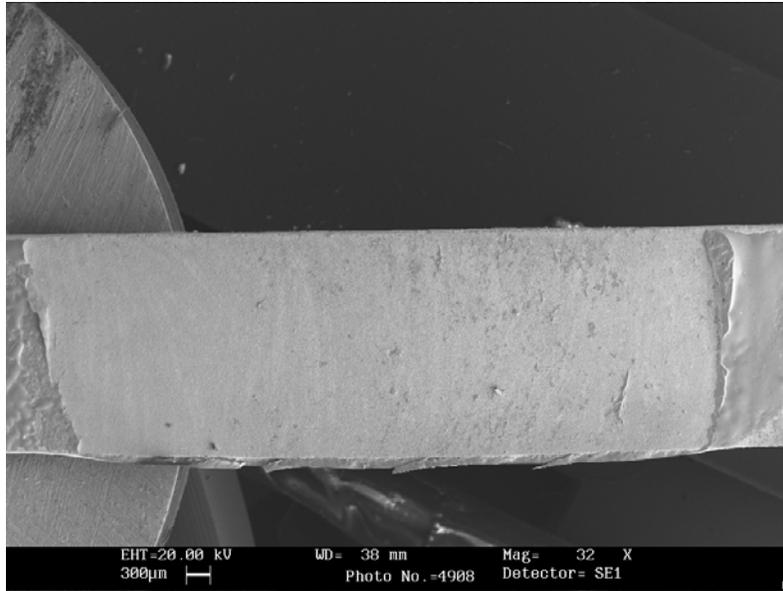


FIG. 4.2.9. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HNO_3 , fraturado com 30,16MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. Áreas claras representam o Ti c.p.; os pequenos pontos escuros sobre as áreas claras representam ilhas de porcelana residual. Aumento de 32 vezes.

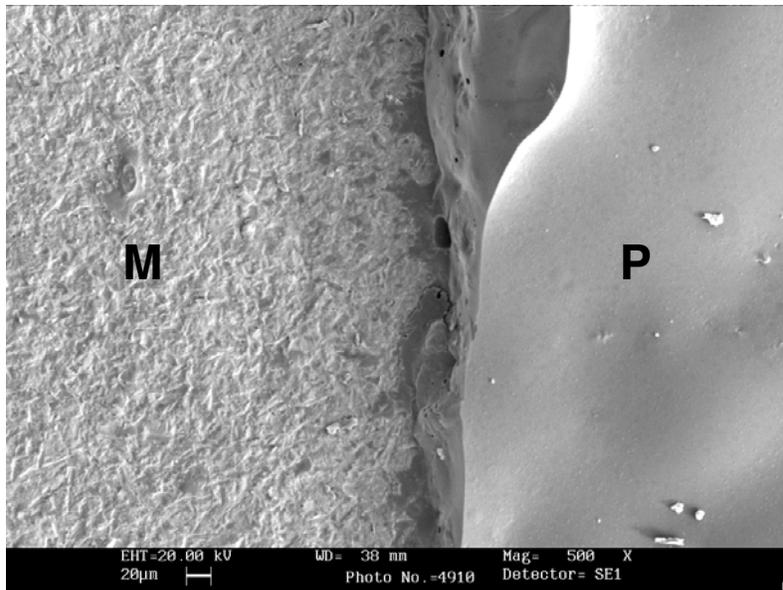


FIG. 4.2.10. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HNO_3 , fraturado com 30,16MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. (M) representa o metal, (P) representa a porcelana. Aumento de 500 vezes.

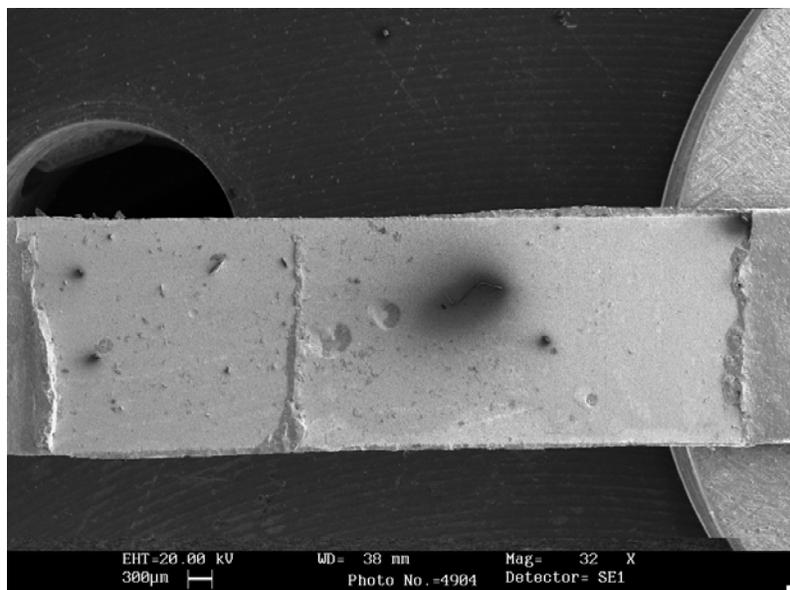


FIG. 4.2.11. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HNO_3+NaOH , fraturado com 38,22MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. Áreas claras representam o Ti c.p.; os pequenos pontos escuros sobre as áreas claras representam ilhas de porcelana residual. Aumento de 32 vezes.

