

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ANA KARINE ROCHA DE ANDRADE NATTRODT**

**AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO POLIMÉRICO DA ZIRCÔNIA  
TETRAGONAL PARA APLICAÇÕES EM PRÓTESES ODONTOLÓGICAS**

**RIO DE JANEIRO  
2023**

ANA KARINE ROCHA DE ANDRADE NATTRODT

AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO POLIMÉRICO DA ZIRCÔNIA  
TETRAGONAL PARA APLICAÇÕES EM PRÓTESES ODONTOLÓGICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em  
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,  
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre  
em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias, D. C.

Rio de Janeiro

2023

©2023

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha  
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Nattrodt, Ana Karine Rocha de Andrade.

AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO POLIMÉRICO DA ZIRCÔNIA TETRAGONAL PARA APLICAÇÕES EM PRÓTESES ODONTOLÓGICAS / Ana Karine Rocha de Andrade Nattrodt. – Rio de Janeiro, 2023.

83 f.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2023.

1. zircônia. 2. revestimento polimérico. 3. cisalhamento. 4. desgaste. 5. cor. 6. odontologia. i. Nelson Elias, Carlos (orient.) ii. Título

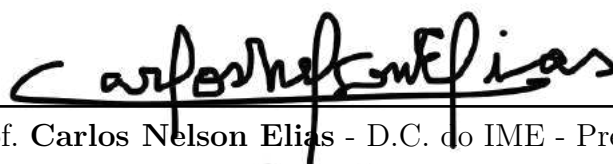
**ANA KARINE ROCHA DE ANDRADE NATTRODT**

**AVALIAÇÃO DO REVESTIMENTO POLIMÉRICO DA  
ZIRCÔNIA TETRAGONAL PARA APLICAÇÕES EM  
PRÓTESES ODONTOLÓGICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.


Orientador(es): Carlos Nelson Elias.

Aprovada em 03 de fevereiro de 2023, pela seguinte banca examinadora:



---

Prof. Carlos Nelson Elias - D.C. do IME - Presidente



---

Prof. Alaelson Vieira Gomes - D.C. do IME



---

Prof. Claudinei dos Santos - D.C. da UERJ



---

Prof<sup>a</sup>. Ana Lúcia Nascimento Oliveira - D.C. do IBMEC

Rio de Janeiro  
2023

*Este trabalho é dedicado aos meus pais, meus irmãos e ao meu esposo.*

# AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pois dEle, por Ele, e para Ele são todas as coisas.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Carlos Nelson Elias, por ter tornado possível o sonho de estudar nessa nobre instituição de ensino.

Agradeço aos meus pais, que nunca mediram esforços para minha formação educacional, resultando em tudo que sou hoje.

Agradeço ao meu esposo, pelo incentivo, paciência e compreensão durante todo o período desse curso que me exigiu grande dedicação.

Agradeço aos meus professores do IME, que muito generosamente compartilharam comigo seus conhecimentos dessa fascinante área da ciência.

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Biomateriais, pela amizade e apoio em diversos momentos desse curso.

Ao meu colega Alessandro Brito Thomaz, por ter partilhado comigo sua brilhante ideia e por ter me apoiado e incentivado em diversas etapas da minha pesquisa.

Agradeço à empresa ProtMat, na pessoa do Dr. Heraldo Elias Salomão, pelo apoio tanto no fornecimento de material para confecção das amostras, como na utilização de equipamentos dentro das suas instalações.

Agradeço aos técnicos Leonardo e Leandro que muito gentilmente me auxiliaram na fase experimental da minha pesquisa no laboratório de ensaios mecânicos.

Agradeço ao Prof. Álvaro e à Prof. Jaqueline, ambos da SE/5, que me auxiliaram nas análises de caracterização ATR-FTIR.

Agradeço à Prof a Márcia Marú, do INMETRO, que generosamente me auxiliou nas análises de resistência ao riscamento.

*“Porque para Deus nada é impossível.”*  
*(Lucas 1:37)*

## RESUMO

A zircônia é uma cerâmica cristalina de alto desempenho, e é o material mais resistente dentre as cerâmicas odontológicas disponíveis. A 3Y-TZP (3% mol ítria) apresenta excelentes propriedades como resistência mecânica e tenacidade, biocompatibilidade e resistência ao desgaste. Porém, para uso na odontologia estética, sua aparência branca e opaca pode ser um fator limitante. Uma alternativa proposta por esse estudo é o revestimento da zircônia através da pintura em pó, com o objetivo de melhorar sua aparência estética, tornando-a mais semelhante aos dentes naturais. Apesar de já amplamente usada na indústria para recobrimento de superfícies metálicas, inclusive com aplicação para materiais odontológicos, ainda não há relatos na literatura de recobrimento com essa técnica para materiais cerâmicos. Os objetivos desse trabalho foram: desenvolver a pintura da zircônia com emprego da tinta em pó, analisar a resistência ao cisalhamento da união tinta/zircônia, avaliar a variação da cor após a degradação hidrotérmica e após a imersão em líquidos corantes, além de avaliar sua resistência ao desgaste. As amostras foram divididas em três grupos, pintados com tintas diferentes: grupo 1 (cor A) – tinta epóxi; grupo 2 (cor B) – tinta poliéster/epóxi; grupo 3 (cor C) – mistura das outras duas tintas. As atividades experimentais foram divididas em três blocos, sendo os dois primeiros para caracterização e análise das amostras sinterizadas de zircônia e o último para caracterização dos pós das tintas utilizadas nessa pesquisa. As caracterizações incluíram: molhabilidade, rugosidade, MEV, EDS, FRX e ATR-FTIR. As amostras foram submetidas às seguintes análises: alteração de cor (após degradação hidrotérmica e após imersão em vinho), resistência ao cisalhamento e resistência ao desgaste. Da análise dos resultados de molhabilidade, observou-se que todas as amostras, independente da tinta utilizada para revestimento e do momento de análise, mantiveram-se hidrofílicas. Após a pintura, os valores médios de rugosidade  $R_a$  e  $P_v$  diminuíram, independente da tinta usada. Porém, tanto após a degradação hidrotérmica, quanto após a imersão em vinho, os valores de  $R_a$  das amostras com recobrimento híbrido (cores B e C) tenderam a aumentar, alcançando os maiores valores de 0,49 (cor B) e 22,9 (cor C) para os parâmetros de  $R_a$  e  $P_v$ , respectivamente. Só houve diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) após a imersão em vinho. Quanto à variação da cor ( $\Delta E$ ), observou-se que a cor A (tinta epóxi) mostrou menores valores de variação de cor, tanto entre a pintura e a degradação, quanto entre a degradação e a imersão em vinho. Os valores de  $\Delta E$  variaram de 2,1 (cor A) a 21,5 (cor C). No ensaio de resistência ao cisalhamento, os resultados obtidos demonstraram que a união tinta em pó/zircônia é forte e segura, sendo os maiores valores médios de tensão cisalhante de 35,7 MPa (cor C). Além disso, a tinta híbrida mostrou melhor desempenho geral que a tinta epóxi. Da análise de resistência ao riscamento linear, a tinta híbrida apresentou maiores valores de resistência ao atrito que a tinta epóxi, não havendo, porém, diferença estatisticamente significativa ( $p > 0,05$ ). Quanto à profundidade do risco, os valores variaram de 0,05 (cor B) a 0,16 (cor C). Concluiu-se que a técnica proposta é viável, porém, mais trabalhos são necessários para melhor entender e caracterizar o mecanismo de união entre os dois materiais.

**Palavras-chave:** zircônia. revestimento polimérico. cisalhamento. desgaste. cor. odontologia.



## ABSTRACT

Zirconia is a high-performance crystalline ceramic and is the toughest material among the dental ceramics available. 3Y-TZP (3% mol ítria) has excellent properties such as mechanical strength and tenacity, biocompatibility and wear resistance. However, for use in aesthetic dentistry, its white and opaque appearance may be a limiting factor. An alternative proposed by this study is the coating of zirconia through powder painting, with the aim of improving its aesthetic appearance, making it more similar to natural teeth. Although already widely used in the industry for coating metal surfaces, including application for dental materials, there are still no reports in the literature of coating with this technique for ceramic materials. The objectives of this work were: to develop zirconia painting with the use of powder paint, to analyze the shear strength of the ink/zirconia union, to evaluate the color variation after hydrothermal degradation and after immersion in dyes liquids, in addition to evaluating its wear resistance. The samples were divided into three groups, painted with different paints: group 1 (color A) - epoxy paint; group 2 (color B) - polyester/epoxy ink; group 3 (color C) - mixture of the other two inks. The experimental activities were divided into three blocks, the first two for characterization and analysis of zirconia sintered samples and the last for characterization of the powders of the paints used in this research. Characterizations included: wettability, roughness, SEM, EDS, XRF and ATR-FTIR. The samples were submitted to the following analyses: color change (after hydrothermal degradation and after immersion in wine), shear resistance and wear resistance. From the analysis of the wettability results, it was observed that all samples, regardless of the paint used for coating and the moment of analysis, remained hydrophilic. After painting, the average values of Ra and Pv roughness decreased, regardless of the paint used. However, both after hydrothermal degradation and after immersion in wine, the Ra values of the samples with hybrid coating (colors B and C) tended to increase, reaching the higher values of 0.49 (color B) and 22.9 (color C) for the Ra and PV parameters, respectively. There was only a statistically significant difference ( $p < 0.05$ ) after immersion in wine. As for color variation ( $\Delta E$ ), it was observed that color A (epoxy ink) showed lower values of color variation, both between painting and degradation, as well as between degradation and immersion in wine.  $\Delta E$  values ranged from 2.1 (color A) to 21.5 (color C). In the shear strength assay, the results obtained showed that the ink/zirconia union is strong and safe, with the highest mean value of shear stress of 35.7 MPa (color C). In addition, hybrid ink showed better overall performance than epoxy ink. From the linear scratch resistance analysis, the hybrid ink presented higher values of friction resistance than the epoxy ink, but there was no statistically significant difference ( $p > 0.05$ ). Regarding the depth of risk, the values ranged from 0.5 (color B) to 0,16 (color C). It was concluded that the proposed technique is feasible, however, more work is needed to better understand and characterize the mechanism of union between the two materials.

**Keywords:** zirconia. polymeric coating. shear. wear. color. dentistry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Zr (metal) e $ZrO_2$ (óxido) . . . . .	20
Figura 2 – Estruturas cristalinas da zircônia pura. Os círculos menores (átomos de Zr), e os círculos maiores (átomos de O) . . . . .	21
Figura 3 – Ilustração esquemática da tenacificação por transformação de fase. . . . .	22
Figura 4 – Processo de envelhecimento ou degradação hidrotérmica. . . . .	25
Figura 5 – Infraestrutura cerâmica ou coping à base de zircônia (Y-TZP) em dente anterior . . . . .	26
Figura 6 – Protótipo de PPR usado no estudo de citotoxicidade da tinta epóxi. . . . .	30
Figura 7 – Arco ortodôntico disponível comercialmente recoberto com tinta polimérica branca. . . . .	31
Figura 8 – Espaço de cor CIE LCh (L = luminosidade, C = croma, h = tonalidade). . . . .	33
Figura 9 – Representação esquemática das análises executadas nas amostras de zircônia do primeiro bloco de análises. . . . .	34
Figura 10 – Representação esquemática das análises executadas nas amostras de zircônia do segundo bloco de análises. . . . .	34
Figura 11 – Representação esquemática das análises executadas nos pós das tintas do terceiro bloco de análises. . . . .	35
Figura 12 – Blocos de zircônia HT SOFT (3Y-TZP) recebidos da ProtMat para preparação das amostras . . . . .	35
Figura 13 – Dispositivo utilizado para corte das amostras a partir dos blocos de zircônia pré-sinterizados . . . . .	36
Figura 14 – Amostras pré-sinterizadas e cortadas para o primeiro bloco de análises. . . . .	36
Figura 15 – Amostras pré-sinterizadas e cortadas para o segundo bloco de análises. . . . .	37
Figura 16 – As três cores de tinta em pó utilizadas: cor A – epóxi; cor B – poliéster/epóxi (híbrida); cor C – mistura de A e B (híbrida). . . . .	39
Figura 17 – (A) Espectrômetro Perkim Elmer (Spectrum 100) com acessório de refletância total atenuada, e (B) amostra posicionada para análise sobre o cristal de diamante . . . . .	41
Figura 18 – (A) Amostra para análise de molhabilidade com as gotas posicionadas sobre sua superfície e (B) imagem da medição do ângulo de contato. . . . .	42
Figura 19 – Equipamento utilizado para pintura das amostras de zircônia . . . . .	43
Figura 20 – Representação do dispositivo para medida de cor da zircônia. . . . .	44
Figura 21 – Dispositivo criado para obstrução da luz e medição correta da cor das amostras . . . . .	44
Figura 22 – (A) Amostra pintada posicionada para análise da cor e (B) resultado mostrado no espectrofotômetro EasyShade . . . . .	45

Figura 23 – Amostras imersas em solução salina posicionadas na autoclave para degradação . . . . .	45
Figura 24 – (A) Desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de resistência ao cisalhamento, e (B) imagem do corpo de prova posicionado na máquina de ensaio (vista lateral). . . . .	46
Figura 25 – Amostra maior do corpo de prova 6 (grupo Y) após separação no ensaio de resistência ao cisalhamento para análise da área de contato no ImageJ	47
Figura 26 – Representação esquemática do ensaio de riscamento linear. . . . .	48
Figura 27 – Espectros obtidos por ATR-FTIR do pó da zircônia e das tintas bege e branca. . . . .	50
Figura 28 – Morfologias do pó branco (cor A - epóxi) com aumentos de 250x e 1000x, obtidas por MEV. . . . .	52
Figura 29 – Morfologias do pó bege (cor B - poliéster/epóxi) com aumentos de 250x e 1000x, obtidas por MEV. . . . .	52
Figura 30 – Valores médios dos ângulos de contato antes da pintura. . . . .	54
Figura 31 – Valores médios dos ângulos de contato após da pintura. . . . .	54
Figura 32 – Valores médios dos ângulos de contato depois da degradação. . . . .	54
Figura 33 – Valores médios dos ângulos de contato após a imersão. . . . .	55
Figura 34 – (A) Imagem 3D da rugosidade superficial de uma amostra antes da pintura, e (B) após a pintura (COR A). . . . .	56
Figura 35 – (A) Imagem 3D da rugosidade superficial de uma após a degradação hidrotérmica, e (B) após a imersão em vinho (COR A). . . . .	56
Figura 36 – Valores médios de Rugosidade (Ra) antes da pintura. . . . .	58
Figura 37 – Valores médios de Rugosidade (Ra) após da pintura. . . . .	59
Figura 38 – Valores médios de Rugosidade (Ra) após a degradação. . . . .	59
Figura 39 – Valores médios de Rugosidade (Ra) após a imersão. . . . .	60
Figura 40 – Valores médios de Rugosidade (Pv) antes da pintura. . . . .	60
Figura 41 – Valores médios de Rugosidade (Pv) após da pintura. . . . .	61
Figura 42 – Valores médios de Rugosidade (Pv) após a degradação. . . . .	61
Figura 43 – Valores médios de Rugosidade (Pv) após a imersão. . . . .	62
Figura 44 – Aspecto final das amostras pintadas (ambas da cor B). . . . .	63
Figura 45 – Aspecto final das amostras pintadas dos três grupos. . . . .	63
Figura 46 – (A) Morfologia da superfície da amostra pintada com a cor A, e (B) morfologia da superfície da amostra pintada com a cor A, após degradação hidrotérmica e imersão em vinho, ambas com aumento de 1.000 x . . . . .	64

Figura 47 – (A) Morfologia da superfície da amostra pintada com a cor B, e (B) morfologia da superfície da amostra pintada com a cor B, após degradação hidrotérmica e imersão em vinho, ambas com aumento de 2.500 x. . . . .	64
Figura 48 – Resultado da análise por EDS da amostra pintada com a cor A. . . . .	65
Figura 49 – Resultado da análise por EDS da amostra pintada com a cor B . . . . .	65
Figura 50 – Valores médios de $\Delta E$ dos grupos . . . . .	66
Figura 51 – Força de compressão máxima até a separação das amostras por cisalhamento (GRUPO X – COR A). . . . .	67
Figura 52 – Força de compressão máxima até a separação das amostras por cisalhamento (GRUPO Y – COR B). . . . .	67
Figura 53 – Força de compressão máxima até a separação das amostras por cisalhamento (GRUPO Z – COR C). . . . .	68
Figura 54 – Tensão cisalhante máxima (MPa) por grupo . . . . .	68
Figura 55 – Aspecto das amostras que fraturaram antes de se separarem no ensaio de resistência ao cisalhamento (uma de cada grupo). . . . .	69
Figura 56 – Aspecto das amostras após separação no ensaio de resistência ao cisalhamento. . . . .	69
Figura 57 – (A) Resultado do ensaio de resistência ao desgaste da amostra 4, e (B) da amostra 5 (GRUPO 1/COR A - tinta epóxi). . . . .	71
Figura 58 – (A) Resultado do ensaio de resistência ao desgaste da amostra 9, e (B) da amostra 10 (GRUPO 2/COR B - tinta poliéster/epóxi). . . . .	71
Figura 59 – (A) Resultado do ensaio de resistência ao desgaste da amostra 14, e (B) da amostra 15 (GRUPO 3/COR C). . . . .	72
Figura 60 – Gráfico comparativo dos valores médios por grupo (força resistiva). . .	72
Figura 61 – Gráfico comparativo dos valores médios por grupo (resistência ao atrito). .	73
Figura 62 – Gráfico comparativo dos valores médios por grupo (profundidade do risco). . . . .	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química da zircônia utilizada (HT SOFT). . . . .	37
Tabela 2 – Propriedades da zircônia utilizada. . . . .	38
Tabela 3 – Parâmetros de sinterização da zircônia utilizada. . . . .	38
Tabela 4 – Especificações das tintas em pó. . . . .	38
Tabela 5 – Divisão e descritivo da preparação das amostras para ensaio de cisalhamento. . . . .	47
Tabela 6 – Resultados da densidade relativa e densidade de massa aparente . . . .	49
Tabela 7 – Resultado da análise por FRX da composição química da tinta branca.	50
Tabela 8 – Resultado da análise por FRX da composição química da tinta bege. .	50
Tabela 9 – Ângulo de contato antes da pintura. . . . .	53
Tabela 10 – Ângulo de contato após a pintura. . . . .	53
Tabela 11 – Ângulo de contato após a degradação. . . . .	53
Tabela 12 – Ângulo de contato após a imersão em vinho. . . . .	53
Tabela 13 – Rugosidade (Ra) por grupo antes da pintura. . . . .	57
Tabela 14 – Rugosidade (Ra) por grupo após a pintura. . . . .	57
Tabela 15 – Rugosidade (Ra) por grupo após a degradação. . . . .	57
Tabela 16 – Rugosidade (Ra) por grupo após a imersão em vinho. . . . .	57
Tabela 17 – Rugosidade (Pv) por grupo antes da pintura. . . . .	57
Tabela 18 – Rugosidade (Pv) por grupo após a pintura. . . . .	58
Tabela 19 – Rugosidade (Pv) por grupo após a degradação. . . . .	58
Tabela 20 – Rugosidade (Pv) por grupo após a imersão em vinho. . . . .	58
Tabela 21 – Resultados da tensão cisalhante máxima por grupo. . . . .	68
Tabela 22 – Resultados da força resistiva máxima (Fx) por grupo. . . . .	74
Tabela 23 – Resultados da profundidade do risco (Z) por grupo. . . . .	74
Tabela 24 – Resultados da resistência ao atrito (Fx/Fz) por grupo. . . . .	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Y-TZP	Zircônia Estabilizada por Ítria
LTD	Low Temperature Degradation
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
FRX	Fluorescência de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
ATR-FITR	Reflectância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
ISO	International Organization for Standardization
10-MDP	10-Metacrilóiloxidecil Di-hidrogênio Fosfato
$\Delta E$	Variação de Cor
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

## LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
% mol	Percentual em mol
% at	Percentual atômico
mm	Milímetro
mm/min	Milímetros por minuto
$\mu\text{m}$	Micrômetro
$\mu\text{l}$	Microlitro
MPa	Megapascal
$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Megapascal multiplicado pela raiz quadrada do metro
%p	Percentual em peso
$\text{g}/\text{cm}^3$	Gramas por centímetros cúbicos
$\text{g}/\text{l}$	Gramas por litro
GPa	Gigapascal
g	Gramas
ppm	Partes por milhão
N	Newton
$\text{mm}^2$	Milímetros quadrados
min	Minuto
PCM	Pés Cúbicos por Minuto
kV	Quilovolt

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1	JUSTIFICATIVA	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	OBJETIVO GERAL	19
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
2.1	A ZIRCÔNIA	20
2.1.1	A ZIRCÔNIA NA ODONTOLOGIA	22
2.1.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS DA ZIRCÔNIA	23
2.1.3	DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA DA ZIRCÔNIA	25
2.1.4	RECOBRIMENTO EM ZIRCÔNIA	26
2.1.5	MAQUIAGEM DA ZIRCÔNIA	27
2.2	REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS	28
2.2.1	PINTURA EM PÓ	29
2.2.2	REVESTIMENTO POLIMÉRICO NA ODONTOLOGIA	30
2.2.3	PRINCÍPIOS DE ADESÃO APLICADOS À PINTURA EM PÓ NA ZIRCÔNIA	31
2.3	MEDIDA DE COR	32
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>34</b>
3.1	MATERIAIS	35
3.2	MÉTODOS	39
3.2.1	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE ZIRCÔNIA	39
3.2.1.1	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA	39
3.2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DAS TINTAS	40
3.2.2.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	40
3.2.2.2	REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (ATR-FTIR)	40
3.2.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	41
3.2.3	ANÁLISE DA MOLHABILIDADE	41
3.2.4	ANÁLISE DA RUGOSIDADE	42
3.2.5	PINTURA	42
3.2.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	43
3.2.7	ANÁLISE DA COR	43
3.2.8	DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA	45



3.2.9	IMERSÃO EM VINHO . . . . .	46
3.2.10	ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO . . . . .	46
3.2.11	ANÁLISE DA RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO LINEAR . . . . .	48
3.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA . . . . .	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>49</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE ZIRCÔNIA . . . . .	49
4.1.1	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA . . . . .	49
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DAS TINTAS . . . . .	49
4.2.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) . . . . .	49
4.2.2	REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA NO INFRAVERMELHO COM TRANS- FORMADA DE FOURIER (ATR-FTIR) . . . . .	50
4.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	52
4.3	ANÁLISE DA MOLHABILIDADE . . . . .	53
4.4	ANÁLISE DA RUGOSIDADE . . . . .	55
4.5	PINTURA . . . . .	63
4.6	MEV/EDS . . . . .	64
4.7	ANÁLISE DA COR . . . . .	65
4.8	ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO . . . . .	66
4.9	ANÁLISE DA RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO LINEAR . . . . .	70
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>75</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>77</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são usados como utensílios domésticos, estruturas, decorações, biomateriais e isolantes elétricos. Na odontologia, são usados há mais de 200 anos para confecção de restaurações indiretas (1). As modificações no processamento têm permitido obter cerâmicas com elevadas propriedades mecânicas para uso como materiais estruturais que exigem boa tenacidade à fratura. As cerâmicas odontológicas constituem um grupo heterogêneo de materiais com propriedades ópticas e mecânicas combinadas com estabilidade química e biocompatibilidade (2).