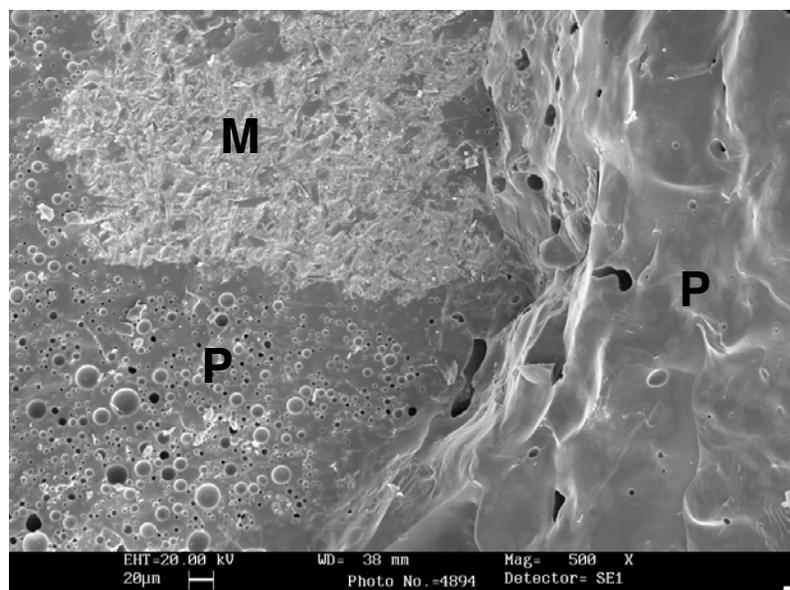


FIG. 4.2.12. Aspecto do corpo-de-prova do grupo HNO_3+NaOH , fraturado com 38,22MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. (M) representa o metal, (P) representa a porcelana. Aumento de 500 vezes.

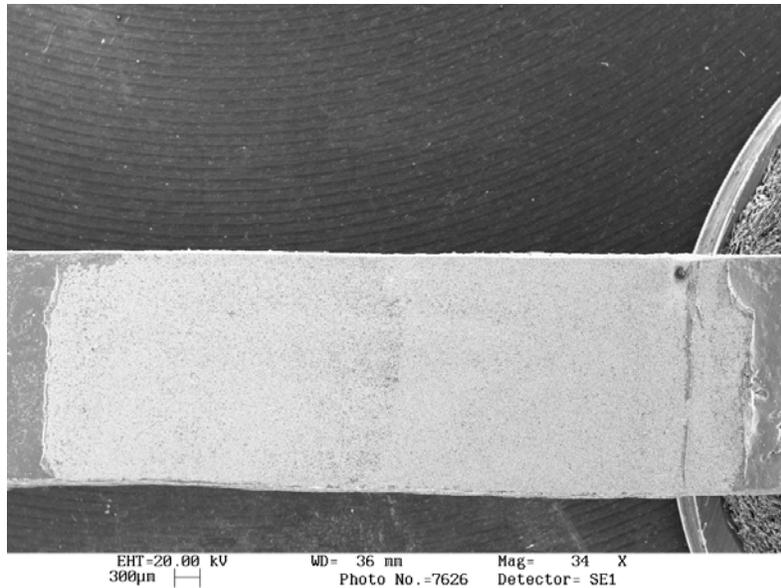


FIG. 4.2.13. Aspecto do corpo-de-prova do grupo fabricante, fraturado com 28,54MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. Áreas claras representam o Ti c.p.; os pequenos pontos escuros sobre as áreas claras representam ilhas de porcelana residual. Aumento de 34 vezes.

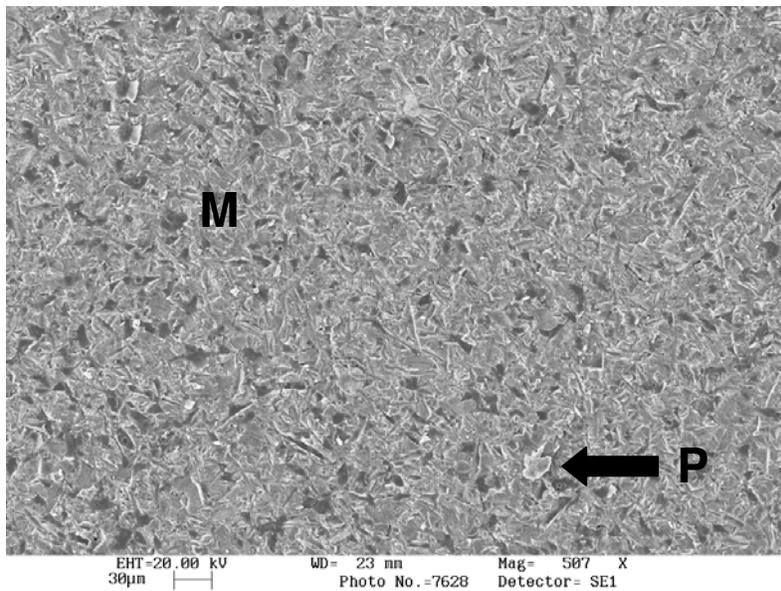


FIG. 4.2.14. Aspecto do corpo-de-prova do grupo fabricante, fraturado com 28,54MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. (M) representa o metal, (P) representa a porcelana. Aumento de 507 vezes.