O desenvolvimento de sistemas computadorizados para a produção de restaurações dentais, associado ao desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, alterou significativamente os procedimentos clínicos e laboratoriais, bem como novas opções de tratamento aos pacientes. Uma das mais significativas mudanças neste cenário foi a introdução de restaurações monolíticas de alta resistência, como a zircônia, com indicação para coroas e pontes na região posterior (3).

A zircônia é um material de alto desempenho que encontra aplicações na indústria biomédica e de energia devido à sua combinação ímpar de resistência, tenacidade à fratura e baixa condutividade iônica. Estas propriedades estão em grande parte associadas com a estabilização das fases tetragonal e cúbica, através de ligações com íons de valências diferentes (4). É o material mais resistente dentre as cerâmicas odontológicas disponíveis. É resistente ao desgaste e à degradação, biocompatível, hipoalergênica, possui baixa toxicidade, é quimicamente inerte e possui algumas propriedades mecânicas semelhantes ao aço (5). Além disso, a zircônia é um ótimo refratário, caracterizada pelo ponto de fusão elevado (aproximadamente 2700 °C) e pela elevada resistência ao ataque químico tanto de ácido quanto de bases fortes (6).

A zircônia estabilizada por ítria (Y-TZP) possui grãos poligonais com tamanho micrométrico que limitam a transmissão de luz (anisotrópico). A zircônia cúbica, com grãos menores, é isotrópica, o que melhora a transmissão de luz. O diferente índice de refração dos materiais que compõem a Y-TZP (zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por ítria) aumenta a reflexão da luz à medida que a transmissão do feixe incidente diminui. Além disso, diferentes índices de refração de esmalte ou dentina, bem como poros na zircônia, produzem dispersão e absorção de luz, resultando em um material opaco. Tal característica pode ser benéfica para casos em que se quer mascarar um único dente descolorido. A zircônia com 4 ou 5 mol % de ítria tem menos translucidez do que o dissilicato de lítio ou esmalte. Para uma restauração anterior altamente translúcida, o dissilicato de lítio ou um recobrimento cerâmico da restauração de zircônia são possíveis soluções (7).

A zircônia branca foi a primeira a surgir no mercado odontológico. As soluções encontradas para sua coloração reduziam suas propriedades mecânicas. A zircônia pura tem baixa fluorescência e é completamente diferente do dente natural. Para superar o problema da cor e da fluorescência, foram sugeridos revestimentos cerâmicos. Porém, em espaços anatômicos insuficientes não é possível obter a espessura adequada (6).

A zircônia estabilizada por ítria submetida ao carregamento mecânico sofre transformação de fase da tetragonal para monoclinica. Esta transformação de fase pode ocorrer na presença de água, sendo tal fenômeno conhecido como degradação hidrotérmica ou degradação a baixa temperatura (Low-Temperature Degradation - LTD) (8). A degradação hidrotérmica a baixa temperatura é um fenômeno de envelhecimento lento que inicia na superfície do material quando em contato com a água, e que induz uma alteração na estrutura cristalina metaestável da zircônia. Várias características do ambiente oral como tensões, temperatura e umidade são condições ideais para desenvolver a LTD (5). Além de sofrerem degradação hidrotérmica na boca, as próteses de zircônia podem alterar sua cor devido ao contato com líquidos ou alimentos corantes e fluidos orais (9).

Diversos estudos foram realizados com restaurações cerâmicas isentas de metal devido às altas exigências estéticas por parte dos pacientes e à busca contínua por materiais com propriedades mecânicas adequadas ao ambiente oral. Restaurações que combinam as propriedades estéticas da porcelana de recobrimento e a alta resistência da infraestrutura Y-TZP foram sugeridas como uma excelente opção restauradora (8). No entanto, não existe ainda um material cerâmico indicado para todas as situações clínicas, demonstrando que existem desafios a serem transpostos pelos pesquisadores na área dos materiais cerâmicos de uso odontológico.

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho é desenvolver um método de coloração da zircônia tetragonal (3Y-TZP), usando um revestimento polimérico (tinta em pó), avaliar sua união ao substrato cerâmico, sua degradação hidrotérmica, a manutenção dos seus parâmetros de cor e sua resistência ao desgaste.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

O revestimento da zircônia parcialmente estabilizada com 3% mol de ítria, através da pintura em pó, tem o objetivo de melhorar sua aparência estética, tornando-a mais semelhante aos dentes naturais. Por este motivo, torna-se necessário investigar a resistência da união tinta/zircônia, além da resistência desse revestimento na presença de degradação hidrotérmica e imersão em líquidos corantes. A zircônia revestida com tinta em pó poderá ampliar as indicações clínicas para seu uso odontológico.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver a pintura da zircônia parcialmente estabilizada com 3% mol de ítria com emprego da tinta em pó e avaliar a viabilidade da técnica para uso em próteses odontológicas.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver o processo de pintura em pó da zircônia com tintas epóxi e híbrida (mistura 70% poliéster/ 30% epóxi);
- Caracterizar os pós das tintas, bem como as superfícies pintadas, por meio de técnicas de FRX, ATR-FTIR, MEV e EDS);
- Comparar a molhabilidade antes e após a pintura, após a degradação hidrotérmica e após a imersão em vinho;
- Comparar a rugosidade superficial antes e após a pintura, após a degradação hidrotérmica, e após a imersão em vinho;
- Avaliar a influência do tipo de revestimento (epóxi ou híbrido) no desempenho quanto à degradação hidrotérmica, estabilidade de cor após imersão em líquidos corantes, resistência ao cisalhamento e resistência ao desgaste.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A ZIRCÔNIA

O metal zircônio (Zr) é um elemento relativamente comum na crosta terrestre, sendo o 17<sup>o</sup> na escala de abundância. A zircônia possui 67% de carácter iônico e pode ser obtida a partir de dois minerais, a zirconita ou zircão ( $ZrO_2-SiO_2$ ,  $ZrSiO_4$ ) e a badeleita (10). Os recursos mundiais dos minérios de zircônio estão estimados em mais de 60 milhões de toneladas. No estado metálico, o zircônio é utilizado sobretudo em liga com ferro, níquel ou nióbio. A adição no aço aumenta a resistência à corrosão, inclusive em temperaturas relativamente elevadas (6). Mostra-se na figura 1 o metal zircônio e pó de zircônia.



Figura 1 – Zr (metal) e  $ZrO_2$ (óxido) Fonte: Wikipédia.

Entre as diversas áreas de aplicação da zircônia, destaca-se a área biomédica devido à sua biocompatibilidade aliada às suas propriedades mecânicas. A zircônia foi utilizada inicialmente na ortopedia (nas próteses de quadril, joelho, cirurgias de mão e coluna vertebral), e mais recentemente na Odontologia (6, 11). Com o desenvolvimento de novas técnicas e de materiais restauradores odontológicos com excelentes características, possibilitou-se aliar tratamentos minimamente invasivos e mais conservadores com a estética e longevidade da restauração (12).

A zircônia pura encontra-se na natureza em três formas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Cada uma delas tem propriedades mecânicas diferentes e são estáveis em determinadas faixas de temperatura, não havendo alteração de composição química entre elas (13, 14). Da temperatura ambiente até 1170 °C, a zircônia tem simetria monoclinica. De 1170 °C a 2370 °C, a fase estável é a tetragonal. A partir de 2370 °C até seu ponto

de fusão (2680°C) a fase estável é cúbica. Na figura 2, estão representadas as três formas cristalográficas da zircônia pura.

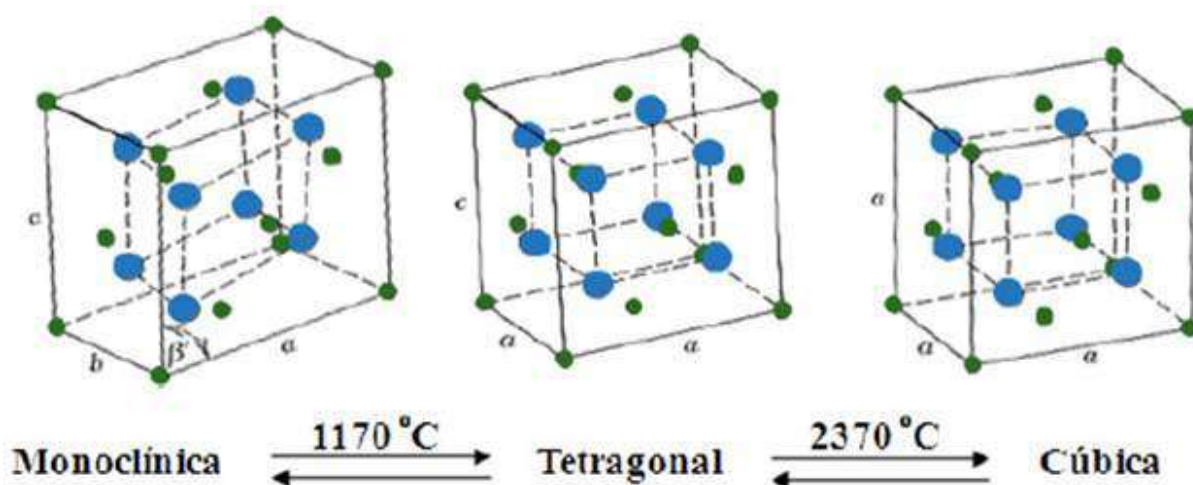


Figura 2 – Estruturas cristalinas da zircônia pura. Os círculos menores (átomos de Zr), e os círculos maiores (átomos de O) (15)

No início da década de 70, engenheiros descobriram que a adição de óxidos estabilizadores à zircônia tornava possível estabilizar a fase tetragonal em temperatura ambiente. A adição desses óxidos, como o  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , entre outros, permite a manutenção da fase tetragonal de forma metaestável. A estrutura tetragonal é a responsável pela alta tenacidade da zircônia, pois durante a aplicação de uma carga externa, a fase tetragonal transforma-se em monoclinica, aumentando o volume da região, criando assim tensões de compressão na ponta da trinca, impedindo sua propagação (14). Tal mecanismo está representado na figura 3.

A 3Y-TZP (3% mol ítria) apresenta excelentes propriedades mecânicas como resistência mecânica e tenacidade, estabilidade química e dimensional, biocompatibilidade e resistência ao desgaste. O principal mecanismo responsável pela sua alta tenacidade à fratura é a transformação de fase induzida por tensão, da fase metaestável tetragonal para a estrutura monoclinica, com aumento de volume de 3 a 4%, causando compressão da ponta da trinca, e dificultando sua propagação no interior do material. O conceito de transformação de fase induzida por tensão da zircônia representa uma das inovações mais notáveis no campo cerâmico, pois tal fenômeno permite um mecanismo adicional de aumento de tenacidade do material (4, 13, 16, 17).

A transformação de fase e o comportamento da zircônia em relação à tensão podem ser explicados em termos do princípio de Chatelier: "quando perturbado, um sistema em equilíbrio tende a reagir para minimizar a perturbação". Quando a zircônia tetragonal é colocada em tensão, minimiza essa perturbação expandindo suas dimensões e transformando-se em zircônia monoclinica. A expansão diminui a tensão inicialmente aplicada. Materiais à

base de zircônia para aplicações odontológicas estão sujeitos a carregamentos devido às cargas mastigatórias no ambiente oral que induzem as transformações da zircônia (18).

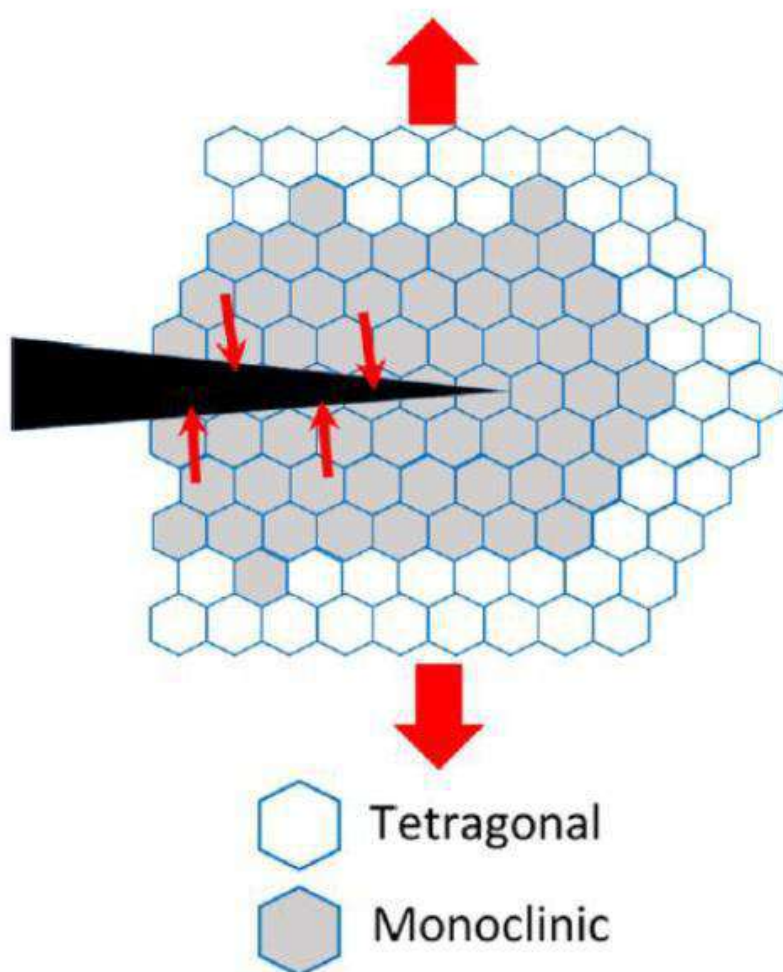


Figura 3 – Ilustração esquemática da tenacificação por transformação de fase (19).

O estabilizador mais comum da fase tetragonal da zircônia para aplicações odontológicas é a ítria ( $Y_2O_3$ ) (16). A zircônia estabilizada por ítria (Y-TZP) é conhecida como policristais de zircônia tetragonal estabilizada por ítria. A Y-TZP forma grãos tetragonais com diâmetro da ordem de 0,3 a 0,5  $\mu m$ , eventualmente associados a uma pequena fração cúbica (20).

### 2.1.1 A Zircônia na Odontologia

O objetivo do tratamento restaurador ou protético é devolver ao paciente a função mastigatória, manter a harmonia com os tecidos orais e mimetizar a aparência natural dos dentes. As técnicas restauradoras sofreram modificações significativas nos últimos anos devido à crescente demanda estética da sociedade (21). Neste contexto, as cerâmicas odontológicas são os materiais mais indicados para a confecção de próteses dentárias, para

restaurar a estética e função de dentes perdidos. As cerâmicas permitem reproduzir as propriedades ópticas dos dentes naturais, com excelente estética e biocompatibilidade (11, 22, 23). Além de melhor estabilidade cromática, baixa retenção de placa bacteriana, resistência ao desgaste, baixa condução térmica, a zircônia tem inércia química (24).

Entre as cerâmicas cristalinas mais utilizadas em odontologia, destacam-se a alumina e a zircônia. Para uso odontológico, a zircônia deve ser, simultaneamente, estável em temperatura ambiente e apresentar a fase tetragonal. No entanto, isso só é possível se a zircônia for estabilizada com outros óxidos (23). Para melhorar a qualidade das próteses e substituir as ligas metálicas das infraestruturas das próteses metalocerâmicas, foram desenvolvidas as cerâmicas 3Y-ZTP. Comparada com outros cerâmicos, a 3Y-TZP é considerada uma "cerâmica de alto desempenho" devido à sua superior resistência à flexão e tenacidade à fratura (25). No caso da 3Y-TZP, a resistência à flexão é de aproximadamente 900 a 1200 MPa (26), sendo estes valores superiores à resistência das cerâmicas empregadas tradicionalmente (27). As próteses destes materiais cerâmicos são usinadas com o emprego de sistemas CAD/CAM (computer-aided design/computer-aided manufacturing), utilizando blocos de 3Y-TZP pré-sinterizados (11).

Com o avanço dos estudos, foram desenvolvidas várias gerações de zircônia. A primeira geração de cerâmicas à base de zircônia continha 3 % mol de ítria como estabilizador. As propriedades mecânicas melhoraram, mas possuía elevada opacidade, sendo indicada principalmente para restaurações bicamadas (recobertas por porcelana). A segunda geração apresentava composição semelhante à primeira, porém, apresentando redução no tamanho de grão e adição de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) para aumentar a translucidez. Com esta alteração foi possível o uso da cerâmica monolítica pela primeira vez. Já a zircônia de terceira geração apresenta maior percentual de óxidos estabilizadores com aumento no percentual de grãos na fase cúbica. Tais grãos são maiores que os tetragonais e aumentam a translucidez do material. Porém, o aumento da fase cúbica diminui ou inviabiliza o mecanismo de tenacificação por transformação de fase, comprometendo a tolerância da zircônia à tensão mecânica. Os blocos de zircônia multicamadas são considerados a 4ª geração deste material. A zircônia de quarta geração reúne a alta resistência flexural da 3Y-TZP e a alta translucidez da 5Y-TZP (13).

### 2.1.2 Propriedades Ópticas da Zircônia

A luz visível abrange uma estreita faixa do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda que variam de 0,4 a 0,7  $\mu\text{m}$ . Quando incide sobre uma superfície, uma parcela da radiação pode ser transmitida através do meio, uma parcela será absorvida, e outra será refletida. Os materiais capazes de transmitir a luz com absorção e reflexão relativamente pequenas são chamados de transparentes. Os translúcidos são aqueles através dos quais a luz é transmitida difusamente. Já os materiais opacos não transmitem a luz



visível (28). A transmitância da faixa de luz visível na zircônia é limitada por fenômenos de espalhamento, como resultado da presença de imperfeições como poros, impurezas, defeitos cristalinos e contornos de grão (29).

O cristal de zircônia 3Y-TZP é birrefringente, pois os cristais tetragonais são anisotrópicos. A refração e transmissão da luz variam de acordo com a orientação cristalográfica (29). A birrefringência ocorre devido à descontinuidade do índice de refração nos contornos dos grãos. Nos casos em que os contornos de grãos adjacentes não apresentem a mesma orientação cristalográfica, há a redução da transmitância da luz devido ao espalhamento (29, 30).

Apesar de apresentar características ópticas superiores a algumas cerâmicas, a 3Y-TZP apresenta alta opacidade e coloração branca, o que limita a reprodução das propriedades dos dentes naturais. Zircônias de alta translucidez (5Y-TZP) foram desenvolvidas para melhorar tais limitações ópticas. Porém, não são indicadas para a confecção de pilares sobre implantes devido à redução das propriedades mecânicas e aumento da susceptibilidade à degradação em baixa temperatura. Estas alterações ocorrem devido à diminuição no percentual de alumina e aumento no tamanho dos grãos da zircônia (31).

A aparência natural de um material estético restaurador, sob diferentes condições de luz é alcançada quando este apresenta fluorescência semelhante ao dente natural. Uma cerâmica que apresenta fluorescência é capaz de simular a naturalidade dental (20). A dentina humana é três vezes mais fluorescente que o esmalte, sendo a principal responsável pela fluorescência do dente natural (32). Quando este é exposto à luz ultravioleta, ele emite uma fluorescência branco-azulada, enquanto aparece amarelo-azulado sob a luz natural (33). A zircônia possui menor fluorescência em relação ao dente natural. Com o desenvolvimento da zircônia colorida foi possível dispor de cores alternativas ao branco. A cor e a fluorescência podem ser controladas através de materiais de revestimento estéticos (6).