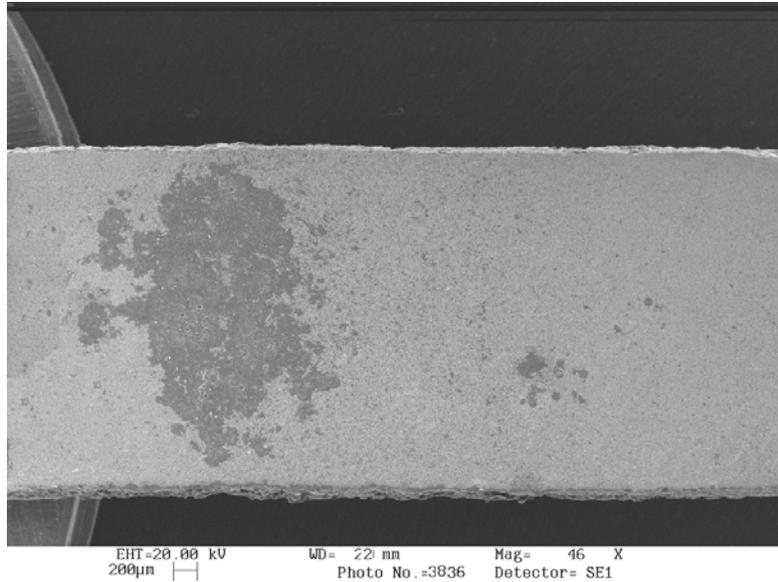


FIG. 4.2.15. Aspecto do corpo-de-prova do grupo fabricante+NaOH, fraturado com 34,31MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. Áreas claras representam o Ti c.p.; os pequenos pontos escuros sobre as áreas claras representam ilhas de porcelana residual. Aumento de 46 vezes.

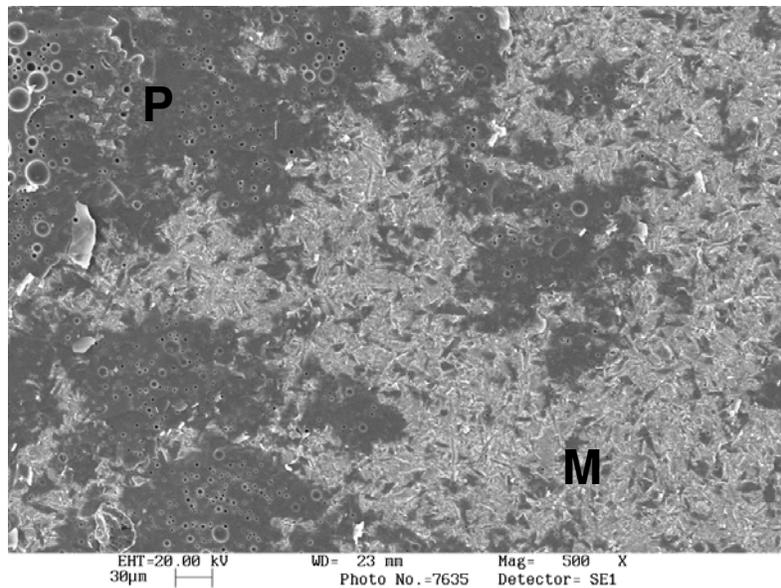


FIG. 4.2.16. Aspecto do corpo-de-prova do grupo fabricante+NaOH, fraturado com 34,31MPa, na região anteriormente recoberta por porcelana. (M) representa o metal, (P) representa a porcelana. Aumento de 500 vezes.

5 - DISCUSSÃO

O sucesso dos implantes osseointegráveis em titânio, propiciou o desenvolvimento de técnicas de fundição para a obtenção de artefatos protéticos de mesma composição, como forma de se evitar interações eletroquímicas entre metais diferentes presentes na cavidade oral (Adell, 1981). Além disso, o titânio, com suas propriedades únicas como a alta resistência à corrosão (Kasemo, 1983; Lautenschlager & Monagan, 1993) e à fadiga (Zavanelli *et al.*, 2000), ótima relação resistência/peso (Gegel & Hoch, 1973), além da biocompatibilidade (Adell, 1981; Kasemo, 1983; Jones *et al.*, 1986.; Lautenschlager & Monagan, 1993), tem se tornado o foco das pesquisas na área de prótese dental.

A confecção de próteses fixas metalocerâmicas de titânio tem demonstrado algumas vantagens quando comparada com outras ligas não-nobres. Além de não induzir reações alérgicas como as verificadas para ligas à base de níquel e berílio (Jones *et al.*, 1986), o titânio, pelo baixo grau de radiopacidade, permite que radiografias sejam usadas para evidenciar defeitos estruturais da peça e detectar cáries reincidentes (Wang & Boile, 1993). Valendo-se desta propriedade, a análise radiográfica das tiras metálicas em Ti c.p. foi realizada neste estudo, evidenciando defeitos internos, que quando

identificados, ocasionavam a eliminação da amostra comprometida.