Entre as propriedades físicas mais interessantes da zircônia para seu uso na odontologia, destaca-se a translucidez na zircônia 5Y-TZP. Esta propriedade óptica a coloca entre os materiais mais indicados para reconstruções estéticas (6). Devida à alta demanda estética do mercado odontológico, há um grande interesse das pesquisas para se obter uma zircônia com alta translucidez, mantendo suas boas propriedades mecânicas. Os estudos procuram desenvolver uma zircônia cúbica totalmente estabilizada, contendo uma quantidade igual ou superior a 8%mol de  $Y_2O_3$ . Este interesse pode ser explicado devido ao índice de refração isotrópico desta fase cristalina. Portanto, não haverá espalhamento e otimizará a translucidez (34). Zhang et al.(35) (2016) afirmam que, para reduzir a opacidade, pode-se aumentar o percentual de ítria e aumentar o percentual de fase cúbica. Contudo, a resistência da zircônia cúbica totalmente estabilizada por ítria possui dois terços da resistência da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria (22).

### 2.1.3 Degradação Hidrotérmica da Zircônia

Em algumas situações, a transformação de fase de tetragonal para monoclinica pode ocorrer espontaneamente, e prossegue da superfície até o núcleo do material quando exposto a um ambiente úmido em baixas temperaturas (LTD – Low Temperature Degradation). Esse fenômeno foi primeiro relatado por Kobayashi et al (1980) e é amplamente descrito na literatura, ocorrendo em temperaturas tão baixas quanto à temperatura corporal (17). Neste processo, devido à presença de água, ocorre a transformação de fase de tetragonal para monoclinica, iniciando na superfície da cerâmica (25). Essa transformação de fase é do tipo martensítica, onde os átomos se movimentam simultaneamente, em distâncias menores que um diâmetro atômico (9).

O aumento das tensões internas associadas à penetração de água na estrutura desencadeia o início da transformação. A seguir, ocorre uma cascata de eventos, e a transformação, que se propaga no interior de um grão, atinge a superfície, por um mecanismo de nucleação e crescimento (36). Em geral, a degradação hidrotérmica da zircônia aumenta a rugosidade, induz à formação de microtrincas e à exposição de grãos superficiais, comprometendo as propriedades mecânicas (37, 10), como a resistência e a tenacidade à fratura (8). Na figura 4, está representado um esquema da LTD.

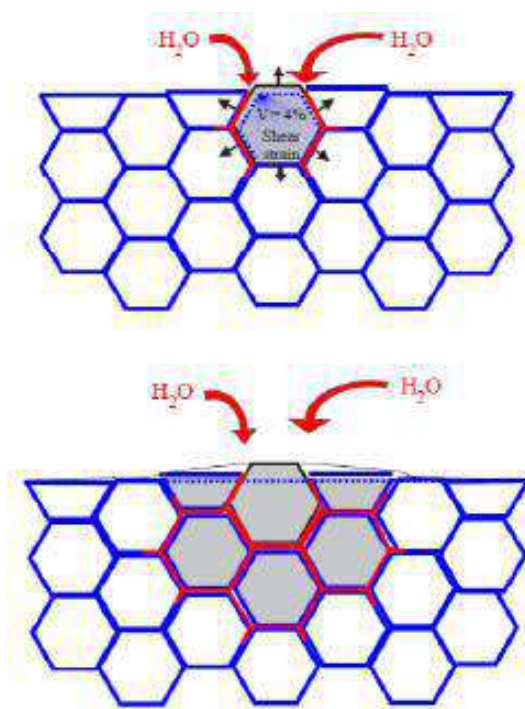


Figura 4 – Processo de envelhecimento ou degradação hidrotérmica: nucleação na superfície de um grão resultando na formação de microtrincas e criando tensões nas adjacências (figura superior); crescimento da zona transformada, com crescimento das microtrincas e aumento da rugosidade da superfície (figura inferior). O padrão vermelho representa a penetração da água devido às microtrincas entre os grãos transformados (19).

Estudos mostram que a composição química, o tamanho do grão e a forma de processamento da zircônia podem afetar seu comportamento de degradação hidrotérmica (9). O efeito da degradação hidrotérmica na zircônia pode ser minimizado por meio de variações na sua composição química e da microestrutura do corpo sinterizado (37).

#### 2.1.4 Recobrimento em Zircônia

A alta resistência mecânica da zircônia faz dela um excelente material para estruturas dentárias. Porém, a sua opacidade e dificuldades de ajustes proximais e oclusais torna a mesma mais indicada para a confecção de infraestruturas ou copings (representado na figura 5) e posterior aplicação de cerâmica de revestimento (38, 14). Restaurações que combinam as propriedades estéticas da porcelana de recobrimento e a alta resistência de uma infraestrutura 3Y-TZP foram sugeridas como uma excelente opção restauradora. No entanto, tais sistemas de reabilitação apresentam problemas como a incompatibilidade (tensão residual) entre a porcelana de cobertura e a zircônia (27).



Figura 5 – Infraestrutura cerâmica ou coping à base de zircônia (Y-TZP) em dente anterior (39).

A interface de união entre a infraestrutura de zircônia e as cerâmicas vítreas utilizadas para o recobrimento, apesar de ser amplamente pesquisada, continua sendo crítica. Vários estudos mostram a elevada incidência de fratura ou delaminação da cerâmica de recobrimento como o principal fator de falha (8, 40). A situação torna-se mais crítica quando o material cerâmico da estrutura e do revestimento possuem diferentes coeficientes de dilatação térmica, induzindo à formação de tensões residuais na estrutura (10).

Restaurações monolíticas (compostas por um único material cerâmico) têm sido indicadas como alternativa aos sistemas clássicos bicamada (zircônia recoberta por porcelana estética). O sistema monolítico possui preparos mais conservadores, evita o lascamento da cerâmica de cobertura (13), e simplifica o processo de fabricação (27). Neste sentido, as restaurações monolíticas Y-TZP têm sido propostas como alternativa para eliminar a presença da porcelana de recobrimento (8).

Apesar das estruturas monolíticas evitarem o problema do lascamento da porcelana de cobertura da 3Y-TZP, elas carecem de translucidez. Além disso, o problema da coloração permanece, uma vez que sua cor natural branca e o alto grau de opacidade da zircônia dificultam a obtenção das características ópticas encontradas nos dentes naturais humanos. Além disso, são comercializados diferentes tipos de zircônia com vários graus de porosidade, afetando a cor final da prótese (11).

A busca por zircônias monolíticas cada vez mais estéticas sem comprometer a durabilidade, com características mais naturais, resistência adequada e que permitam a confecção de restaurações com espessuras mínimas, possibilitando um tratamento mais conservador, tornou-se uma força motriz para o desenvolvimento de novos materiais (41, 42, 43). Adicionalmente, o emprego de uma zircônia mais translúcida favorece a obtenção de resultados estéticos superiores nas próteses com revestimento estético, além de contribuir para uma melhor eficiência na polimerização de cimentos resinosos de fixação fotoativados (35).

### 2.1.5 Maquiagem da Zircônia

Apesar de todas as vantagens citadas da zircônia, como alta resistência mecânica e alta tenacidade à fratura, um problema recorrente neste tipo de material pode ser atribuído à sua coloração e aspecto óptico, uma vez que é opaca, e sua cor branca não é adequada para mimetizar os elementos dentários no tom natural deles. Considerando-se as técnicas de recobrimento existentes no mercado, estas não apresentam durabilidade adequada e nem qualidade estética, em especial para uso na região dos dentes anteriores (11, 44).

Além da estabilização por meio da adição do óxido de ítrio, tem-se agregado outros elementos químicos à zircônia para produzir produtos pigmentados. Essa mudança de cor é feita pela adição de outros óxidos no momento da sinterização dos pós de zircônia, como, por exemplo:  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , etc (44). Assim, pode-se obter um efeito de gradiente de cor semelhante ao da estrutura dentária natural, evitando-se a adição de líquidos corantes. O efeito deletério dos líquidos corantes aplicados por imersão das peças pré-sinterizadas nas propriedades mecânicas da zircônia, assim como a dificuldade em se obter uma pigmentação uniforme e na intensidade ideal, já foi reportado pela literatura (45, 46).

A adição de óxidos para alterar a cor da zircônia, ainda que em baixas concentrações, afeta significativamente a coloração final do cerâmico. Apesar de promissor, existe uma lacuna na literatura sobre a influência da adição dos óxidos nas propriedades mecânicas da zircônia metaestável. Em um estudo *in vitro*, Elias, Mendes e Santos(11) (2017) avaliaram a influência da adição de  $Fe_2O_3$  nas propriedades mecânicas e na microestrutura da zircônia parcialmente estabilizada com 3% de ítria, e concluíram que há influência dessa adição, porém há necessidade de estudos quanto à degradação hidrotérmica.

Kim e Kim(47) (2014) avaliaram o efeito da coloração nas propriedades ópticas da cerâmica de zircônia monolítica. Os autores avaliaram variação de cor ( $\Delta E_{Lab}$ ), translucência e opalescência. Concluíram que, com o aumento do número de aplicações do líquido corante, a luminosidade (L) e opalescência diminuíram, porém, a translucidez não foi afetada. Os valores de  $\Delta E_{Lab}$  variaram de 1,3 a 15,7.

Em um estudo *in vitro*, Nam e Park(46) (2017) avaliaram a influência de diferentes técnicas de coloração e do número de aplicações do corante líquido na dureza da zircônia. Os resultados mostraram que os valores de HV para as amostras pintadas com o corante aquoso foram significativamente maiores do que para o grupo pintado com corante ácido-básico. O número de aplicações do líquido corante afetou a dureza da zircônia para a coloração à base de ácido, mas não a dureza da zircônia colorida com o líquido aquoso.

## 2.2 REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS

Polímeros são macromoléculas que possuem unidades químicas repetidas regularmente ao longo de sua cadeia (meros), ligadas por ligação covalente. O grau de polimerização é o número de meros presentes (48). Os polímeros podem ser classificados em naturais ou sintéticos, dependendo da forma como são obtidos. Os mais utilizados são os sintéticos devido a sua maior estabilidade durante o uso. Os polímeros são amplamente empregados em aplicações biomédicas. Atualmente, mais de 20 tipos de polímeros sintéticos são usados para essa aplicação. São de fácil fabricação com formas variadas, desde partículas a filmes e fios, além de apresentarem custo razoável (49).

Os polímeros são subdivididos em três categorias: termoplásticos, termofixos e elastômeros. A principal diferença entre elas está na união dos seus monômeros. Os polímeros termoplásticos são formados por cadeias longas e as ligações são relativamente fracas do tipo van der Waals, podendo ser simples ou ramificadas. Nos termofixos, também as cadeias são longas, porém, formando estruturas tridimensionais (reticulados), com ligações químicas primárias do tipo covalente. Sua rigidez não se altera com a temperatura. Já os elastômeros, também conhecidos como borrachas, fazem parte dos dois grupos anteriores, podendo ser termoplásticos ou termofixos, porém pouco reticulados, tendo como principal característica a propriedade de alta deformação elástica (acima de 200%) (50).

Dentre os polímeros termofixos, os epóxis são formados de moléculas com anel C-O-C rígido. Porém, durante a polimerização, esses anéis são abertos e as ligações são rearranjadas a fim de unir as moléculas (50). O epóxi apresenta excelentes propriedades mecânicas, além de resistência à corrosão. São também dimensionalmente estáveis, são relativamente baratos e com boas propriedades elétricas. As resinas epóxi endurecem quando se misturam com um agente catalisador (28).

Poliésteres são polímeros que contêm o grupo funcional éster em cada unidade repetida de sua cadeia principal. Formam cadeias a partir de moléculas de ácido e álcool por reação de condensação, tendo a água como subproduto (50). Também são polímeros termofixos e apresentam excelentes propriedades elétricas, são de baixo custo, podendo ser usados em temperatura ambiente e em temperaturas elevadas (28). Os poliésteres naturais e alguns sintéticos são biodegradáveis, mas a maioria dos poliésteres sintéticos não o são (51).

A partir do início do século XX, houve grande desenvolvimento nas matérias-primas usadas para revestimentos, sendo atualmente uma importante aplicação dos polímeros (48). Revestimentos poliméricos vêm ganhando destaque como solução na proteção de materiais metálicos contra corrosão e desgaste (52).

Para que um revestimento cumpra seu papel de estética e proteção, deve apresentar: boa adesão ao substrato, boa resistência à permeabilidade a vapores, principalmente ao vapor d'água, boa resistência à abrasão, boa resistência à ação de agentes químicos ácidos e alcalinos. Deve ainda ser capaz de resistir às expansões e contrações do substrato, não havendo formação de trincas ou o destacamento do mesmo (48).

### 2.2.1 Pintura em Pó

A pintura em pó é um revestimento 100% sólido aplicado como pó seco e, posteriormente, formado em um filme com aplicação de calor (53). As tintas em pó foram desenvolvidas nos Estados Unidos no final da década de 1950. Consistiam apenas em tinta em pó epóxi sólida, pigmentos e endurecedores, misturados a seco com o auxílio de moinho de bolas. Inicialmente, a aplicação era realizada através de leitos fluidizados. Porém, devido à segregação das partículas no tanque de pintura e à consequente alteração da composição, resultava em defeitos e inconstâncias nos resultados estéticos. Somente no início dos anos 60, as primeiras aplicações utilizando pistolas começaram a ser realizadas, o que facilitou muito o processo, deixando os equipamentos operacionais leves e, em alguns casos, automatizados. Com essas melhorias, a indústria começou a aceitar a ideia de que as tintas em pó poderiam ser economicamente viáveis (54).

A pintura em pó é usada principalmente para recobrimento de metais, como aço e alumínio. Tecnologias mais recentes já permitem sua utilização sobre MDF. Além disso, esse tipo de pintura apresenta algumas vantagens sobre a pintura líquida convencional, como, por exemplo, a capacidade de reutilização da tinta (com aproveitamento de até 98% da tinta) e a ausência de compostos orgânicos voláteis, prejudiciais ao meio ambiente (55). É uma tinta monocamada, com espessura variando entre 50 a 120 micrômetros (56).

De acordo com a resina em pó, existem dois sistemas principais de revestimento, os sistemas termoplásticos e termorrígidos. Os revestimentos termorrígidos são resina epóxi,

resina de poliéster e resina acrílica, juntamente com vários endurecedores. O revestimento em pó de resina epóxi tem excelentes propriedades, como resistência à corrosão, dureza, flexibilidade e resistência ao impacto (53).

As tintas em pó são compostas basicamente por: resinas, agentes de cura, pigmentos, cargas funcionais e aditivos. Esses componentes são misturados e processados formando um pó seco que é aplicado sobre a superfície a ser pintada. O material é então submetido a um processo de cura por calor (estufa a 200 ° C por 10 min) que polimeriza a fina camada de pó depositado sob o substrato, pois o polímero funde e ocorre a reação de reticulação (57).

### 2.2.2 Revestimento Polimérico na Odontologia

Para uso em materiais que entrarão em contato com a cavidade oral, além dos aspectos mecânicos, a biocompatibilidade também deve ser considerada (58). Dados da literatura mostram que não há citotoxicidade da pintura epóxi para uso em estruturas metálicas de próteses parciais removíveis (PPRs) (59). Dessa forma, o comportamento biológico desse material é bastante promissor, o que pode permitir que a tinta epóxi seja usada no futuro como uma ferramenta estética para camuflar metais visíveis em PPR, e provavelmente reduzir a corrosão em certos metais. Mostra-se na figura 6 o protótipo da PPR utilizada para avaliar a citotoxicidade da tinta epóxi.



Figura 6 – Protótipo de PPR usado no estudo de citotoxicidade da tinta epóxi (59).

Em odontologia, o epóxi, o Teflon® (politetrafluoroetileno – PTFE) e o polietileno têm sido utilizados para recobrimento de fios ortodônticos e bráquetes. Tal procedimento visa a prevenção de reações alérgicas ao metal, além de proporcionar diminuição da rugosidade superficial e redução do atrito (60). Chaves et al.(61) (2012) relataram que a utilização de material epóxi sobre fios ortodônticos diminuiu a corrosão destes. Na figura 7, mostra-se um exemplo de fio ortodôntico recoberto com resina epóxi.



Figura 7 – Arco ortodôntico disponível comercialmente recoberto com tinta polimérica branca.

### 2.2.3 Princípios de Adesão Aplicados à Pintura em Pó na Zircônia

O conhecimento das propriedades dos materiais envolvidos em um processo de pintura, ou seja, da tinta e do substrato, é muito importante. Na maioria das vezes, tanto as características físicas como químicas do material de recobrimento são bem distintas das do substrato, como, por exemplo, coeficiente de dilatação térmica, resistência à corrosão, módulo de Young, coeficiente de Poisson ou o limite de escoamento. Portanto, a seleção adequada dos materiais para compor o sistema recobrimento/substrato deve ser baseada no ambiente onde o conjunto será inserido, nos tipos de esforços aos quais será submetido, além da devida limpeza da superfície para livrá-la de impurezas, como resíduos sólidos e óleos (62).

Uma vez que se almeja a manutenção da integridade da camada do recobrimento, alguns fatores poderão contribuir na durabilidade do sistema, que é compreendido pela interface formada pelo recobrimento e o substrato. Estes fatores podem estar relacionados com as propriedades do substrato, características do meio onde o sistema é aplicado e as propriedades do recobrimento. Das características do meio em que o componente está inserido, Sørensen et al. (63) (2009), citam o teor da umidade, variação de temperatura, presença de gases, bactérias, ambientes salinos, radiação UV; em relação às propriedades do substrato, são identificados itens como a limpeza e o preparo da superfície antes da aplicação do recobrimento, rugosidade e o tipo de material utilizado (aço inoxidável, alumínio, zinco, etc.) (63).

Uma limitação da zircônia policristalina, para reabilitar os dentes anteriores na forma de facetas, é que este material sendo quimicamente inerte, faz-se necessário criar técnicas alternativas de tratamento de superfície para se obter uma boa adesão ao cimento



resinoso. O tratamento de superfície ideal para cerâmicas à base de zircônia é motivo de preocupação até os dias atuais (16). Foram estudadas várias estratégias para aumentar a rugosidade da superfície da zircônia, seja por métodos mecânicos ou químicos. Estas metodologias aumentam a área de adesão para penetração do cimento resinoso e criam microrretenções. Entre os tratamentos mais utilizados estão o jateamento de superfícies com partículas de alumina, a silanização, a silicatização, e o uso de um monômero fosfatado (MDP) que pode estar presente no cimento resinoso ou ainda associado ao agente de união silano. O tratamento de superfície das cerâmicas policristalinas não está totalmente estabelecido entre os pesquisadores. O questionamento permanece quanto à longevidade da união (64, 23).

As vantagens da técnica de jateamento com partículas de alumina não é consenso entre os autores. Os que defendem a técnica afirmam que esta apresenta características positivas porque esse procedimento iniciaria uma transformação de fase levando a tensões de compressão na superfície do material, restringindo assim a propagação da fratura na ponta da trinca. Além disso, proporcionaria a remoção de uma camada de cerca de 60  $\mu\text{m}$  da superfície da zircônia criando irregularidades, aumento da energia livre de superfície, aumentando a molhabilidade (16, 14). Os pesquisadores que não indicam esta técnica apontam que o impacto das partículas de jateamento cria defeitos na superfície da cerâmica, gerando áreas de concentrações de tensões, fragilizando o material, diminuindo seu desempenho a longo prazo em cerca de 20 a 30% (64, 16) .

Outro método descrito na literatura para tratamento de superfície da zircônia é a silicatização, que consiste em recobrir a superfície da cerâmica com sílica, por meio do jateamento de partículas de óxido de alumínio modificados por sílica, permitindo assim o processo de silanização (aplicação do agente silano que forma ligações com a sílica da superfície da cerâmica e com a matriz resinosa dos cimentos adesivos). Porém, esse método tem demonstrado baixa incorporação de sílica à cerâmica, além de ser sensível ao processo de degradação hidrotérmica, comprometendo a estabilidade da ligação (16).

## 2.3 MEDIDA DE COR

A medida da cor por meio do olho humano é um método de avaliação pouco preciso e subjetivo. Para resolver esse problema, há dispositivos especiais, chamados de espectrofotômetros, capazes de realizar medidas profissionais e reproduzíveis com mais precisão. Um espectrofotômetro pode captar diferenças imperceptíveis aos olhos humanos, e então mostrá-las em forma numérica.

A Comissão Internacional de Iluminação, conhecida como CIE, International Commission on Illumination ou Commission Internationale de l'Eclairage, é uma entidade independente, sem fins lucrativos, sediada em Viena (Áustria), fundada em 1913. A CIE,

considerada a autoridade na ciência de luz e cor, definiu três espaços de cor, dentre eles o CIE LCh. O sistema LCh usa o mesmo diagrama que o espaço de cor Lab, mas usa coordenadas cilíndricas ao invés de coordenadas retangulares ou cartesianas. Neste espaço de cor, L indica luminosidade ou brilho (o mesmo do espaço CIE Lab), C representa a saturação ou matiz, e h é o ângulo de tonalidade. O valor de saturação C, representa a distância do eixo de luminosidade (L) e inicia em zero no centro. O ângulo de tonalidade (h) começa no eixo +a, e se movimentava em sentido anti-horário, e é expresso em graus (65). Na figura 8, representa-se o espaço de cor CIE LCh.

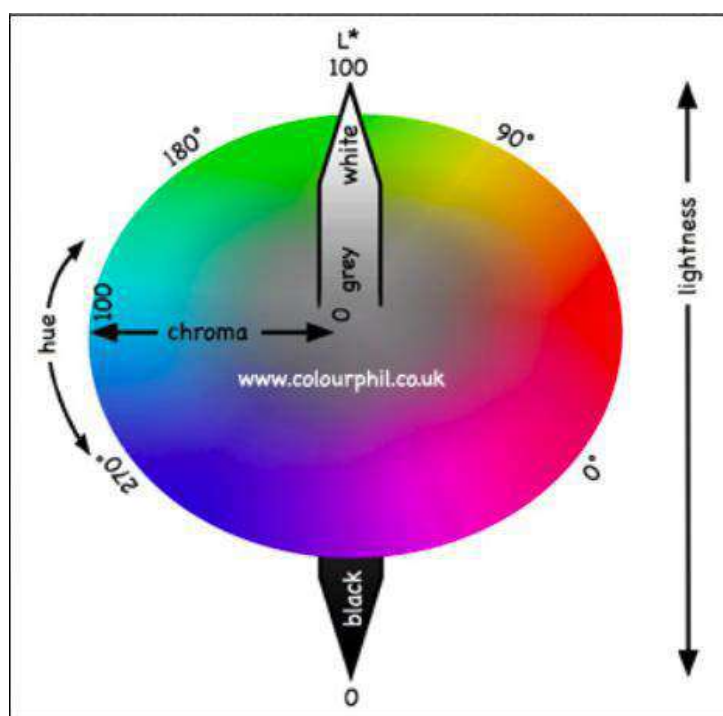


Figura 8 – Espaço de cor CIE LCh (L = luminosidade, C = cromância, h = tonalidade).

No estudo das cores, um cálculo para encontrar a diferença de cor ( $\Delta E$ ) foi criado para representar quantitativamente a divergência percebida entre dois espécimes coloridos sob determinadas condições experimentais (66). De acordo com Oliveira et al.(9)(2022), para o cálculo do  $\Delta E$  usa-se a expressão:  $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ . Para encontrar o  $\Delta E$  usando os parâmetros do espaço de cor CIE LCh, é necessária a conversão dos valores de “C” para “a”, e de “h” para “b”, respectivamente, e substituir esses valores encontrados na fórmula mencionada. No próprio espectrofotômetro, é possível fazer essa conversão de forma simples e precisa.

Para interpretação qualitativa e comparação dos dados encontrados a partir da fórmula anteriormente citada, utiliza-se a seguinte classificação:  $\Delta E < 1$  (mudança de cor imperceptível),  $1 < \Delta E < 3.3$  (mudança de cor aceitável), e  $\Delta E > 3.3$  (mudança de cor inaceitável) (9).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, foi avaliada a resistência à adesão, à degradação hidrotérmica e ao riscamento, além da estabilidade de cor após imersão em líquidos corantes, de um revestimento polimérico (epóxi ou poliéster/epóxi) na zircônia parcialmente estabilizada por 3% mol ítria (3Y-TZP). As atividades experimentais foram divididas em três blocos, sendo os dois primeiros para as amostras sinterizadas de zircônia recobertas com a tinta em pó e o último para os pós das tintas utilizadas nessa pesquisa. Todos estão representados nas figuras 9 a 11.



Figura 9 – Representação esquemática das análises executadas nas amostras de zircônia do primeiro bloco de análises.

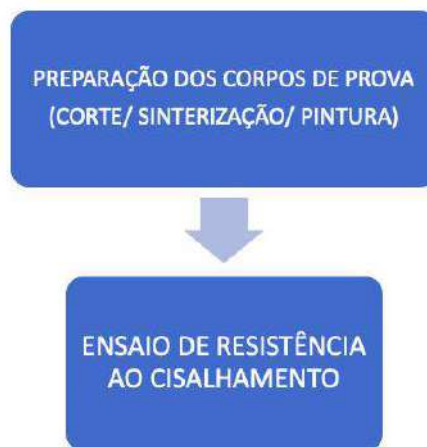


Figura 10 – Representação esquemática das análises executadas nas amostras de zircônia do segundo bloco de análises.



Figura 11 – Representação esquemática das análises executadas nos pós das tintas do terceiro bloco de análises.

### 3.1 MATERIAIS

Foram utilizados blocos pré-sinterizados de zircônia tetragonal HT SOFT (3Y-TZP) cedidos pela empresa ProtMat Materiais Avançados (Juiz de Fora, MG). Na figura 12, mostram-se os blocos como recebidos.

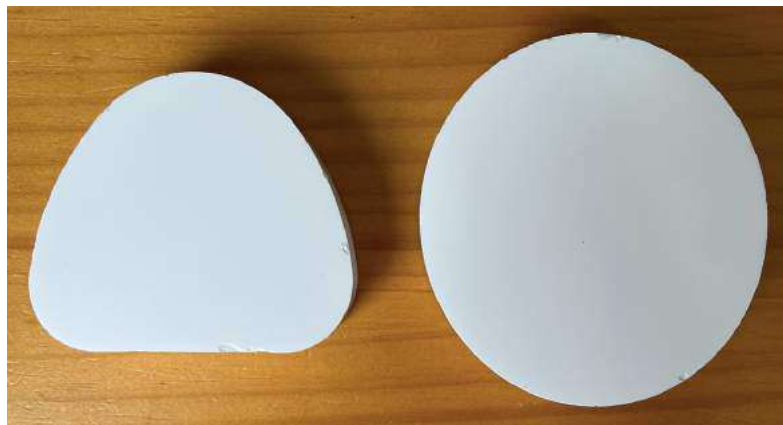


Figura 12 – Blocos de zircônia HT SOFT (3Y-TZP) recebidos da ProtMat para preparação das amostras.

As amostras foram cortadas 25% maiores que o tamanho final desejado prevendo-se a contração ocorrida durante a sinterização do material. Utilizou-se o dispositivo mostrado na figura 13 para o corte das amostras, composto por um motor de prótese dentária (Marathon 3 Champion-Talmax produtos de Prótese Dentária Ltda, Curitiba, Paraná, Brasil) de 45W e 35.000 RPM, montado acoplado a uma bancada de madeira revestida por alumínio. Para o corte, foram utilizados discos de corte diamantados com diâmetro de 19 mm e 0,15 mm de espessura (American Burrs) . Após o corte, as amostras foram lixadas com lixa d'água de gramatura 400 para remoção de irregularidades grosseiras. As amostras

utilizadas no primeiro bloco de análises tinham as seguintes medidas aproximadas: 10mm x 12mm x 5mm. Para o segundo bloco de análises, a amostra maior tinha aproximadamente 23mm x 10mm x 5mm, e a menor, 10mm x 12mm x 5mm. Nas figuras 14 e 15, estão representadas as amostras utilizadas nos dois primeiros blocos de análises, ainda pré-sinterizadas.



Figura 13 – Dispositivo utilizado para corte das amostras a partir dos blocos de zircônia pré-sinterizados.



Figura 14 – Amostras pré-sinterizadas e cortadas para o primeiro bloco de análises.

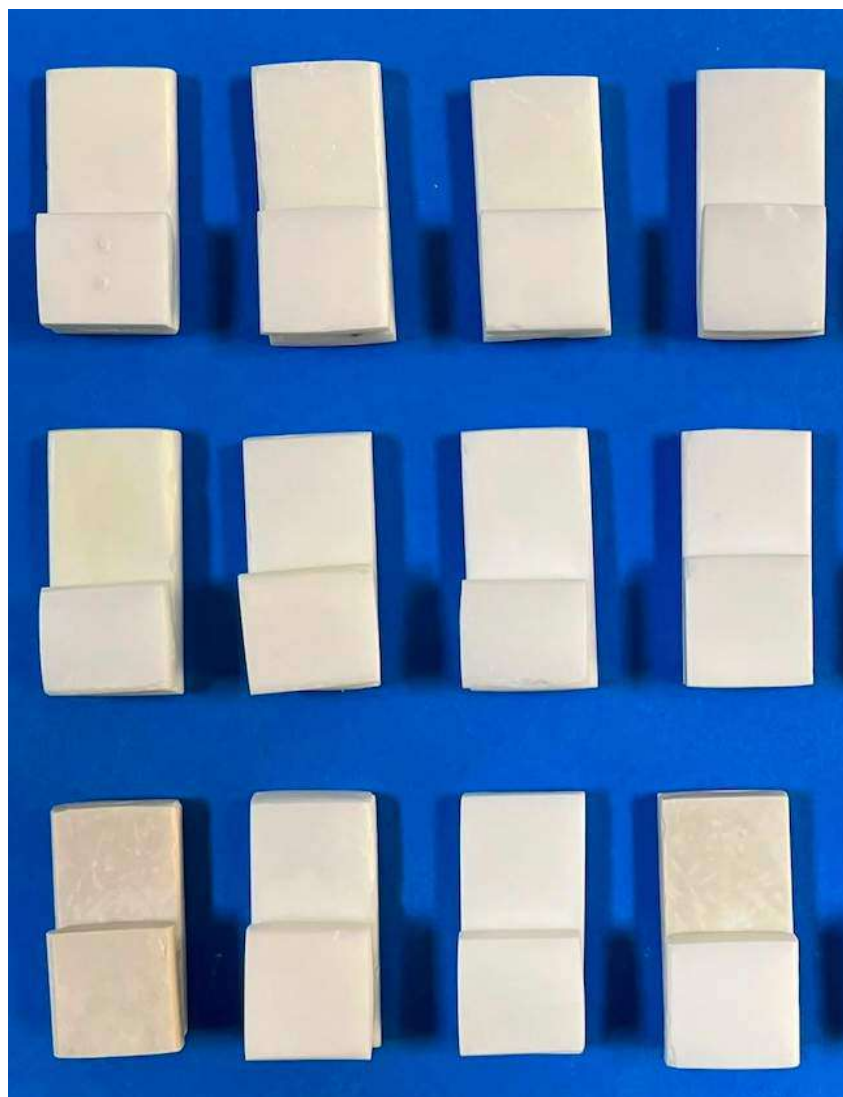


Figura 15 – Amostras pré-sinterizadas e cortadas para o segundo bloco de análises.

Nas tabelas 1 e 2 são descritas a composição química e as propriedades da zircônia utilizada para a preparação das amostras. Na tabela 3, são informados os parâmetros de sinterização fornecidos pelo fabricante das placas de zircônia, também utilizados nesse estudo.

Tabela 1 – Composição química da zircônia utilizada (HT SOFT).

Componente	%p
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,15 ± 0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25 ± 0,10
SiO <sub>2</sub>	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,04

Fonte: ProtMat Materiais Avançados.

Tabela 2 – Propriedades da zircônia utilizada.

Propriedade	Valor
Translucidez (%)	38
Densidade após sinterização (g/cm <sup>3</sup> )	6,05
Resistência à flexão (MPa)	1200
Dureza Vickers (GPa)	13,0
Tenacidade à fratura KIC (MPa.m <sup>1/2</sup> )	9,0
Biocompatibilidade /ISO 10993-5	Não citotóxico
Coefficiente de expansão térmica (x10 <sup>-6</sup> /°C)	10,6

Fonte: ProtMat Materiais Avançados.

Tabela 3 – Parâmetros de sinterização da zircônia utilizada.

Parâmetro de Sinterização	Unidade	Patamar 1	Patamar 2
Taxa de aquecimento	°C/min	12	5
Temperatura	°C	1170	1530
Tempo de Permanência	min	30	120

Fonte: ProtMat Materiais Avançados.

As tintas em pó utilizadas para recobrimento das amostras desse estudo foram da marca NOBAC da empresa WEG (WEG Indústrias Químicas SA, Guaramirim, Santa Catarina). A cor A (epóxi) é chamada de branca pelo fabricante. A cor B (poliéster/epóxi) é denominada de bege. Por fim, a cor C foi obtida pela mistura manual de 800g da cor A com 200g da cor B, sendo, portanto, também composta de poliéster/epóxi. Tal procedimento foi realizado devido à impossibilidade de aquisição de uma terceira cor mais próxima à cor dos dentes naturais. Na tabela 4, estão especificadas as cores com as quais as amostras foram pintadas, de acordo com o grupo, e as especificações das tintas. Na figura 16, estão representadas as três diferentes cores dos pós utilizadas nesse estudo.

Tabela 4 – Especificações das tintas em pó.

GRUPO	AMOSTRAS	COR	ESPECIFICAÇÕES
1	1, 2, 3, 4, 5	A	Politherm 34 NOBAC (branco) / Epóxi
2	6, 7, 8, 9, 10	B	Politherm 30 NOBAC (bege) / Poliéster/Epóxi (70:30)/ Microtexturizada
3	11, 12, 13, 14, 15	C	Mistura das cores A e B na proporção de 4 (800g) :1 (200g)

Fonte: Autora.



Figura 16 – As três cores de tinta em pó utilizadas: cor A – epóxi; cor B – poliéster/epóxi (híbrida); cor C – mistura de A e B (híbrida).

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE ZIRCÔNIA

#### 3.2.1.1 Determinação da Densidade Relativa

Para determinação da densidade relativa utilizou-se a razão entre a densidade de massa aparente das amostras sinterizadas e a densidade teórica, de acordo com a EQ. 3.1.

$$P_{Rel} = \left( \frac{P_{Sint}}{P_{Teorica}} \right) \times 100(\%) \quad (3.1)$$

Onde:

$P_{Rel}$  - Densidade relativa,

$P_{Sint}$  - Densidade de massa aparente das amostras sinterizadas,

$P_{Teorica}$  - Densidade de massa aparente teórica da zircônia.

A densidade teórica informada pelo fornecedor dos blocos sinterizados foi de 6,05 g/cm<sup>3</sup> (Tabela 2). Para a determinação da densidade de massa aparente, pelo princípio de Arquimedes, foram feitas cinco medições para uma amostra de cada grupo, utilizando a balança analítica Gehaka modelo AG200 (Ind. e Com. Eletro-Eletronica Gehaka Ltda., Brasil) com precisão de 10<sup>-4</sup> g. A massa foi medida com a amostra totalmente imersa em um becker contendo água purificada por osmose reversa à temperatura ambiente, suspenso por um fio de Raiglon com 0,165mm de espessura. Em seguida, a medida foi tomada com a amostra repousando sobre o fundo do recipiente. A temperatura da água foi medida



empregando-se um termopar tipo K em conjunto com o multímetro Fluke 179 (Fluke Corporation - Washington, USA).

A densidade de massa aparente foi calculada aplicando-se a EQ. 3.2:

$$p_{Sint} = \frac{M_2}{M_1} x P_{H_2O}(T) \quad (3.2)$$

onde:

$P_{Sint}$  → Densidade de massa aparente das amostras sinterizadas,

$M_1$  - Massa da amostra imersa suspensa pelo fio de nylon,

$M_2$  → Massa da amostra imersa repousando no fundo do recipiente,

$P_{H_2O}(T)$  → Densidade da água na temperatura  $T_{amb}$ .

## 3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DAS TINTAS

### 3.2.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Como as composições químicas das tintas eram patenteadas, os pós das tintas foram caracterizados por meio de análise quantitativa da composição química pela técnica de espectroscopia por fluorescência de raios-X. Os ensaios foram realizados com o espectrômetro da marca PANalytical (Zetium, Holanda) com o auxílio do software Epsilon 3 Omnion versão 1.6.A disponível no Laboratório de Biomateriais do Instituto Militar de Engenharia. Ressalta-se que, por meio dessa técnica de caracterização, apenas os elementos químicos com número atômico maior que 12 podem ser detectados.

### 3.2.2.2 Reflectância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Foi também realizada a caracterização dos pós das tintas e do pó da zircônia por meio da Reflectância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR). A análise FTIR permite a identificação de estruturas a partir de vibrações características de cada grupo funcional da amostra. Os espectros foram adquiridos através de um espectrômetro Perkin Elmer (Spectrum 100) com um acessório de refletância total atenuada (ATR Universal, na gama de número de ondas de 650-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), disponível na SE/5 do IME (figura 17). Uma pequena quantidade de cada pó foi colocada sobre o cristal de diamante/ZnSe. Os espectros foram coletados como resultado de 4 varreduras com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas em temperatura ambiente.



Figura 17 – (A) Espectrômetro Perkim Elmer (Spectrum 100) com acessório de refletância total atenuada, e (B) amostra posicionada para análise sobre o cristal de diamante.

### 3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por fim, os pós das tintas tiveram suas morfologias analisadas por meio do MEV, modelo Quanta FEG, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, Brasil. Foram utilizados os aumentos entre 500 e 15000x, tensão de 5.00 kV, spot size de 5.0 ou 5.5 e distância de trabalho de 7,8 a 12,9 mm.

### 3.2.3 ANÁLISE DA MOLHABILIDADE

A medida de molhabilidade das amostras foi feita através da medida do ângulo de contato. Foi utilizada água destilada, com o emprego da técnica da gota séssil, com aproximadamente  $2\mu\text{L}$  cada gota. O equipamento utilizado foi o goniômetro FTA 100 (FirstTen Angstroms, Portsmouth, VA, EUA), disponibilizado no Laboratório de Biomateriais do Instituto Militar de Engenharia. Foram realizadas 5 (cinco) medidas em cada amostra, em locais diferentes, para melhor avaliação do referido parâmetro. As medidas da molhabilidade foram feitas antes e após a pintura, após a degradação em autoclave e após a imersão em vinho. Antes das análises, as amostras foram lavadas em água destilada e secas em estufa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1h. Na figura 18, tem-se uma amostra com as gotas na sua superfície para a análise da molhabilidade. O objetivo foi avaliar se o revestimento polimérico altera o caráter hidrofílico da zircônia.

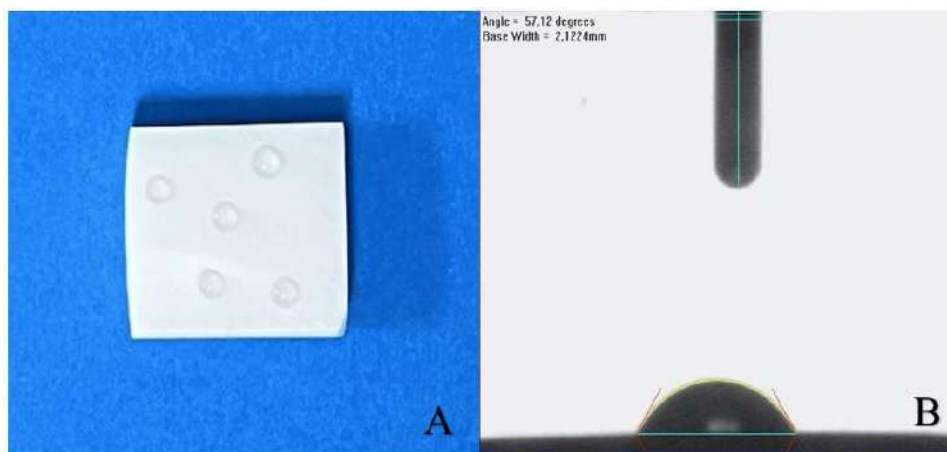


Figura 18 – (A) Amostra para análise de molhabilidade com as gotas posicionadas sobre sua superfície e (B) imagem da medição do ângulo de contato.

### 3.2.4 ANÁLISE DA RUGOSIDADE

A análise da rugosidade superficial das amostras foi feita com o uso do Rugosímetro por Interferometria Óptica Zygo NewView 7100 (Zygo Corporation, Middlefield, CT, EUA), disponibilizado no Laboratório de Biomateriais do Instituto Militar de Engenharia. Mediu-se o parâmetro Ra (média aritmética dos valores absolutos das alturas do perfil ao longo do comprimento avaliado) e o parâmetro Pv (valores médios de pico e vale medido na amostra). Foram realizadas 5 (cinco) medidas em cada amostra. As rugosidades foram medidas nas seguintes etapas:

- a) Antes e após a pintura;
- b) Após a degradação hidrotérmica;
- c) Após imersão em líquidos corantes.

O objetivo da análise foi avaliar se houve alteração significativa dos parâmetros de rugosidade da zircônia após a pintura, além de avaliar os parâmetros obtidos após o revestimento quando na presença de degradação hidrotérmica e imersão em líquidos corantes, comparando o desempenho das tintas entre si.

### 3.2.5 PINTURA

As superfícies das amostras foram atacadas com ácido fluorídrico (HF) a 10% por 1 min. Em seguida foram lavadas em água corrente por 1 min e lavadora ultrassônica por 15 min. Foram secas manualmente e então recobertas com a tinta em pó, de acordo com a cor selecionada para cada grupo. O equipamento utilizado foi especialmente desenvolvido para a execução desse trabalho pela empresa CETEC (figura 19). A vazão de ar comprimido de saída na pistola foi de 2,6 PCM, e o tempo de aplicação do pó foi em torno de 5s em cada amostra. Após a pintura, as amostras foram mantidas na estufa a 200 °C por 10 min para

completa cura da tinta.



Figura 19 – Equipamento utilizado para pintura das amostras de zircônia.

### 3.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Duas amostras pintadas (uma da cor A e outra da cor B) foram analisadas por meio do MEV, modelo Quanta FEG, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, Brasil. Foram utilizados os aumentos entre 500 e 15000x, tensão de 5.00 kV, spot size de 5.0 ou 5.5 e distância de trabalho de 7,8 a 12,9 mm. Realizou-se também a caracterização por EDS, acoplado ao MEV, para uma análise química qualitativa e semiquantitativa, estimando a concentração dos elementos presentes nos revestimentos poliméricos.

### 3.2.7 ANÁLISE DA COR

As cores das amostras pintadas foram avaliadas com os parâmetros L, C e h (luminosidade, saturação e tonalidade), utilizando-se um espectrofotômetro (Easy Shade – VITA), cedido pela empresa ProtMat Materiais Avançados. Os valores de L, C, h foram convertidos para L, a, b para que fosse possível o cálculo do  $\Delta E$  por meio da fórmula  $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ . O objetivo da análise da cor é obter parâmetros de comparação para verificar o efeito da degradação hidrotérmica e/ou da imersão em líquidos corantes nas amostras pintadas. A análise da cor foi feita nas seguintes etapas:

- a) antes e após a degradação hidrotérmica;
- b) após a imersão em líquidos corantes.