A aplicação de porcelanas de baixa fusão sobre o Ti c.p. é fato conhecido (Togaya *et al.*, 1983; Menis *et al.*, 1986; Adachi *et al.*, 1990; Kimura *et al.*, 1990; Pang *et al.*, 1995; Probster *et al.*, 1996; Kershbaum, 1996; Yilmaz & Dincer, 1999, Troia Jr. *et al.*, 2003), sendo a compatibilidade e a resistência de união entre ambos, um dos fatores para o sucesso clínico da prótese, evitando-se a frequência de fraturas da porcelana e falhas de união (Togaya *et al.*, 1983, Troia Jr *et al.* 2003).

Riley (1977) afirmou que a inexistência de um método universalmente aceito para a avaliação da resistência de união entre cerâmicas e substratos metálicos, gerava valores conflitantes devido aos métodos e condições diferentes. Neste estudo, para a mensuração da resistência de união, utilizou-se o teste de flexão de três pontos. Este ensaio mecânico gera tensões complexas à interface metal/porcelana, proporcionando uma melhor análise de seu comportamento quando submetida a carregamentos (Caputo *et al.*, 1977). Para materiais friáveis como as porcelanas, o teste é ainda preferível a outros, pois simula mais apropriadamente as distribuições de tensões nas próteses dentais, como naquelas contendo elementos múltiplos ou suspensos (Anusavice, 1998).

Probster *et al.* (1996) e Adachi *et al.* (1990), relataram ser difícil obter a união do Ti c.p. com a porcelana, desde que há a ocorrência dos seguintes fatores: pobre aderência da camada de óxidos ao substrato de titânio, resultando em falhas na interface óxido/metálico; e, aumento da espessura da camada de óxidos durante os ciclos de queima da porcelana, reduzindo a resistência de união. Kimura *et al.* (1990) e Kershbaum (1996) referiram-se ao aumento da espessura da camada de óxidos como proveniente da grande reatividade do Ti c.p. em temperaturas próximas dos 800°C. Já Adachi *et al.* (1990), não descartaram a possibilidade da ocorrência de uma reação de substituição, onde ocorreria uma redução dos óxidos da porcelana para interface metal/porcelana.

Entretanto, Pang *et al.* (1995) relataram não encontrar diferenças na resistência de união após 4, 5, 6, 7 ou 8 ciclos de queima de porcelana aplicada sobre substratos de Ti c.p., observando que as causas da reduzida aderência da camada de óxidos ainda não haviam sido esclarecidas, necessitando de maiores estudos sobre o assunto.

Na tentativa de melhorar a resistência de união, diversos métodos para a modificação da superfície do Ti c.p. foram propostos, previamente ao recobrimento com porcelanas, tais como a deposição de cromo (Wang *et al.*,

1998), aplicação de plasma de Si_3N_4 (Wang *et al.*, 1999) e a variação no tamanho das partículas de Al_2O_3 para o jateamento (Papadopoulos *et al.*, 1999). Com o mesmo intuito, a utilização de banhos cáusticos e/ou ácidos foi proposta na tentativa de melhorar a resistência de união dos sistemas metalocerâmicos de titânio (Cai *et al.*, 2001, Taira *et al.*, 2001).

Neste estudo, optou-se pelo tratamento de superfície do Ti c.p. usando-se modificadores cáusticos e/ou ácidos, em vista da otimização do tempo de trabalho e menor custo. Outras técnicas (Wang *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 1999 e Atsu & Berksun, 2000) necessitariam de aparelhagem onerosa e de tempo de trabalho prolongado, dificultando o uso cotidiano das mesmas pelos laboratórios de prótese que lidam com o Ti c.p..

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que, para os grupos tratados apenas com ácidos, os piores resultados ocorreram para os grupos HF (21,24MPa) e HCl (23,40MPa), onde a resistência de união ficou abaixo daquela observada para o grupo fabricante (25,20MPa) e com diferença estatisticamente significativa para o grupo HF. O grupo HNO_3 apresentou melhores resultados numéricos de união (26,61MPa), porém sem diferença estatisticamente significativa quando comparado ao grupo fabricante.

No entanto, para os grupos tratados com solução cáustica previamente ao uso de ácidos, melhores resultados para a resistência de união metal / porcelana foram obtidos. Novamente, os grupos HF + NaOH e HCl + NaOH demonstraram os piores resultados para a resistência de união, da ordem de 29,90MPa e 30,82MPa respectivamente. Estes valores foram numérica e estatisticamente inferiores àqueles apresentados pelo grupo fabricante + NaOH, onde a média para a resistência de união foi de 32,18MPa. O grupo HNO₃ + NaOH apresentou melhores resultados numéricos de união (34,80MPa), porém sem diferença estatisticamente significativa quando comparado ao grupo fabricante + NaOH.

Estes resultados provavelmente corroboram com aqueles obtidos por Cai *et al.* (2001), que relataram ser o uso de banhos ácidos e / ou cáusticos otimizadores da resistência de união entre o Ti c.p. e as cerâmicas. No entanto, foi observado que, dentre os grupos tratados somente com ácidos, o uso de HF 10% ou HCl 35%, longe de melhorarem a resistência de união, atuam como agentes prejudiciais à mesma. Apenas a solução de HNO₃ 35% - HF 5% mostrou-se capaz de melhorar a resistência de união, porém sem diferença estatística em relação ao grupo que seguiu as instruções do fabricante. De acordo com Donachie, em 1988, as soluções a base de ácido nítrico têm sido empregadas com sucesso na indústria metalúrgica, e seriam as que melhor

promoveriam a limpeza superficial do Ti c.p., pela remoção efetiva da camada de oxidação presente na superfície do metal.

Papadopoulos *et al.*, em 1999, relataram que o jateamento do Ti c.p. com óxido de alumínio previamente à aplicação da porcelana, tem a intenção de aumentar a rugosidade e promover a limpeza superficial do metal. No entanto, o Ti c.p. é um metal de dureza relativamente baixa (160 VHN), quando comparado às ligas de metais básicos (Wang & Fenton, 1996), o que permite o imbricamento, de partículas de Al_2O_3 na superfície do metal (Papadopoulos *et al.*, 1999, Cai *et al.*, 2001). Estas partículas, além de diminuírem a área livre para a união da porcelana sobre o metal, podem soltar-se do substrato metálico, após os ciclos de queima da porcelana, gerando núcleos de propagação de fraturas. Portanto, obtêm-se uma menor resistência de união entre a porcelana e o Ti c.p.

De acordo com Donachie, em 1988, o NaOH tem a capacidade de remover as partículas de Al_2O_3 imbricadas sobre a superfície do Ti c.p., ampliando a superfície efetiva de metal a ser recoberto com porcelana. Tal afirmação pode ser particularmente verídica ao se constatar, neste estudo, que para todos os grupos tratados com NaOH, ocorreu aumento das médias para

resistência de união, quando comparados aos grupos tratados somente com ácidos ou pelas instruções do fabricante.

Desta maneira, a presença de partículas de Al_2O_3 imbricadas sobre a superfície do Ti c.p. pode ser tão importante na redução da resistência de união (Papadopoulos *et al.*, 1999) quanto à formação excessiva de óxidos, durante os ciclos de queima da porcelana (Adachi *et al.* 1990; Pang *et al.*, 1995; Probster *et al.* 1996; Taira *et al.*, 1998), ou à incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica entre a porcelana e o Ti c.p (Togaya *et al.*, 1983; Troia Jr. *et al.*, 2003).

Neste estudo, não houve diferença estatisticamente significativa na resistência de união entre o grupo HNO_3 +NaOH e o grupo Fabricante + NaOH, denotando que o uso de solução de ácido nítrico após o tratamento cáustico não melhora significativamente a resistência de união. Desta maneira, pode-se propor que o protocolo de tratamento de superfície envolva apenas o uso da solução cáustica, haja vista que a média de resistência de união atingida (32,18Mpa) ultrapassa com segurança o limite mínimo aceitável de resistência de união (25MPa), conforme apregoado para o teste de flexão de três pontos (Yilmaz & Dinçer, 1999).

A microscopia eletrônica de varredura realizada neste estudo demonstrou que após a ruptura da porcelana pelo teste de flexão, quase nenhuma porcelana residual foi observada sobre o Ti c.p. nos grupos tratados somente com HF e HCl. Nos grupos fabricante e HNO₃, quantidades ligeiramente maiores de porcelana residual puderam ser observadas, com tipo de fratura predominantemente adesiva.

No entanto, para os grupos tratados previamente com NaOH, quantidades substancialmente maiores de porcelana residual aderida puderam ser observadas para todos os grupos. No entanto, falhas predominantemente adesivas foram observadas para os grupos HF e HCL. Para o grupo HNO₃ e o grupo fabricante, puderam ser detectadas fraturas predominantemente coesivas, fato que reforça os maiores valores de resistência de união obtidos para estes grupos. Estes resultados provavelmente corroboram com aqueles relatados por Cai *et al.*, em 2001, que observaram maiores quantidades de porcelana residual aderida, quando o Ti c.p. foi previamente tratado com soluções cáusticas.

Para todos os grupos, partículas de Al₂O₃ imbricadas no metal não foram observadas. O fato destas partículas possuírem a tendência de soltar-se

do substrato metálico, aderindo à porcelana após os ciclos de queima da mesma (Papadopoulos *et al.*, 1999), pode ser a explicação para tal fenômeno.

A utilização do Ti c.p. em combinação com as porcelanas de baixa fusão é uma realidade, muito embora diversos trabalhos relatem valores de resistência de união conflitantes, utilizando-se da mesma metodologia. Observações com o Ti c.p., utilizando-se do teste de flexão de três pontos, mostram valores para a resistência de união de 14MPa (Probster *et al.*, 1996) até 37MPa (Yilmaz & Dinçer, 1999). Talvez o conflito seja particularmente verídico desde que nenhum destes trabalhos tenha demonstrado o protocolo para obtenção de tiras metálicas retificadas e padronizadas. Limitam-se única e exclusivamente a mencionar a execução da tarefa. Deve-se ressaltar que a retificação das tiras metálicas e a padronização dimensional dos corpos-de-prova imperam na colheita de resultados confiáveis, assim como apregoados para o ensaio de flexão de três pontos (Anusavice, 1998). Outro ponto a ser observado é que o desvio padrão presente nos trabalhos de Probster *et al.*, 1996 (6,1 a 7,3) e de Yilmaz & Dinçer, 1999 (5,4 a 6,9) foram maiores dos que os obtidos neste estudo (1,3 a 2,9). Este fato, que por um lado pode ser proveniente de um número de amostras reduzido (6 para grupo experimental contra 10 deste estudo), também denota dificuldade de padronização das amostras por parte dos autores supracitados.