Para a análise adequada da cor por meio da completa obstrução à passagem da luz, foi criado um dispositivo representado nas figuras 20 e 21, idealizado por Heraldo Elias Salomão (ProtMat) e desenvolvido pelo doutorando Alessandro Brito Thomaz.

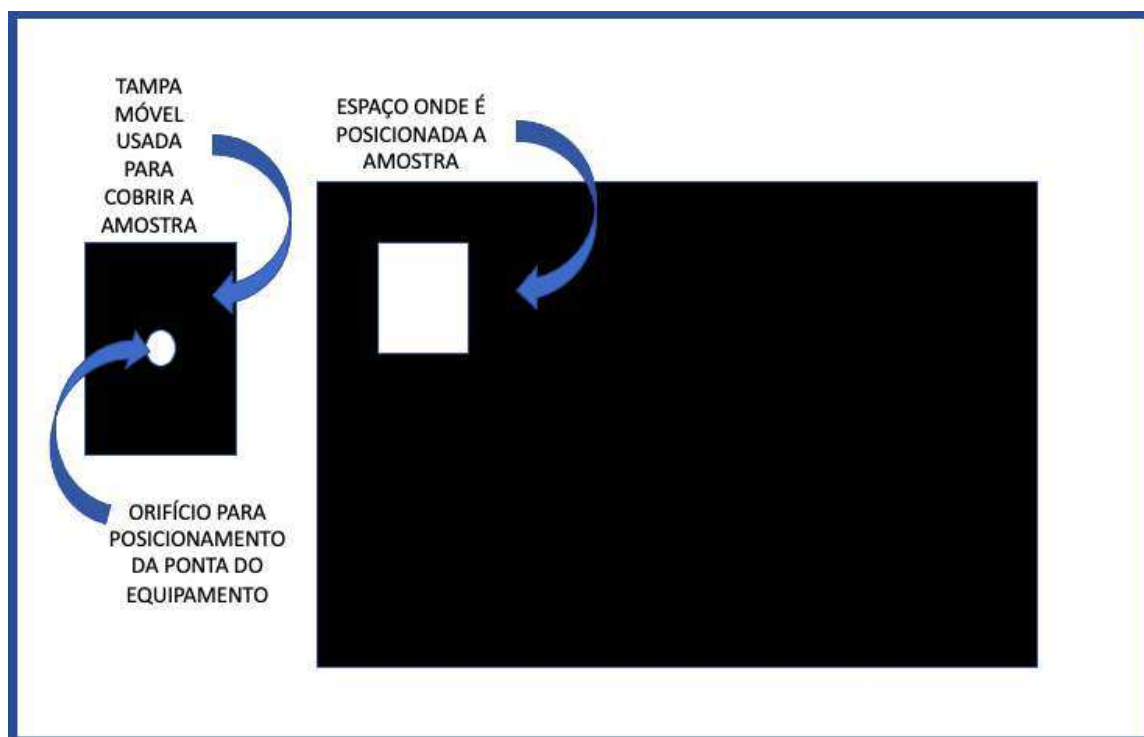


Figura 20 – Representação do dispositivo para medição de cor da zircônia.

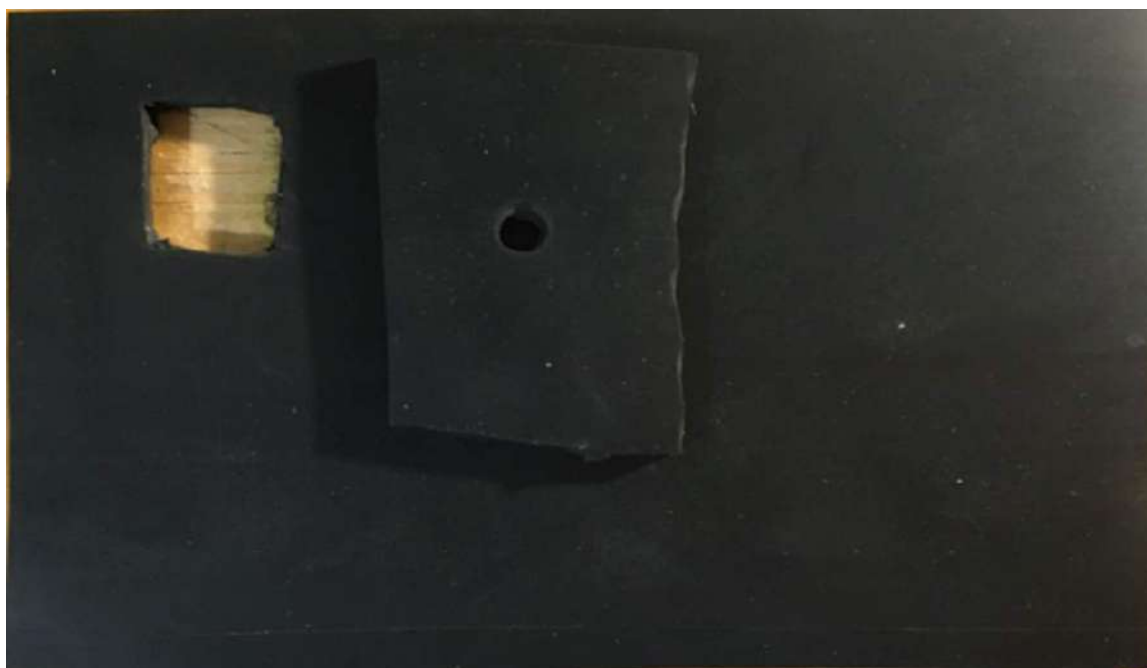


Figura 21 – Dispositivo criado para obstrução da luz e medição correta da cor das amostras.

Mostra-se na figura 22, uma amostra posicionada no dispositivo para medição de cor e o resultado obtido no espectrofotômetro EasyShade.

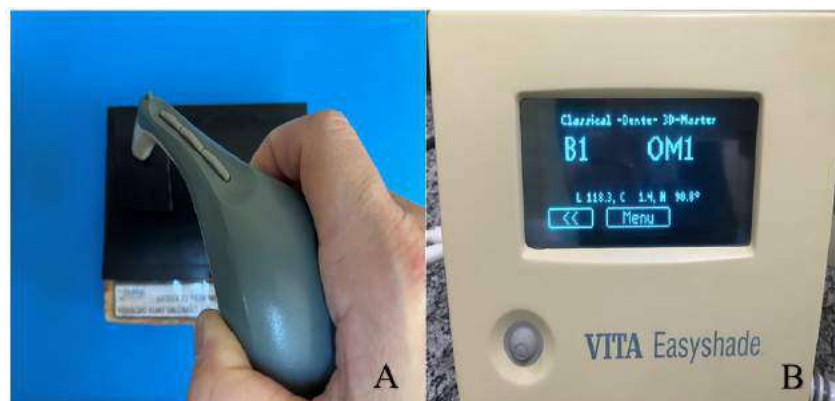


Figura 22 – (A) Amostra pintada posicionada para análise da cor e (B) resultado mostrado no espectrofotômetro EasyShade.

### 3.2.8 DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA

Para simular a degradação hidrotérmica que ocorre na cavidade oral, as amostras foram aquecidas em autoclave (marca Cristófoli - Vitale Class) até a temperatura de 129 °C e pressão de 1,7 kg/cm<sup>2</sup>, permanecendo nessas condições durante de 10 (dez) horas. Durante esse tempo, amostras permaneceram imersas em solução salina 0,5g/L, sendo esse volume constantemente mantido entre os ciclos. Na figura 23, mostram-se as amostras posicionadas na autoclave. Não houve interesse na avaliação da transformação de fase da zircônia ocorrida durante a degradação. Por outro lado, buscou-se avaliar o comportamento do revestimento polimérico.

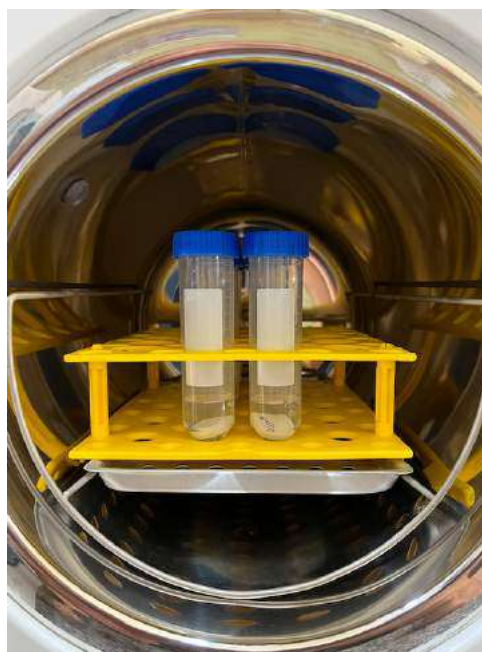


Figura 23 – Amostras imersas em solução salina posicionadas na autoclave para degradação.

### 3.2.9 IMERSÃO EM VINHO

As amostras foram imersas em vinho tinto, à temperatura ambiente, por 14 (quatorze) dias, com o objetivo de avaliar o efeito das bebidas corantes sobre a rugosidade e mudança de cor, com ou sem degradação hidrotérmica em autoclave. Após esse período, as amostras foram lavadas em água corrente por 1 min, e em lavadora ultrassônica por 15 min.

### 3.2.10 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO

Foram realizados ensaios de resistência ao cisalhamento para quantificar a tensão cisalhante máxima da interface de união da tinta em pó e a zircônia. Os ensaios foram realizados empregando a máquina universal de ensaios EMIC modelo DL10000 (EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda, Brasil) do Laboratório de Ensaio Mecânicos do Instituto Militar de Engenharia, com velocidade de 0,5 mm/min e célula de carga de 5000 N.

Para a execução do referido ensaio, foram confeccionados corpos de prova formados por duas amostras de zircônia sinterizadas de dimensões diferentes (maior – 10 x 36mm e menor – 10 x 14mm), conforme imagens na figura 24.

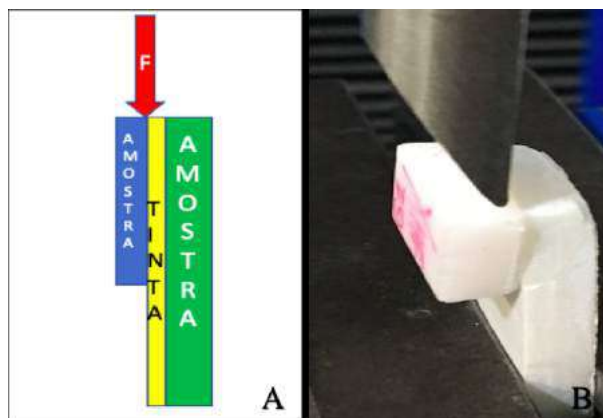


Figura 24 – (A) Desenho esquemático do corpo de prova para ensaio de resistência ao cisalhamento, e (B) imagem do corpo de prova posicionado na máquina de ensaio (vista lateral).

Os corpos de prova foram divididos em três grupos, preparados de acordo com os procedimentos descritos na tabela 5. Cada corpo de prova era composto de duas amostras pintadas (uma maior e outra menor) com suas faces pintadas voltadas uma para a outra. Destaca-se que nenhum material adesivo foi colocado entre as superfícies. O preparo das superfícies também foi apenas com ácido fluorídrico (HF) a 10% por 1 min.

Para o cálculo das tensões cisalhantes máximas (MPa), foi usada a EQ. 3.3, sendo a força atuante no presente estudo a de compressão.

Tabela 5 – Divisão e descritivo da preparação das amostras para ensaio de cisalhamento.

<b>GRUPO X / COR A</b> (CP 1, 2, 3, 4)	<b>Amostra (maior) – pintada em uma das faces (com a cura em estufa);</b> <b>Amostra (menor) - revestida com tinta em pó em uma das faces (sem a cura em estufa);</b> <b>Cada par de amostras foi colocado em contato, sendo a face pintada da amostra maior voltada para face revestida da amostra menor.</b> <b>As duas amostras foram colocadas juntas para curar em estufa a 200º C, por 10 min;</b>
<b>GRUPO Y / COR B</b> (CP 5, 6, 7, 8)	
<b>GRUPO Z / COR C</b> (CP 9, 10, 11, 12)	

Fonte: Autora.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3.3)$$

onde:

 $\tau$  - Tensão cisalhante (MPa)

F - Força aplicada (N)

A - Área da seção resistente (mm<sup>2</sup>)

A área foi calculada utilizando-se as imagens das amostras separadas após o ensaio, por meio do software ImageJ, como exemplificado na figura 25.



Figura 25 – Amostra maior do corpo de prova 6 (grupo Y) após separação no ensaio de resistência ao cisalhamento para análise da área de contato no ImageJ.



### 3.2.11 ANÁLISE DA RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO LINEAR

A análise da resistência ao desgaste dos revestimentos usados nesse estudo foi feita por meio do ensaio de resistência ao riscamento linear, com base na norma ASTM G171-03. Esse ensaio permite a verificação do comportamento dos materiais quanto ao atrito. O ensaio consistiu em pressionar um indentador através da superfície das amostras, com aplicação de carga crescente. O ensaio foi realizado pelo INMETRO em 06 (seis amostras), sendo duas de cada grupo/cor. Na figura 26, mostra-se uma representação esquemática do ensaio de riscamento linear.

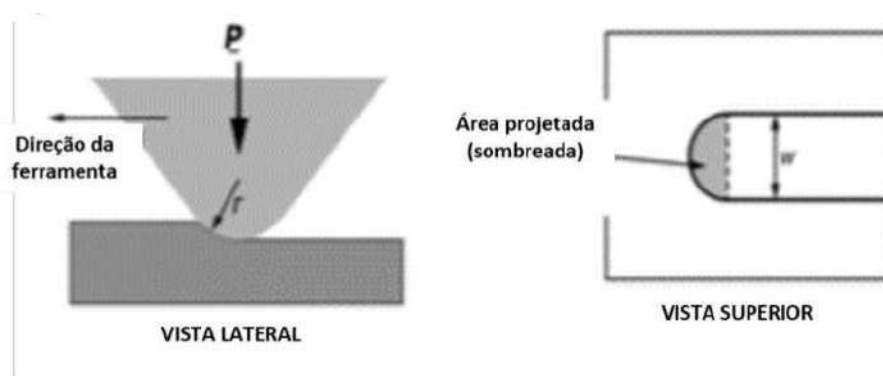


Figura 26 – Representação esquemática do ensaio de riscamento linear. Fonte: ASTM (2009).

## 3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados coletados foram armazenados em planilha eletrônica e depois importados e analisados no software estatístico, o Programa R, na sua versão mais atualizada à época das análises. O escopo principal da análise foi avaliar a diferença entre as médias das métricas das variáveis consideradas, frente as etapas de exposição das amostras (antes da pintura, após a pintura, após a degradação e após a imersão) e os diferentes tipos de coloração (1/COR A, 2/COR B e 3/COR C). A significância foi avaliada através de Análise de Variância (ANOVA), para comparar a distribuição de três ou mais grupos de amostras independentes. Entretanto, o resultado da ANOVA evidencia que a distribuição de pelo menos um dos grupos se difere das demais, mas não indica entre quais grupos a diferença é significativa. Assim, utilizou-se o Teste de Tukey para comparações múltiplas. Em todos os testes utilizou-se o nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ), como critério de rejeição de que não existe diferença entre os grupos analisados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE ZIRCÔNIA

#### 4.1.1 Determinação da Densidade Relativa

Os valores de densidade relativa e densidade de massa aparente (média e o desvio padrão) obtidos para as amostras analisadas, após a sinterização, estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6 – Resultados da densidade relativa e densidade de massa aparente

DENSIDADE RELATIVA (% densidade teórica)		DENSIDADE DE MASSA APARENTE (g/cm <sup>3</sup> )	
MÉDIA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
99,899	0,274	6,064	0,0038

Fonte: Autora.

Todas as amostras apresentaram densidade relativa acima de 99 %, indicando que a densificação obtida após o tratamento térmico de sinterização foi satisfatória, e que o material apresenta um baixo percentual de porosidade.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DAS TINTAS

#### 4.2.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica não destrutiva que permite identificar os elementos químicos (número atômico maior que 12) presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (% peso) de que cada elemento na amostra (análise quantitativa). Com a fluorescência é possível analisar elementos desde o Be (berílio) até o U (urânio) com concentração de 100% de peso até níveis de ppm.

Nas tabelas 7 e 8, são apresentados os resultados das análises por fluorescência. Nota-se que ambos os pós possuem maior quantidade de Ti (titânio), possivelmente na forma de rutilo, normalmente utilizado como corante branco em tintas. Já em segundo lugar, na cor A, encontrou-se o elemento Ba (bário), e na cor B, o Ca (cálcio), ambos também utilizados como corantes pela indústria de tintas.

Tabela 7 – Resultado da análise por FRX da composição química da tinta branca.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA TINTA BRANCA					
Ti (%)	Ba (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Outros (%)
77,237	18,467	0,06	0,38	0,4	3,356

Fonte: Autora.

Tabela 8 – Resultado da análise por FRX da composição química da tinta bege.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA TINTA BEGE					
Ti (%)	Ca (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	Outros (%)
59,153	22,835	0,96	0,15	0,388	16,514

Fonte: Autora.

#### 4.2.2 Reflectância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Da análise por ATR-FTIR dos pós das tintas e do pó da zircônia, obtiveram-se os espectros na figura 27.

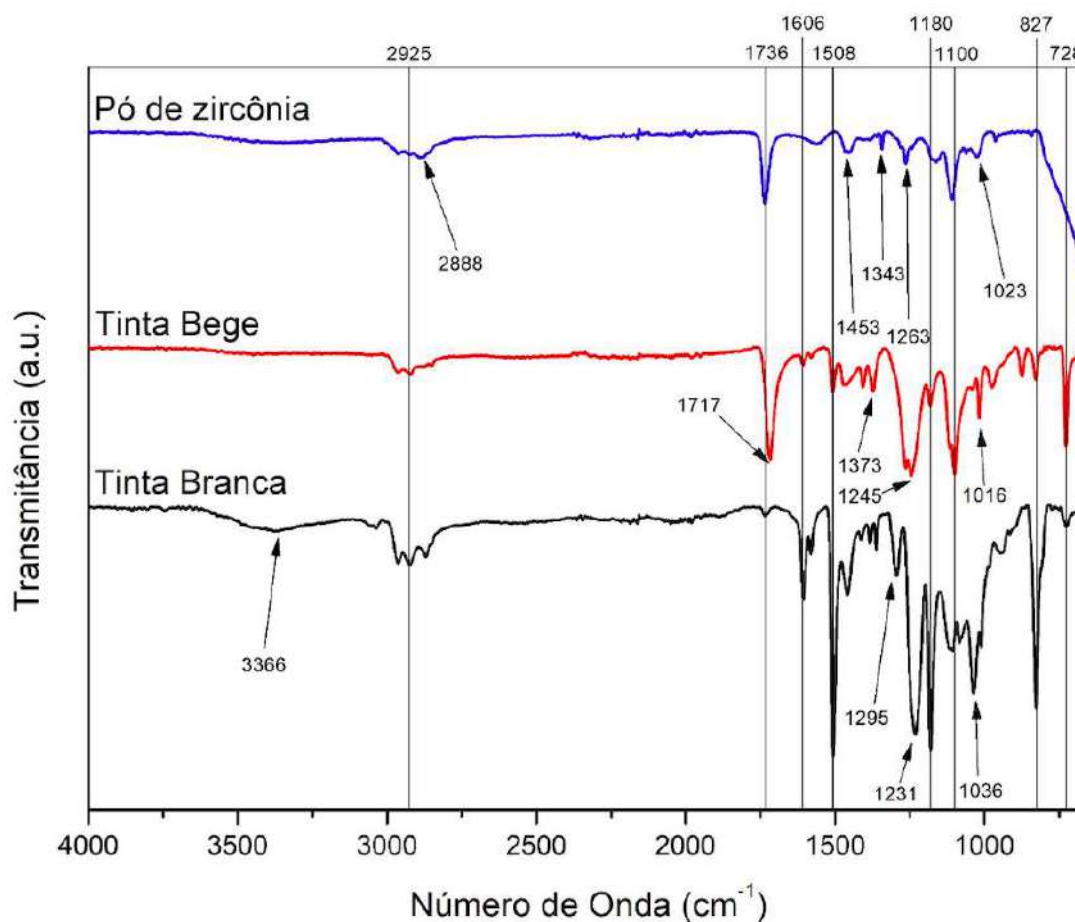


Figura 27 – Espectros obtidos por ATR-FTIR do pó da zircônia e das tintas bege e branca.

O espectro da tinta branca apresenta típicas bandas de absorção observadas para uma resina epóxi. Entre 3600 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ , encontra-se uma banda de absorção de curta intensidade característica da ligação OH, corroborando os resultados encontrados por Fernandes et al.(67) (2018). Sua baixa intensidade está relacionada ao baixo número de grupos OH presentes nas moléculas dessa resina. Em seguida, encontramos em todas as amostras ensaiadas picos baixos indicando as ligações C-H aromáticas, entre os números de onda de 3100 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Novamente, entre 1780 e 1690  $\text{cm}^{-1}$  todas as amostras apresentaram picos relacionados a ligações químicas C=O. Especificamente, para as amostras de pó de zircônia e tinta branca, em 1736  $\text{cm}^{-1}$  trata-se do grupo funcional aldeído, enquanto na tinta bege, com um número de onda um pouco menor, com 1717  $\text{cm}^{-1}$ , trata-se de um grupo funcional éster, de acordo com os resultados obtidos por Koto e Soegijono(68) (2019).

Para a tinta bege obter um pico de alta intensidade relacionado a grupos funcionais éster é algo natural à estrutura química de sua resina, composta majoritariamente por poliéster. Entretanto, para a tinta branca, que se trata apenas pela resina epóxi, ligações de dupla "O" não são naturais à sua estrutura química, logo, supõe-se que o grupo funcional aldeído encontrado pode estar relacionado à ação microbiana desse material. A 1606  $\text{cm}^{-1}$ , em alta intensidade na tinta branca e menor intensidade na tinta bege, observa-se uma típica banda da ligação aromática C=C, seguida por uma forte banda em 1508  $\text{cm}^{-1}$ , característica de um composto nitrogenado (N-O) que se repete em 1295  $\text{cm}^{-1}$  na tinta branca.

Adiante, entre 1465 e 1365  $\text{cm}^{-1}$  são vistos pequenos picos de diferentes picos de ligações C-H. Em, 1275 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , tanto na tinta branca quanto na bege, encontra-se ligações C-O-C comumente encontrada em resinas poliméricas. Ainda em ambas as tintas, tem-se uma banda em 1180  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser relacionada tanto a um grupo funcional éster ou álcool, seguida por outras pequenas bandas de grupos funcionais álcool. Especialmente na tinta branca, encontra-se uma banda em 1036  $\text{cm}^{-1}$  relacionada a um composto sulfóxido (S=O) conhecido por sua característica antimicrobiana em algumas moléculas. As demais bandas entre 1000 e 650  $\text{cm}^{-1}$  indicam diferentes tipos de ligações C=C e C-H, presentes em anéis aromáticos e outras estruturas comuns tanto nas resinas epóxi quanto nas resinas de poliéster.

Quanto ao pó de zircônia, destaca-se um pico em 1736  $\text{cm}^{-1}$  como banda correspondente ao estiramento da ligação C=O. Em 1100  $\text{cm}^{-1}$ , tem-se um pico característico da vibração de estiramento das ligações C-O. Não foi possível nesses espectros de análises, devido à abrangência da faixa de números de onda utilizada, detectar os picos característicos do modo de deformação de ligação Zr-O<sub>2</sub>-Zr e estiramento assimétrico Zr-O, que estariam em torno de 700-400 $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Da análise morfológica por meio do MEV dos pós das tintas (branca e bege), obtiveram-se as imagens das figuras 28 e 29.

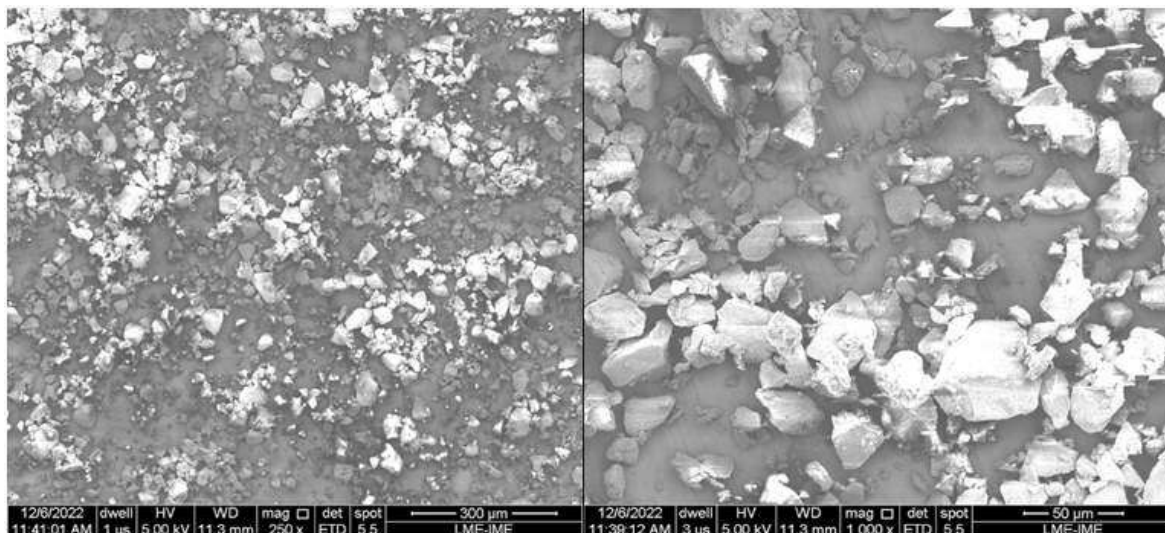


Figura 28 – Morfologias do pó branco (cor A - epóxi) com aumentos de 250x e 1000x, obtidas por MEV.

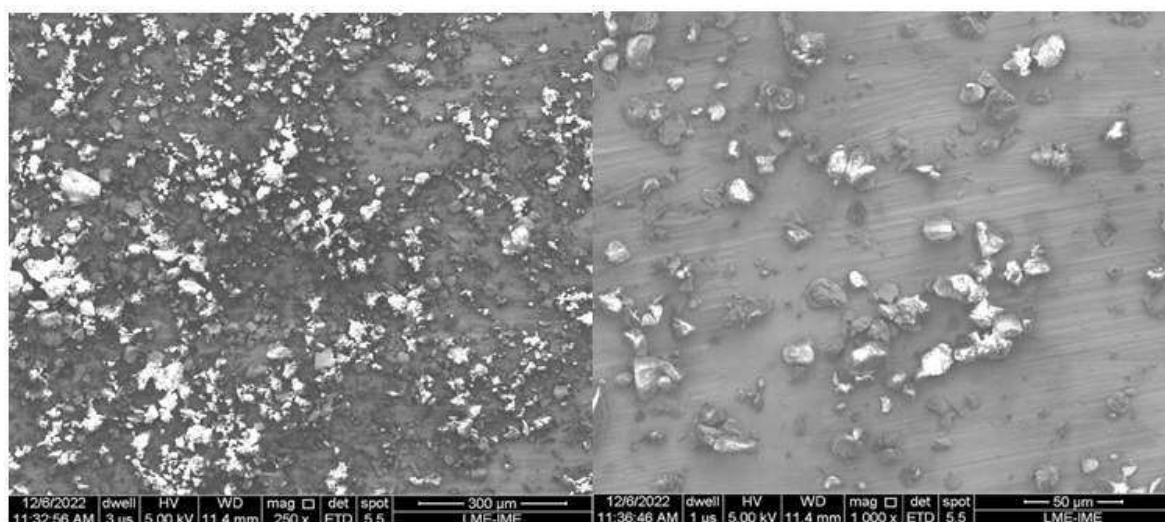


Figura 29 – Morfologias do pó bege (cor B - poliéster/epóxi) com aumentos de 250x e 1000x, obtidas por MEV.

Pode-se observar que as imagens ficaram pouco nítidas, devido à pouca condutividade dos pós das tintas, e que as partículas tinham tamanhos variados na escala micrométrica. Além disso, comparando-se as imagens obtidas com o aumento de 1000x, percebe-se que o pó bege apresentou partículas menores que as do pó branco, o que pode ter influenciado no grau de porosidade final do revestimento após a cura.

### 4.3 ANÁLISE DA MOLHABILIDADE

A molhabilidade (ângulo de contato) das amostras foi quantificada antes e após a pintura, após a degradação hidrotérmica e após a imersão em vinho, utilizando o método da gota séssil, aplicando-se 5 (cinco) gotas em cada amostra. Os resultados dos ângulos de contato, por grupo, são mostrados nas tabelas 9 a 12 e representadas no gráfico da figura 30 a 33.

Tabela 9 – Ângulo de contato antes da pintura.

GRUPO/COR	MÉDIA (°)	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	67,1	14,9	0,79
2/ COR B	72,2	5,0	
3/ COR C	68,1	4,2	

Fonte: Autora.

Tabela 10 – Ângulo de contato após a pintura.

GRUPO/COR	MÉDIA (°)	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	80,7	2,0	0,06
2/ COR B	75,5	1,0	
3/ COR C	77,3	2,8	

Fonte: Autora.

Tabela 11 – Ângulo de contato após a degradação.

GRUPO/COR	MÉDIA (°)	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	82,2	1,6	0,21
2/ COR B	77,6	4,0	
3/ COR C	80,0	2,3	

Fonte: Autora.

Tabela 12 – Ângulo de contato após a imersão em vinho.

GRUPO/COR	MÉDIA (°)	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	81,7	3,7	0,67
2/ COR B	79,5	5,0	
3/ COR C	82,4	3,0	

Fonte: Autora.

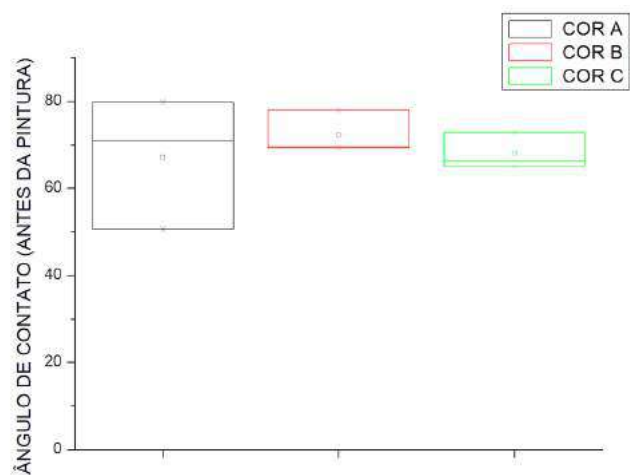


Figura 30 – Valores médios dos ângulos de contato antes da pintura.

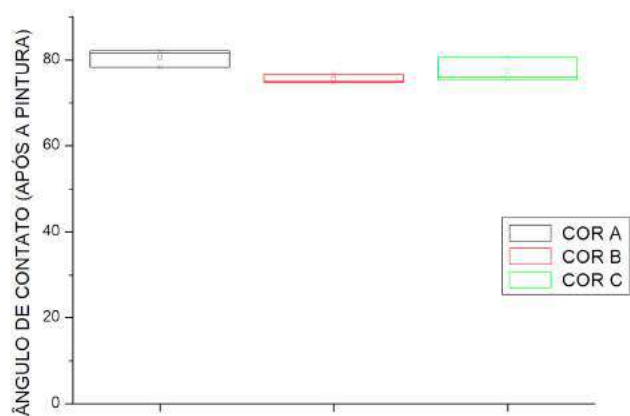


Figura 31 – Valores médios dos ângulos de contato após da pintura.

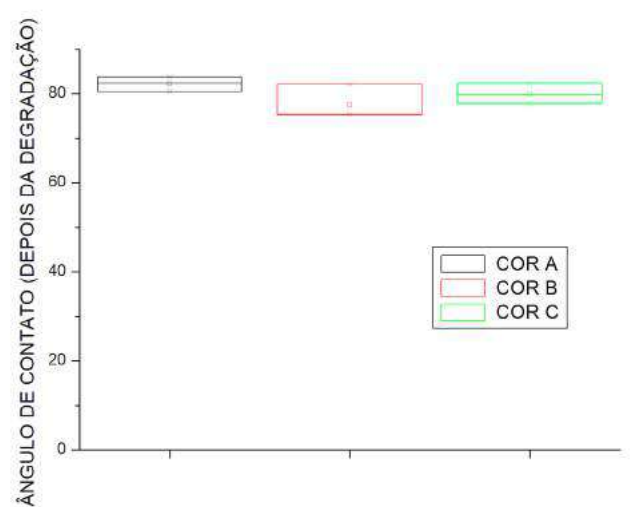


Figura 32 – Valores médios dos ângulos de contato depois da degradação.

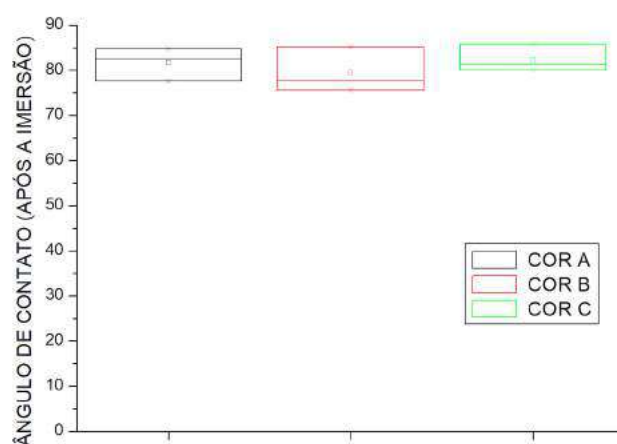


Figura 33 – Valores médios dos ângulos de contato após a imersão.

A molhabilidade de uma superfície pode ser estimada pela tendência de um líquido se espalhar em um substrato sólido, e é geralmente quantificada usando o ângulo de contato aparente. Em termos gerais, uma superfície é definida como hidrofóbica quando o ângulo de contato ultrapassa  $90^\circ$ , e hidrofílica quando o referido ângulo é menor que  $90^\circ$ . Da análise dos resultados, observou-se que todas as amostras, independente da cor utilizada para revestimento e do momento de análise, mantiveram-se hidrofílicas. Porém, o ângulo de contato tendeu a apresentar um aumento em todos os grupos, em todas as etapas de análise. No entanto, não houve diferença estatisticamente significativa entre os valores observados ( $p > 0,05$ ). Tais resultados se assemelham aos encontrados por Noro et al.(69) (2012) em amostras de zircônia tetragonal jateadas com partículas de alumina e por Al-Radha et al.(70) (2012) com discos polidos de zircônia parcialmente estabilizada.

Vários trabalhos indicam que a molhabilidade influencia no desempenho de um biomaterial. A boa molhabilidade do material usado para a confecção de uma prótese odontológica permite uma adequada ação dos produtos de higiene oral na remoção mecânica do biofilme, cuja presença pode causar problemas gengivais (gengivite) ou até mesmo perda óssea grave (periodontite). Por outro lado, estudos in vivo demonstraram que, significativamente, menos biofilme é formado sobre materiais com baixa energia livre de superfície, ou seja, hidrofóbicos (71).

#### 4.4 ANÁLISE DA RUGOSIDADE

A rugosidade superficial caracteriza-se pelas irregularidades geométricas deixadas na superfície do material decorrentes do processo de fabricação ou mesmo defeitos após tratamento térmico. Pode ser quantificada através de parâmetros relacionados à altura (amplitude) e largura (ou espaçamento) das irregularidades, ou mesmo uma combinação desses atributos.



O primeiro parâmetro selecionado para esse estudo foi o Ra (rugosidade média aritmética) que consiste na média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição. O segundo parâmetro selecionado para análise foi o Pv (valores médios de pico e vale medidos na amostra). De acordo com o estudo de Amarante et al.(37) (2019), os valores do parâmetro Pv podem estar relacionados com defeitos que se estendem mais profundamente no material, sendo mais indicado para avaliação das propriedades mecânicas dos materiais.

A análise quantitativa da geometria tridimensional (3D) das amostras foi feita com uso do perfilômetro óptico digital. Os valores de rugosidade, de acordo com os parâmetros Ra e Pv, foram obtidos antes e após a pintura, após a degradação hidrotérmica e após a imersão em líquido corante. Mostram-se nas figuras 34 e 35 as imagens 3D obtidas para uma das cores.

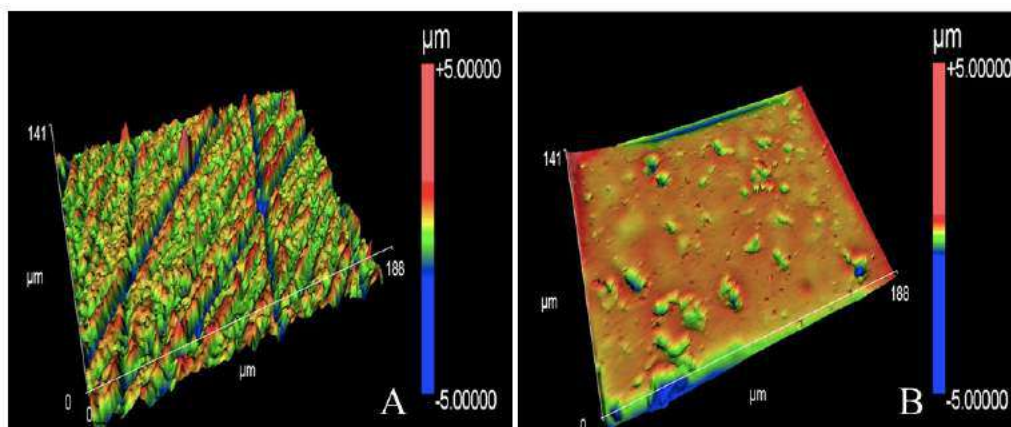


Figura 34 – (A) Imagem 3D da rugosidade superficial de uma amostra antes da pintura, e (B) após a pintura (COR A).

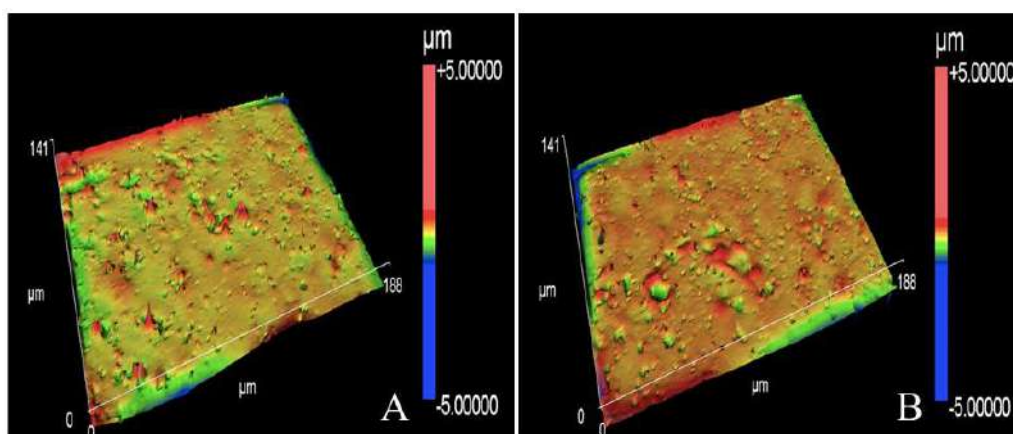


Figura 35 – (A) Imagem 3D da rugosidade superficial de uma após a degradação hidrotérmica, e (B) após a imersão em vinho (COR A).

Os valores médios obtidos dos parâmetros avaliados em cada amostra, além do desvio padrão dentro dos grupos, e o valor de P, comparando-se os resultados do grupos entre si, estão descritos nas tabelas 13 a 20, e representados nos gráficos das figuras 36 a 43.

Tabela 13 – Rugosidade (Ra) por grupo antes da pintura.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $\mu\text{m}$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	0,39	0,04	0,21
2/ COR B	0,56	0,17	
3/ COR C	0,60	0,16	

Tabela 14 – Rugosidade (Ra) por grupo após a pintura.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $\mu\text{m}$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	0,16	0,04	0,25
2/ COR B	0,19	0,04	
3/ COR C	0,20	0,02	

Tabela 15 – Rugosidade (Ra) por grupo após a degradação.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $\mu\text{m}$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	0,13	0,01	0,26
2/ COR B	0,20	0,06	
3/ COR C	0,14	0	

Tabela 16 – Rugosidade (Ra) por grupo após a imersão em vinho.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $\mu\text{m}$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	0,12	0,03	0,001
2/ COR B	0,49	0,10	
3/ COR C	0,17	0,04	

Tabela 17 – Rugosidade (Pv) por grupo antes da pintura.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $\mu\text{m}$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	10,4	3,0	0,23
2/ COR B	13,7	1,41	
3/ COR C	13,9	2,7	

Tabela 18 – Rugosidade (Pv) por grupo após a pintura.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $\mu\text{m}$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	9,12	1,46	0,41
2/ COR B	7,09	1,69	
3/ COR C	6,60	3,23	

Tabela 19 – Rugosidade (Pv) por grupo após a degradação.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $\mu\text{m}$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	7,2	0,9	0,04
2/ COR B	9,5	1,1	
3/ COR C	11,0	0,4	

Tabela 20 – Rugosidade (Pv) por grupo após a imersão em vinho.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $\mu\text{m}$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	6,0	0,7	0,001
2/ COR B	22,9	3,0	
3/ COR C	16,3	1,2	

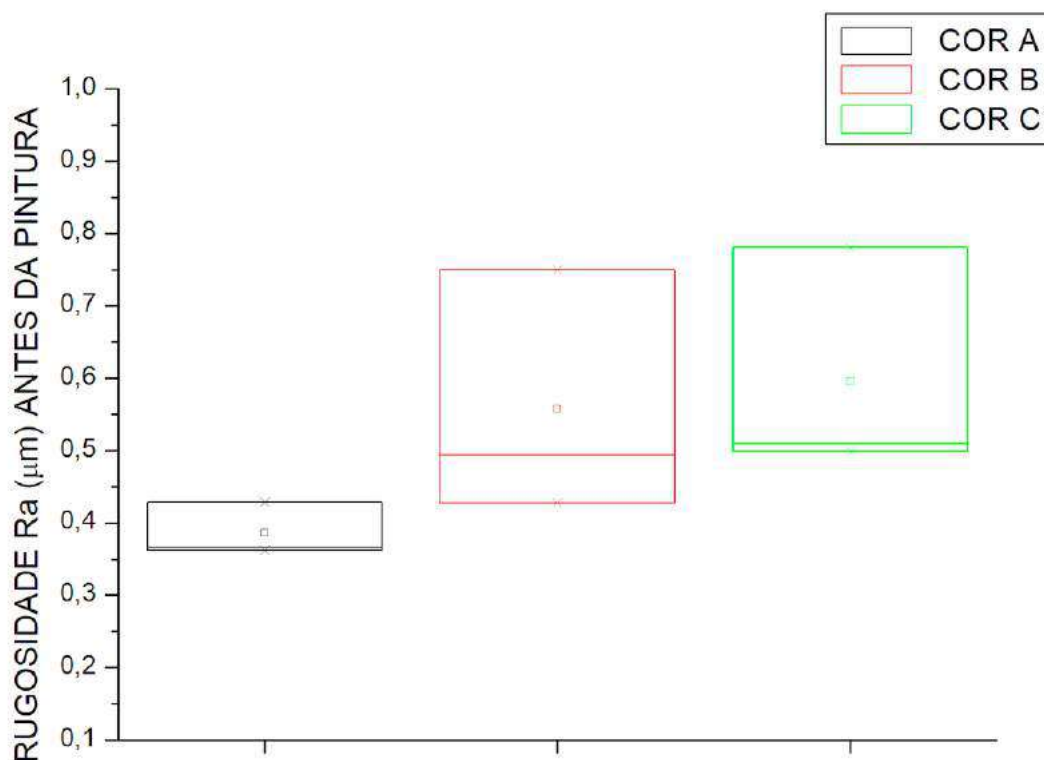


Figura 36 – Valores médios de Rugosidade (Ra) antes da pintura.