Finalmente, o uso de soluções cáusticas à base de NaOH podem efetivamente aumentar a resistência de união entre as porcelanas e o Ti c.p., sendo um método barato, rápido e de simples execução. No entanto, apesar dos valores de resistência de união ultrapassarem o limite mínimo de 25MPa (Yilmaz & Dinçer, 1999), os mesmos não atingiram os valores apresentados para os sistemas metalocerâmicos convencionais, que giram em torno de 48MPa (Troia Jr. *et al.*, 2003). Assim, a impossibilidade em se prever seguramente o comportamento das restaurações em meio oral, cria a expectativa de outros estudos, que colaborem no desenvolvimento de novas técnicas que otimizem a resistência de união do titânio às porcelanas.

6 - CONCLUSÃO

Com base nas observações encontradas neste estudo, pôde-se concluir que:

- O tratamento de superfície das tiras de Ti c.p. com NaOH previamente à aplicação da cerâmica promove resistência de união superior ao protocolo recomendado pelo fabricante.
- Há aumento na resistência de união quando se promove o tratamento de superfície com NaOH aliado ao protocolo do fabricante e quando do uso do tratamento com $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$;
- Pela microscopia eletrônica de varredura, falhas predominantemente coesivas são verificadas para os tratamentos com NaOH aliado ao protocolo do fabricante e $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$, sendo adesivas as encontradas nos demais tratamentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

Adachi M, Mackert Jr. J, Parry EE., Fairhurst, CW. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6Al-4V alloy. *J Dent Res.*, 1990;69(1):1230-5.

Adell R, Lekholm U, Rockler B, Branemark PI. A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. *Int J Oral Surg.* 1981;10(6):387-416.

Anusavice KJ. Propriedades mecânicas dos materiais. In: *Phillip's Science of Dental Materials*. 8.ed., Guanabara-Koogan, 1998. Cap.3, p.36.

Atsu S, Berksun S. Bond strength of three porcelains to two forms of titanium using two firing atmospheres. *J Prosthet Dent.* 2000;84(5):567-74.

BERGMAN, M. *Cast titanium in dental constructions*. Dpnova ab, Malmo: Sweden, 1990. p.32.

Brecker SC. Porcelain baked to gold - a new medium in Prosthodontics. *J Prosthet Dent.* 1956;6(6):801-10.

*De acordo com a norma da UNICAMP/FOP, baseada no modelo Vancouver.
Abreviaturas de periódicos em conformidade com o Medline.

Brown D. All you wanted to know about titanium, but were afraid to ask. *Br Dent J.* 1997;182(10):393.

Cai N, Bunce N, Nunn ME, Okabe T. Porcelain adherence to dental cast cp titanium: effects of surface modifications. *Biomaterials.* 2001; 22(9):979-86.

Caputo AA, Dunn B, Resibick MH. A flexural method for evaluation of metal ceramic bond strenght. *J Dent Res.* 1977;56(12):1501-6.

Craig RG. Cast and wrough base metal alloys. In: *Restorative dental materials.* 10ed.. Saint Louis: Mosby, 1997. p.415-18.

Donachie MJ. Cleaning and finishing. In: *Titanium: a technical guide.* Manchester: ASM International, 1988. p. 87-103.

Gegel HL, Hoch M. Alloy processing. In: *Titanium science and technology.* New York: Plenum Press, 1973. p. 923-31.

Ida K, Takeuchi M, Togaya T, Tsutsumi S. Studies on the dental castings of titanium alloy. Part I. Casting of pure titanium. *J Res Soc Dent Mater Appl.* 1980;37(5):45-52.

Ida K, Togaya T, Tsutsumi S, Takeuchi M. Effect of magnesia investments in the dental casting of pure titanium and titanium alloys. *Dent Mater J*. 1982;1(1):8-21.

Jones TK, Hansen CA., Singer MT, Kessler MP. Dental implications of nickel hypersensitivity. *J Prosthet Dent*. 1986;56(4):507-9.

Kasemo B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. *J Prosthet Dent*. 1983;49(6):832-7.

Kershbaum T. *Atlas de prótese adesiva*. São Paulo: Santos, 1996. p.181-90.

Kimura H, Horning CJ, Okazaki MI. Oxidation effect on porcelain-titanium interface reaction and bond strength. *Dent Mat J*. 1990; 9(1):91-9.

Könönen M, Kivilahti J. Fusing of dental ceramics to titanium. *J Dent Res*. 2001;80(3):848-54.

Lautenschlager EP, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. *Int Dent J*. 1993;43(3):245-53.

Oruç S, Kama B. Investigation of microleakage between titanium and porcelain. *J Oral Rehabil*. 1999;26(6):529-33.

Oshida Y, Reyes MJ. Titanium-porcelain system. Part IV: Some mechanistic considerations on porcelain bond strength. *Biomed Mater Eng.* 2001;11(2):137-42.