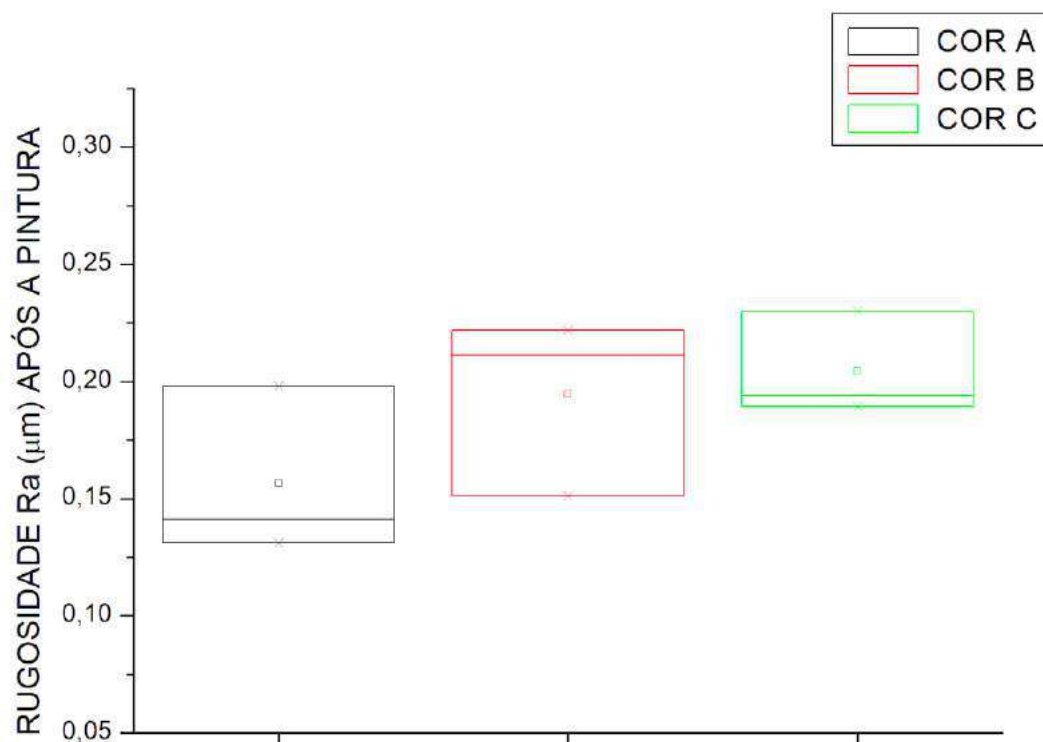


Figura 37 – Valores médios de Rugosidade (Ra) após da pintura.

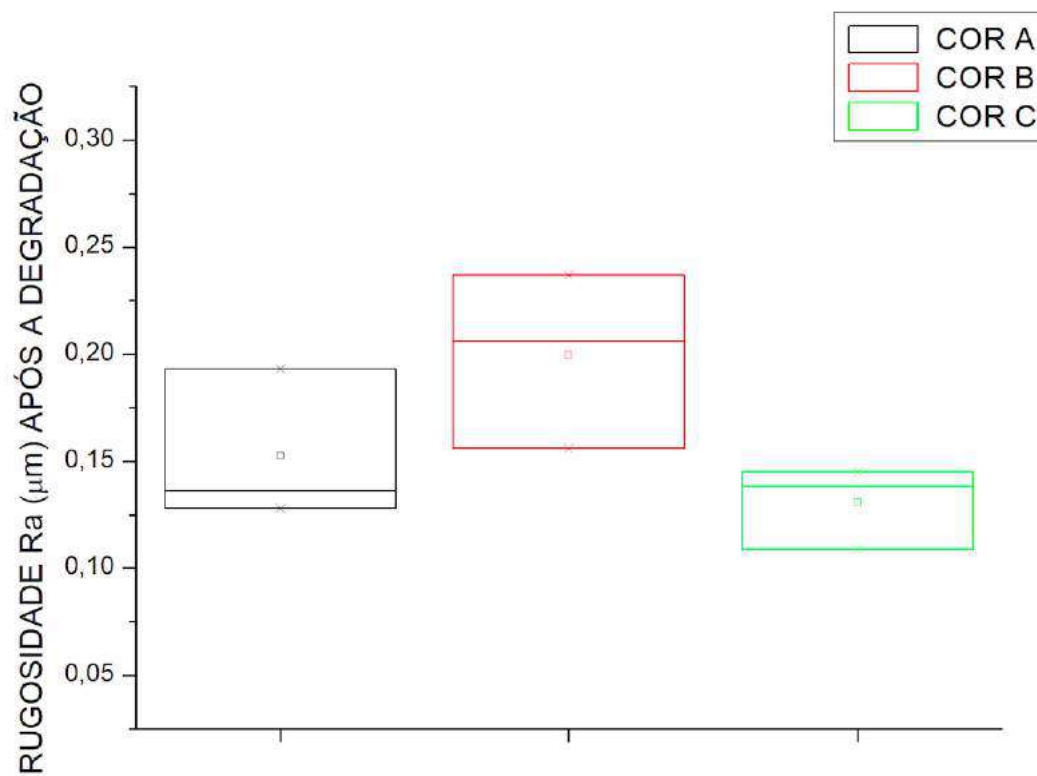


Figura 38 – Valores médios de Rugosidade (Ra) após a degradação.

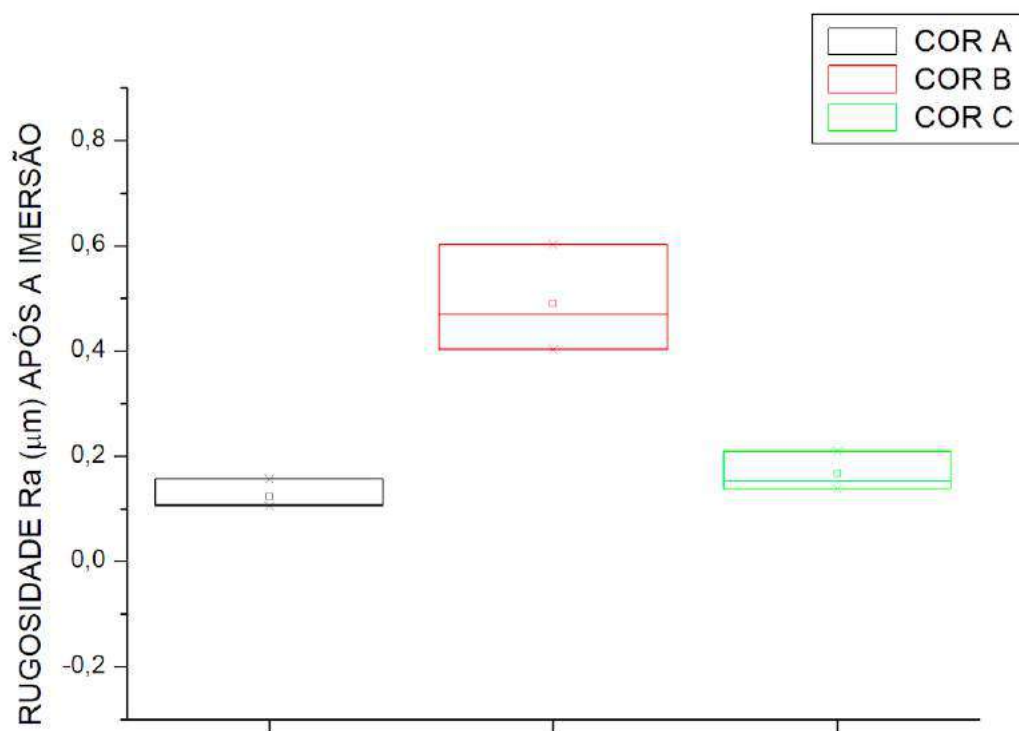


Figura 39 – Valores médios de Rugosidade (Ra) após a imersão.

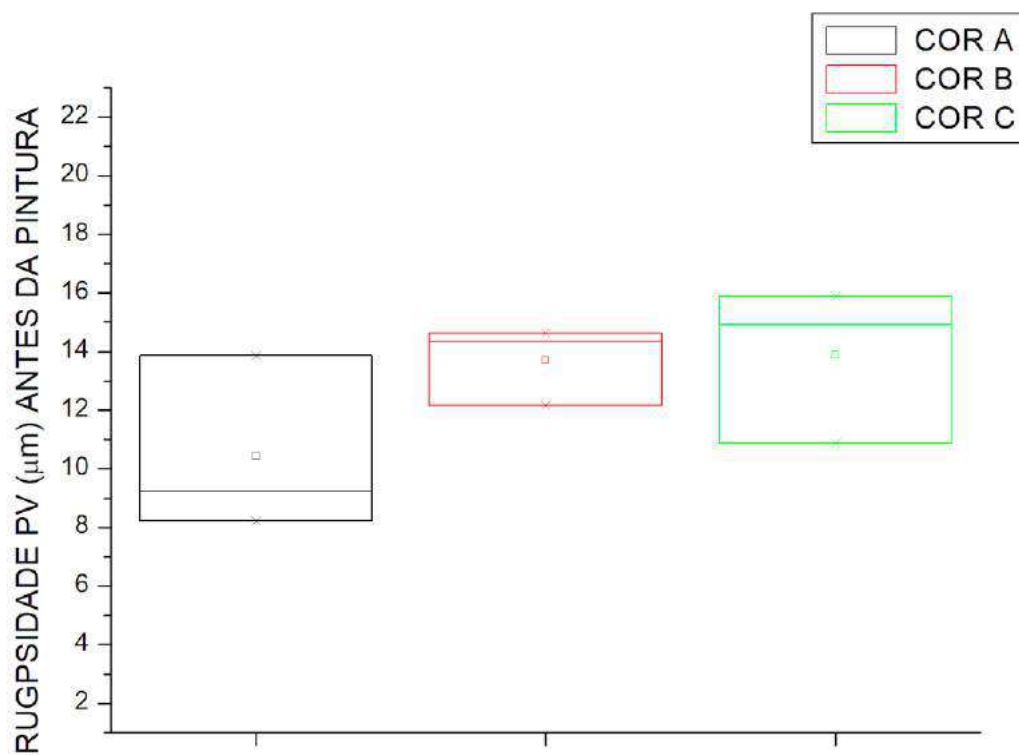


Figura 40 – Valores médios de Rugosidade (Pv) antes da pintura.

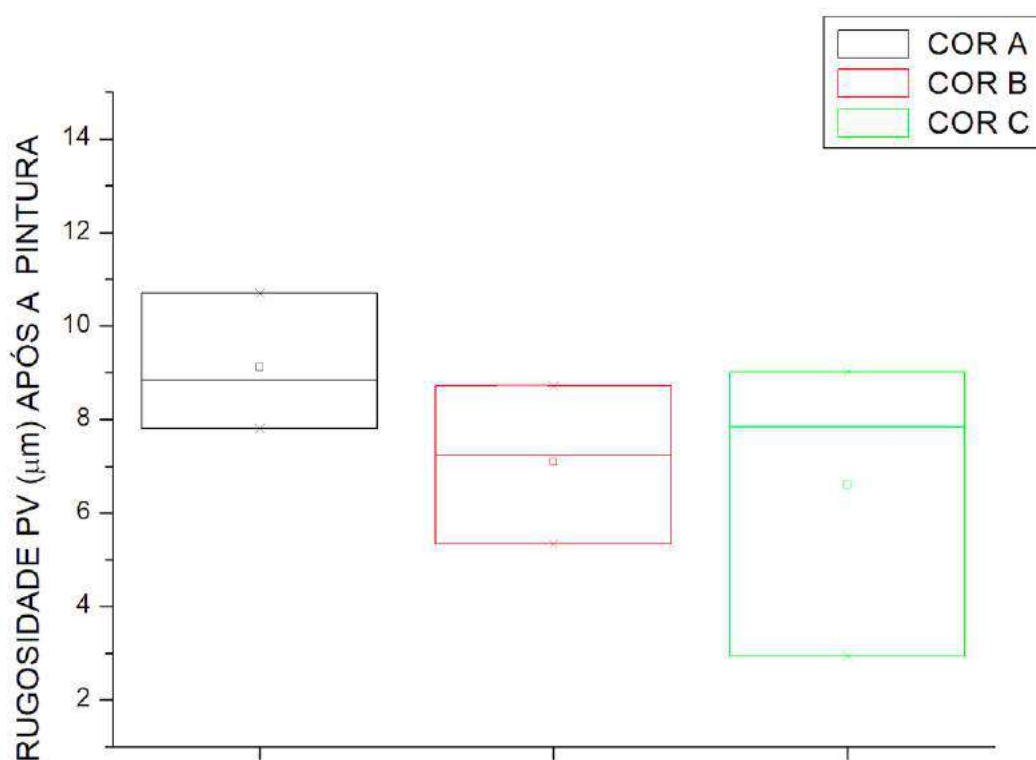


Figura 41 – Valores médios de Rugosidade (Pv) após da pintura.

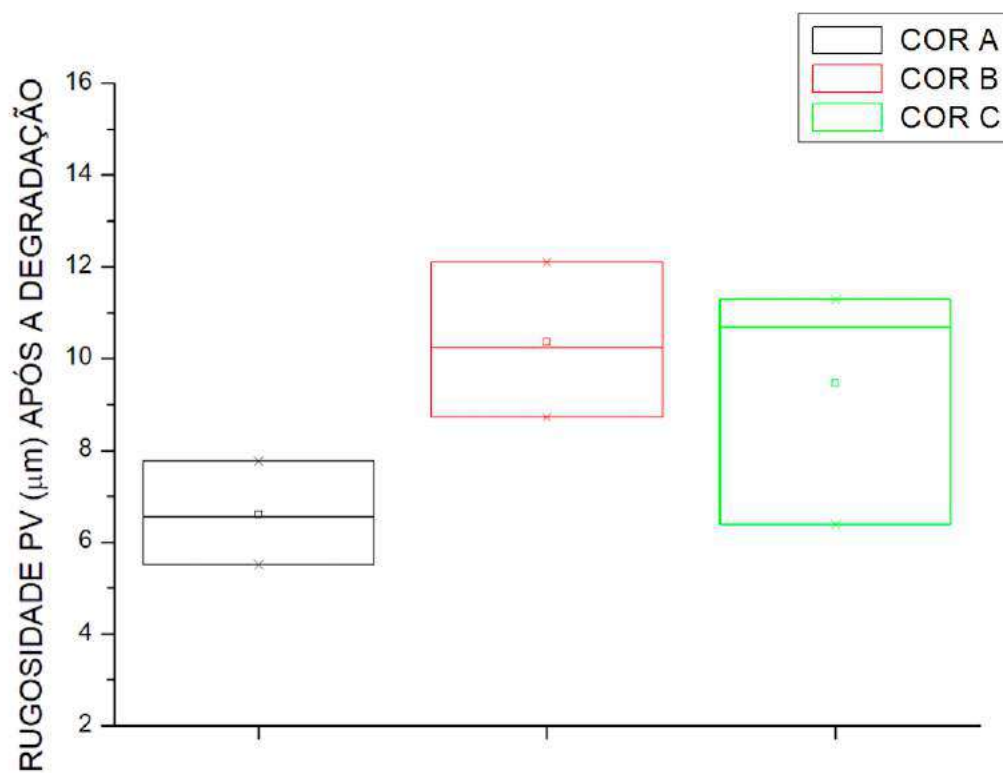


Figura 42 – Valores médios de Rugosidade (Pv) após a degradação.

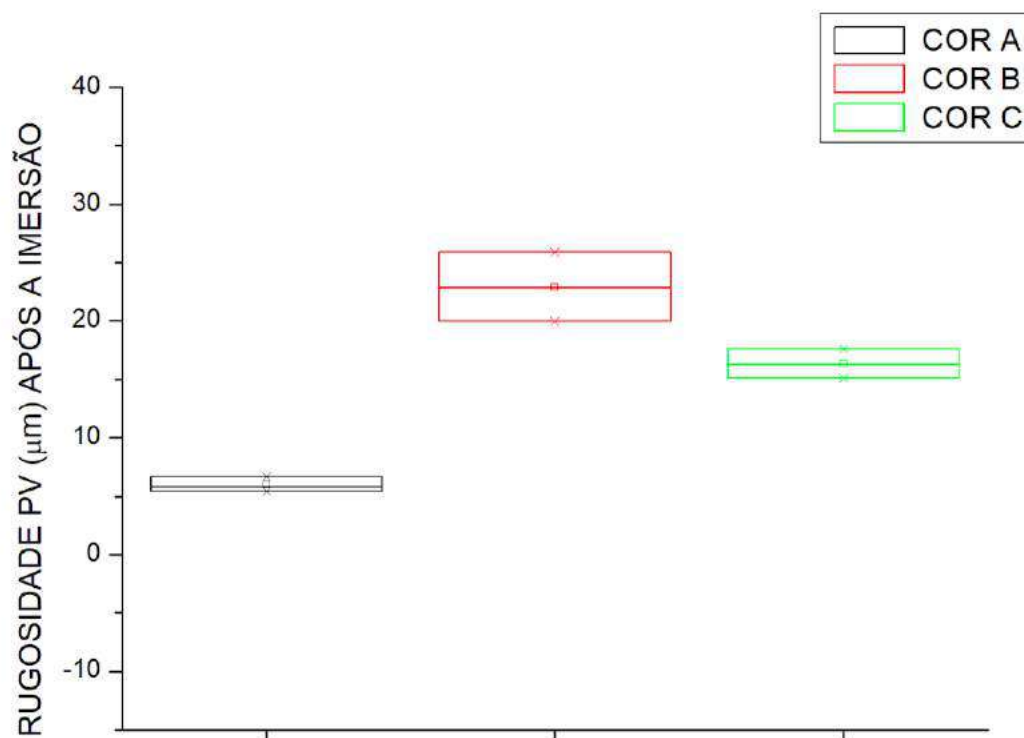


Figura 43 – Valores médios de Rugosidade (Pv) após a imersão.

Os valores médios de rugosidade Ra encontrados nas amostras antes da pintura são semelhantes aos encontrados por Candido et al.(72) (2014) e Penteado et al.(73) (2016) em seus estudos com zircônia policristalina tetragonal (Y-TZP). Após a pintura, os valores médios diminuíram, sendo esse comportamento já esperado devido à aplicação do revestimento. O mesmo comportamento foi observado por Mangetti et al.(74) (2018) ao submeter discos de zircônia monolítica ao glazeamento.

Após a degradação hidrotérmica, porém, há uma diferença no comportamento da tinta de cor B (híbrida). Os valores de Ra, diferentemente da cor A (epóxi) e C (mistura das outras duas), aumentaram, porém não de forma significativa. Após a imersão em vinho, tanto as amostras pintadas com a cor B, quanto as amostras pintadas com a cor C, tiveram seus valores de Ra aumentados, diferentemente das amostras pintadas com a cor A. Nessa última situação, houve uma diferença estatisticamente significativa no comportamento das três cores. Esse comportamento pode estar relacionado à presença de poliéster em maior quantidade na composição do pó das cores B e C, ou ainda, pela microtexturização do pó da tinta B. Quanto ao parâmetro Ra, só houve diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) após a imersão em vinho.

Analisando os valores do parâmetro Pv, observou-se o mesmo comportamento de redução dos valores médios após a pintura, independentemente da cor utilizada. No entanto, após a degradação hidrotérmica e imersão em vinho, seus valores médios aumentaram,

tanto para as amostras pintadas com a tinta de cor B, como as amostras pintadas com a tinta de cor C, mostrando que houve diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ).

O aumento da rugosidade superficial de uma coroa protética não é desejado porque isso poderia levar ao aumento da formação e maturação do biofilme, causando doenças bucais como gengivite ou periodontite (71). Pequenas irregularidades na superfície do material restaurador podem atuar como pontos iniciais para adesão e colonização bacteriana, protegendo-as de forças mecânicas de remoção do biofilme (75). Além disso, pigmentos advindos da dieta do paciente podem levar ao escurecimento da prótese e perda da aparência estética inicial.

## 4.5 PINTURA

Todas as amostras foram pintadas conforme descrito anteriormente. Após a deposição da tinta em pó na superfície das amostras, elas foram levadas para a estufa a 200° C por 10 min para completa cura da tinta. Mostra-se na figura 44 o aspecto das amostras pintadas (após processo de cura). Nota-se a diferença entre as três colorações utilizadas, além da texturização da cor B (figura 45).