Menis DL, Moser JB, Greener EH. Experimental porcelain compositions for application to cast titanium. *J Dent Res.*,1986;65(2):343. [Abstract, 1565]

Papadopoulos T, Tsetsekou A, Eliades G. Effect of aluminium oxide sandblastind on cast commercially pure titanium surfaces. *Eur J Prosthodont Rest Dent.*,2003;7(1):15-21.

Pang IC, Gilbert JL, Chai J, Lautenschlager EP. Bonding characteristics of low-fusing porcelain bonded to pure titanium and palladium-copper alloy. *J Prosthet Dent.* 1995;73(1):17-25.

Probster L, Maiwald U, Weber H. Three-point bending strength of ceramics fused to cast titanium. *Eur J Oral Sci.* 1996;104(3):313-19.

Riley EJ. Ceramo-metal restauration - state of the science. *Dent Clin North Am.*1977;21(4):669-82.

Silver M, Klein G, Howard MC. Platinum-porcelain restaurations. *J Prosthet Dent.* 1956;6(5):695-705.

Taggart VH. A new and accurate method of making gold inlays. *Dent Cosmos*. 1907;49(11):1117-21.

Taira Y, Matsumura K, Tanaka T, Astuta M. Influence of surface oxidation of titanium on adhesion. *J Dent*. 1998;26(1):69-73.

Togaya T, Suzuki M, Tsutsumi S, Ida K. An application of pure titanium to the metal porcelain system. *Dent Mater*. 1983;2(2):210-9.

Troia JR. MG, Henriques GEP, Nóbilo MAA, Mesquita MF. The effect of thermal cycling on the bond strength of low-fusing porcelain to commercially pure titanium and titanium-aluminium-vanadium alloy. *Dent Mater*. 2003;19(8):790-6.

Wang RR, Boile AM. A simple method for inspection of porosity in titanium castings. *J Prosthet Dent*. 1993; 70 (3):275-6.

Wang RR, Fenton A. Titanium for prosthodontics applications: a review of the literature. *Quintessence Int*. 1996;27(6):401-8.

Wang RR, Meyers E, Katz JL. Scanning acoustic microscopy study of titanium-ceramic interface of dental restorations. *J Biomed Mater Res*. 1998; 42(4):508-16.

Wang RR, Welsch G, Monteiro O. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium-ceramic bonding. *J Biomed Mater Res.* 1999;46(2):262-70.

Yilmaz H, Diñer C. Comparison of the bond compatibility of titanium and an NiCr alloy to dental porcelain. *J Dent.* 1999;27(3):215-22.

Zavanelli RA, Henriques GEP, Ferreira I, Rollo JMDA. Corrosion-fatigue life of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloys in different storage environments. *J Prosthet Dent.* 2000;84(3):274-9.

APÊNDICE

Quadro 8.1 - Valores originais da resistência de união obtidos durante o ensaio de flexão para o grupo HF.

Corpo-de-prova	Força (kgf)	Tensão (MPa)
1	0,504	21,968
2	0,546	23,798
3	0,547	23,842
4	0,514	22,404
5	0,543	23,668
6	0,546	23,798
7	0,396	17,260
8	0,383	16,694
9	0,408	17,783
10	0,487	21,227
Média	0,487	21,244

Quadro 8.2 - Valores originais da resistência de união obtidos durante o ensaio de flexão para o grupo HF+ NaOH.

Corpo-de-prova	Força (kgf)	Tensão (MPa)
1	0,744	32,428
2	0,746	32,516
3	0,642	27,983
4	0,715	31,164
5	0,681	29,683
6	0,711	30,990
7	0,720	31,382
8	0,614	26,762
9	0,577	25,150
10	0,710	30,947
Média	0,686	29,900

Quadro 8.3 - Valores originais da resistência de união obtidos durante o ensaio de flexão para o grupo HCl.

Corpo-de-prova	Força (kgf)	Tensão (MPa)
1	0,546	23,798
2	0,541	23,580
3	0,538	23,450
4	0,545	23,755
5	0,546	23,798
6	0,546	23,798
7	0,455	19,832
8	0,544	23,711
9	0,548	23,885
10	0,561	24,452
Média	0,537	23,406

Quadro 8.4 - Valores originais da resistência de união obtidos durante o ensaio de flexão para o grupo HCl+NaOH.

Corpo-de-prova	Força (kgf)	Tensão (MPa)
1	0,744	32,428
2	0,855	37,267
3	0,647	28,201
4	0,661	28,811
5	0,642	27,983
6	0,763	33,257
7	0,664	28,942
8	0,699	30,467
9	0,665	28,985
10	0,731	31,862
Média	0,707	30,820

Quadro 8.5 - Valores originais da resistência de união obtidos durante o ensaio de flexão para o grupo HNO₃.

Corpo-de-prova	Força (kgf)	Tensão (MPa)
1	0,595	25,934
2	0,622	27,111
3	0,599	26,108
4	0,598	26,065
5	0,692	30,162
6	0,578	25,193
7	0,662	28,854
8	0,536	23,362
9	0,633	27,590
10	0,591	25,760
Média	0,611	26,614

Quadro 8.6 - Valores originais da resistência de união obtidos durante o ensaio de flexão para o grupo HNO₃+NaOH.

Corpo-de-prova	Força (kgf)	Tensão (MPa)
1	0,850	37,049
2	0,863	37,615
3	0,792	34,521
4	0,862	37,572
5	0,773	33,692
6	0,695	30,293
7	0,877	38,226
8	0,796	34,695
9	0,755	32,908
10	0,722	31,470
Média	0,799	34,804

Quadro 8.7 - Valores originais da resistência de união obtidos durante o ensaio de flexão para o grupo fabricante.

Corpo-de-prova	Força (kgf)	Tensão (MPa)
1	0,544	23,729
2	0,655	28,549
3	0,477	20,769
4	0,618	26,915
5	0,624	27,207
6	0,639	27,848
7	0,635	27,673
8	0,545	23,755
9	0,561	24,456
10	0,487	21,240
Média	0,573	25,201

Quadro 8.8 - Valores originais da resistência de união obtidos durante o ensaio de flexão para o grupo fabricante+NaOH.

Corpo-de-prova	Força (kgf)	Tensão (MPa)
1	0,744	32,446
2	0,755	32,908
3	0,777	33,845
4	0,718	31,273
5	0,724	31,565
6	0,639	27,848
7	0,735	32,032
8	0,745	32,472
9	0,761	33,174
10	0,787	34,316
Média	0,740	32,182

Tabela 8.1. - Amostragem, médias, desvio padrão e coeficiente de variação para os diferentes tratamentos

TRATAMENTO	N	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	COEFICIENTE DE VARIACÃO (%)
HF	10	21,24	2,90	13,67
HF+NaOH	10	29,89	2,48	8,29
HCl	10	23,40	1,28	5,47
HCl+NaOH	10	30,81	2,92	9,49
HNO ₃	10	26,61	1,91	7,21
HNO ₃ +NaOH	10	34,79	2,76	7,93
Fabricante	10	25,20	2,81	11,17
Fabricante+NaOH	10	32,18	1,79	5,57

DELINEAMENTO EXPERIMENTAL: RESISTÊNCIA DE UNIÃO

NOME DOS FATORES

FATOR	NOME
A	ÁCIDO
B	NaOH

Tabela 8.2. - Análise de variância para ácido, NaOH e interação ácido X

NaOH

CAUSAS DA VARIACÃO	G.L.	S.Q.	Q.M.	VALOR F	PROB. > F
A	3	289,94	96,6483	16,359	0,00001
B	1	1219,2965	1219,2965	206,3893	0,00001
B x A	3	8,5379	2,8459	0,4817	0,0031
Resíduo	72	425,3580	5,9077		
TOTAL	79	1943,1376			

Coeficiente de variação: 8,67 %

Tabela 8.3. - Teste de Tukey para médias da resistência de união para ácidos, dentro de sem NaOH do fator NaOH.

NOME	MÉDIAS	LIMTES DE CONFIANÇA		5%
		Menor	maior	
HNO ₃	26,61	25,76	27,59	a
Fabricante	25,20	23,71	27,67	ab
HCl	23,40	23,38	23,79	bc
HF	21,24	17,78	23,79	c

D.M.S. 5%=2,02452

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si ao nível de significância indicado.

Tabela 8.4. - Teste de Tukey para médias da resistência de união para ácidos, dentro de com NaOH do fator NaOH.

NOME	MÉDIAS	LIMTES DE CONFIANÇA		5%
		Menor	maior	
HNO ₃	34,80	27,98	31,37	a
Fabricante	32,18	31,56	33,16	a
HCl	30,81	28,81	32,41	b
HF	29,89	17,78	23,79	b

D.M.S. 5%=2,86311

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si ao nível de significância indicado

Tabela 8.5. - Teste de Tukey para médias de NaOH, dentro de HF do fator ácido.

NOME	MÉDIAS	LIMTES DE CONFIANÇA		5%
		Menor	maior	
Com NaOH	29,89	27,98	31,37	A
Sem NaOH	21,24	17,78	23,79	B

D.M.S. 5%=2,16827

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si ao nível de significância indicado

Tabela 8.6. - Teste de Tukey para médias de NaOH, dentro de HCl do fator ácido.

NOME	MÉDIAS	LIMTES DE CONFIANÇA		5%
		Menor	maior	
Com NaOH	30,81	28,81	32,41	A
Sem NaOH	23,40	23,38	23,79	B

D.M.S. 5%=2,16827

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si ao nível de significância indicado

Tabela 8.6. - Teste de Tukey para médias de NaOH, dentro de HNO₃ do fator ácido.

NOME	MÉDIAS	LIMTES DE CONFIANÇA		5%
		Menor	maior	
Com NaOH	34,80	32,90	31,37	A
Sem NaOH	26,61	25,76	27,59	B

D.M.S. 5%=2,16827

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si ao nível de significância indicado

Tabela 8.6. - Teste de Tukey para médias de NaOH, dentro de fabricante do fator ácido.

NOME	MÉDIAS	LIMTES DE CONFIANÇA		5%
		Menor	maior	
Com NaOH	32,18	31,56	33,16	A
Sem NaOH	25,20	23,71	27,67	B

D.M.S. 5%=2,16827

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si ao nível de significância indicado.