Figura 44 – Aspecto final das amostras pintadas (ambas da cor B).

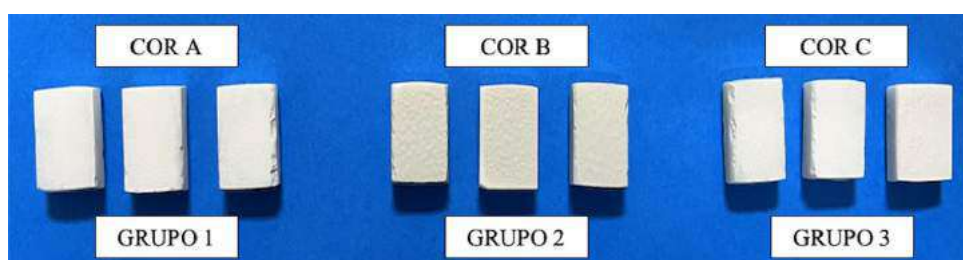


Figura 45 – Aspecto final das amostras pintadas dos três grupos.



## 4.6 MEV/EDS

Da análise das superfícies por microscopia eletrônica de varredura, obtidas após a pintura e após a degradação hidrotérmica seguida de imersão em vinho, resultaram as imagens das figuras de 46 e 47, onde se observa claramente o aspecto microparticulado da tinta da cor B, além da presença de maior número de microcavidades para essa tinta após degradação/imersão.

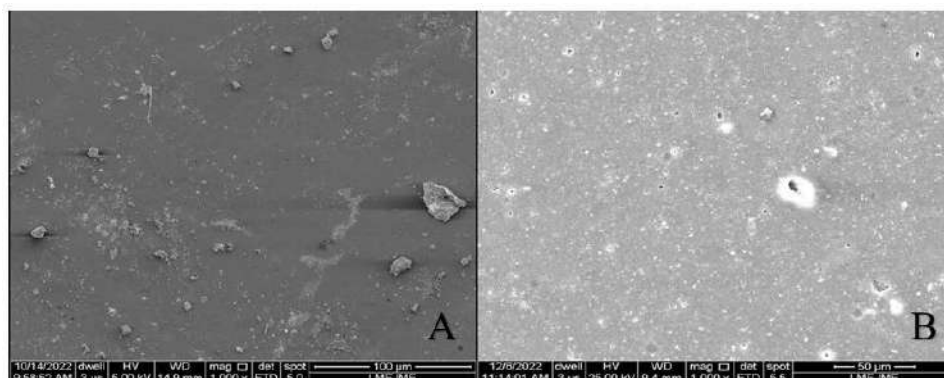


Figura 46 – (A) Morfologia da superfície da amostra pintada com a cor A, e (B) morfologia da superfície da amostra pintada com a cor A, após degradação hidrotérmica e imersão em vinho, ambas com aumento de 1.000 x.

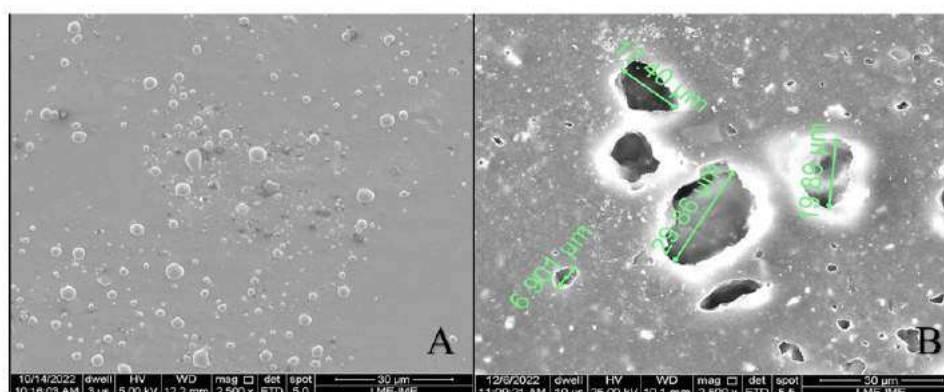


Figura 47 – (A) Morfologia da superfície da amostra pintada com a cor B, e (B) morfologia da superfície da amostra pintada com a cor B, após degradação hidrotérmica e imersão em vinho, ambas com aumento de 2.500 x.

Da análise química qualitativa e semiquantitativa das superfícies pintadas, foram obtidos os resultados mostrados nas figuras 48 e 49. A presença de Au no espectro deve-se tão somente ao processo de recobrimento para análise no MEV. A análise por FRX confirma a presença de Al e Si na cor A (tinta epóxi branca), bem como a presença de Mg e Si na cor B (tinta poliéster/epóxi bege). Já o elemento F, devido ao seu número atômico, não pôde ser detectado por meio de FRX. O %at Si na cor A foi de 3,37, e já para a cor B foi de 3,1, o que corrobora os valores percentuais encontrados no FRX.

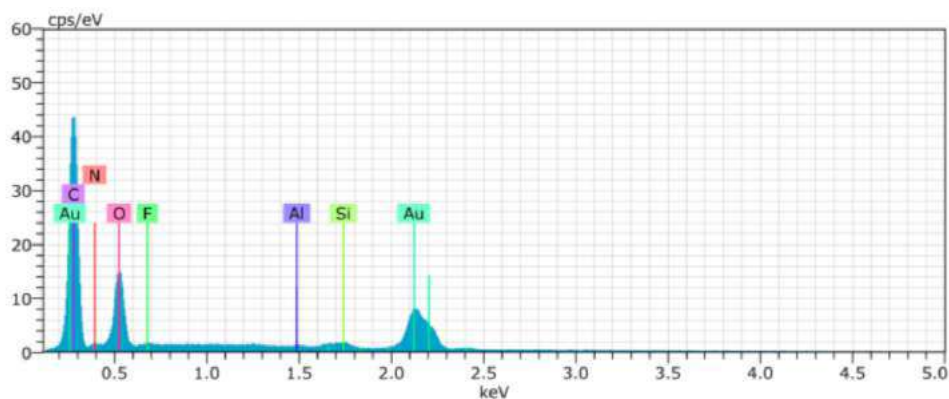


Figura 48 – Resultado da análise por EDS da amostra pintada com a cor A.

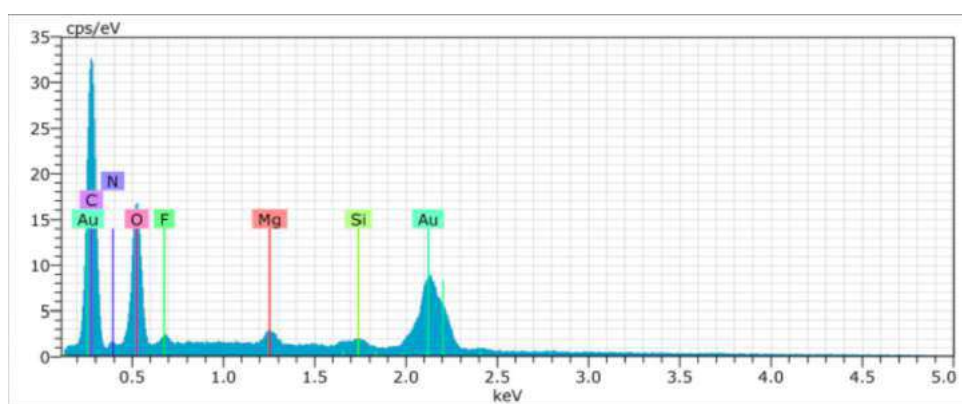


Figura 49 – Resultado da análise por EDS da amostra pintada com a cor B.

## 4.7 ANÁLISE DA COR

A estabilidade de cor dos materiais restauradores é um dos fatores críticos no sucesso de qualquer tratamento reabilitador estético. Nesse sentido, vários estudos buscaram testar a estabilidade de cor desses materiais por meio da imersão em meios líquidos presentes na dieta (76).

As cores das amostras foram avaliadas após a pintura, degradação hidrotérmica e imersão em vinho. Os valores obtidos, de acordo com a escala CIE LCh, foram convertidos pelo próprio equipamento para a escala CIE Lab. A colorimetria permite a mensuração da mudança de cor de forma quantitativa, eliminando a subjetividade da comparação visual. Mostram-se, na figura 50, os valores médios obtidos de  $\Delta E$  por grupo, nos diferentes momentos de análise. Para análise dos resultados utilizou-se a mesma classificação que Oliveira et al.(9) (2022):  $\Delta E < 1$  (mudança de cor imperceptível),  $1 < \Delta E < 3.3$  (mudança de cor aceitável), e  $\Delta E > 3.3$  (mudança de cor inaceitável).

Da análise dos resultados, observou-se que a cor A (tinta epóxi) mostrou menores valores de variação de cor, tanto entre a pintura e a degradação, quanto entre a degradação e a imersão em vinho. Esses resultados podem estar relacionados à composição química

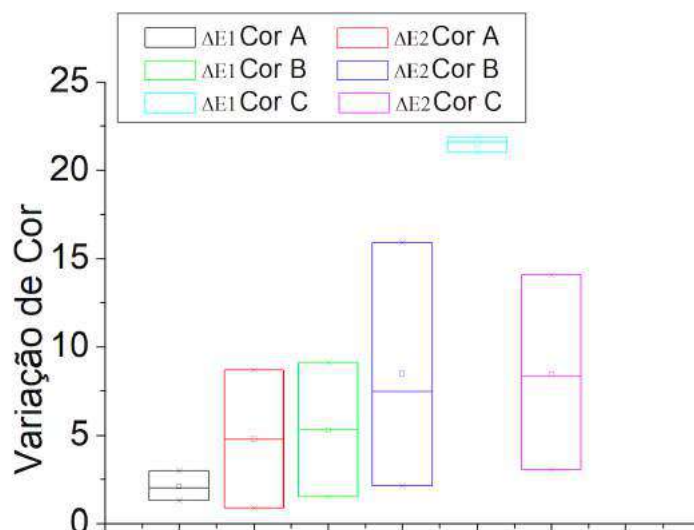


Figura 50 – Valores médios de  $\Delta E$  dos grupos.

com predominância de epóxi da tinta da cor A, o que teria permitido maior estabilidade de cor e melhor desempenho. Pode-se ainda deduzir que, correlacionando-se os dados obtidos na análise de cor com as imagens de MEV após a degradação e imersão em vinho, a superfície do revestimento da tinta da cor B (70% poliéster e microtexturizada) apresentou mais irregularidades que poderiam favorecer a penetração de corantes do vinho, tornando a alteração de cor mais intensa.

Vários estudos têm demonstrado que o álcool facilita a coloração pela degradação da matriz resinosa das resinas compostas. Abu-Bakr et al.(77) (2000), em seu estudo sobre estabilidade de cor em materiais odontológicos à base de resina (compômero, resina composta e ionômero de vidro modificado por resina), concluíram que todos os materiais estudados foram susceptíveis à alteração de cor, e os espécimes imersos em meio alcoólico tiveram os maiores valores de alteração de cor. Comportamento semelhante foi observado por Kang et al.(78) (2020) em seu estudo com discos de compósitos híbridos (matriz resinosa) após quatro semanas de imersão em vinho tinto. Todos os espécimes apresentaram modificações significativas de cor.

## 4.8 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO

A adesão é um fenômeno de atração superficial entre materiais distintos, obtida por meios químicos, físicos, mecânicos ou até mesmo a combinação desses (79). Dentre os testes que preveem o desempenho clínico da resistência de união entre dois materiais, os mais relatados pela literatura são: cisalhamento, microcisalhamento, tração e microtração (80). O teste de cisalhamento é um dos testes de resistência de união mais utilizados na literatura (74).

A força de união entre a tinta em pó e a zircônia foi quantificada por meio do ensaio de resistência ao cisalhamento, avaliando assim a eficiência da adesão entre a zircônia (Y-TZP) e o recobrimento com tinta em pó proposto nesse estudo. O sucesso clínico dessa nova técnica depende de uma união confiável entre o substrato cerâmico e o recobrimento polimérico, semelhantemente ao que se busca na união da zircônia com cimentos resinosos (81).

Os resultados das forças máximas até o cisalhamento são apresentados nas figuras 51 a 53.

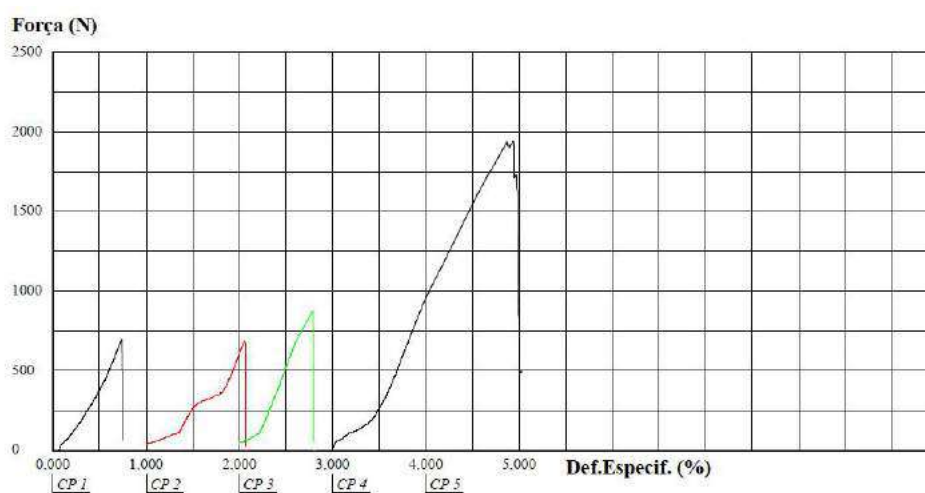


Figura 51 – Força de compressão máxima até a separação das amostras por cisalhamento (GRUPO X – COR A).

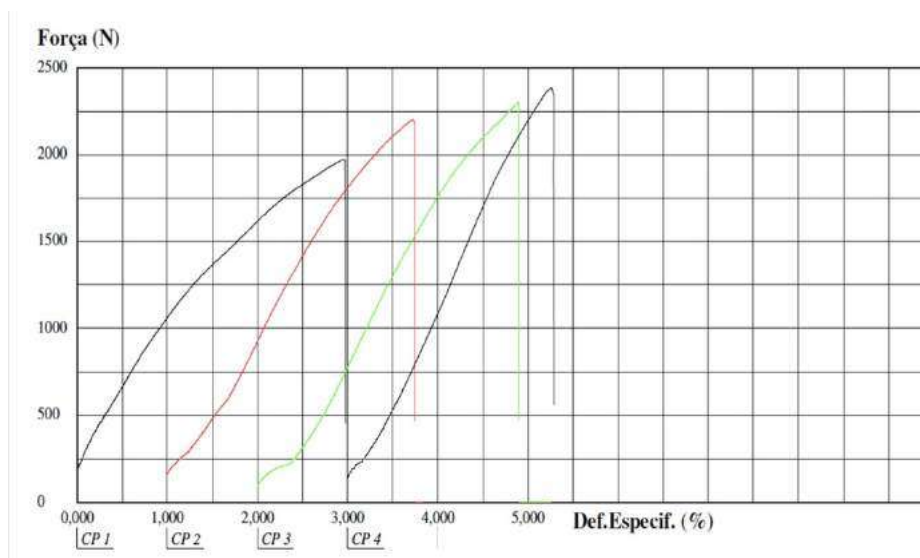


Figura 52 – Força de compressão máxima até a separação das amostras por cisalhamento (GRUPO Y – COR B).

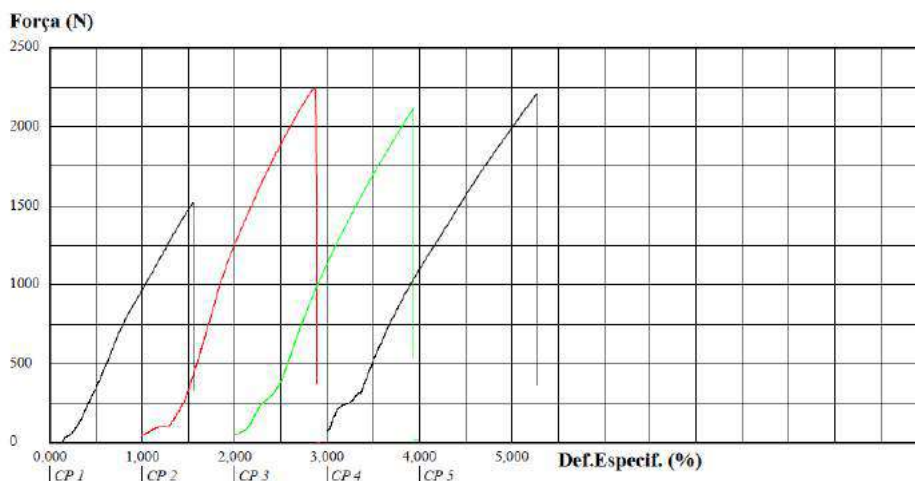


Figura 53 – Força de compressão máxima até a separação das amostras por cisalhamento (GRUPO Z – COR C).

No gráfico da figura 54 e na tabela 21, estão representadas as tensões cisalhantes máximas por grupo. As tensões cisalhantes máximas foram calculadas a partir dos valores de força máxima e área de contato, sendo essa última obtida por meio do software ImageJ.

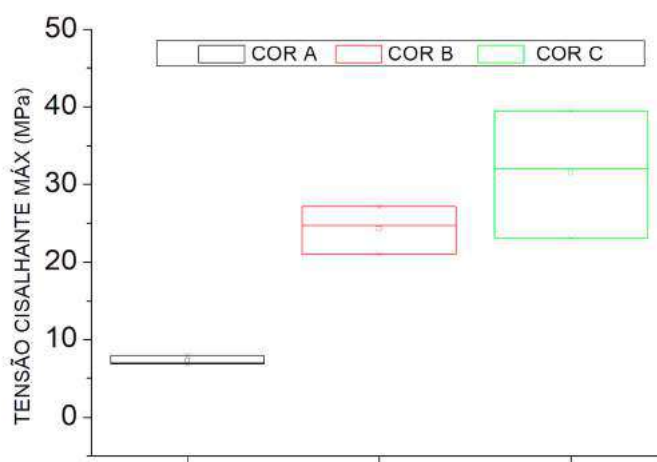


Figura 54 – Tensão cisalhante máxima (MPa) por grupo

Tabela 21 – Resultados da tensão cisalhante máxima por grupo.

GRUPO/COR	MÉDIA (MPa)	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	7,3	0,6	0,03
2/ COR B	24,3	3,1	
3/ COR C	31,5	8,2	

Fonte: Autora.

Em todos os grupos, um corpo de prova fraturou antes que as amostras (maior e menor) se separassem (figura 55). Mostra-se na figura 56 o aspecto de um corpo de prova após as amostras se separarem durante o ensaio de cisalhamento.

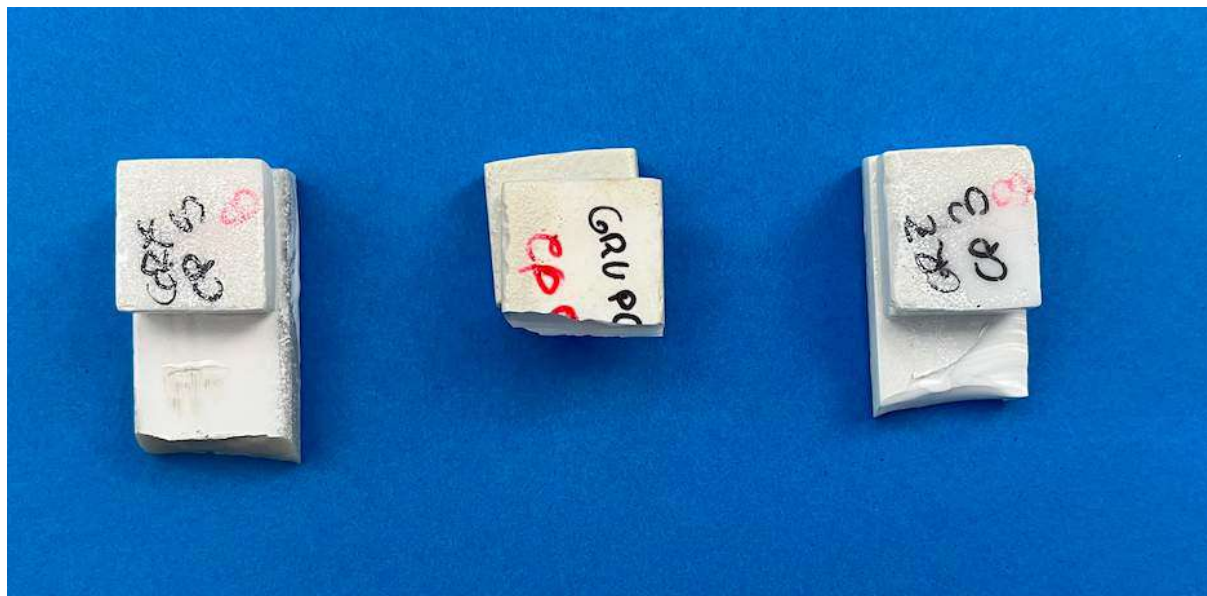


Figura 55 – Aspecto das amostras que fraturaram antes de se separarem no ensaio de resistência ao cisalhamento (uma de cada grupo).



Figura 56 – Aspecto das amostras após separação no ensaio de resistência ao cisalhamento.

Da análise dos resultados, observou-se maior tensão cisalhante média nas cores B e C, com diferença estatisticamente significativa em relação à cor A ( $p > 0,05$ ). Tais resultados podem estar relacionados com a microrrugosidade da tinta híbrida (poliéster/epóxi) da cor B, também presente na cor C. A maior rugosidade aumenta o coeficiente de atrito, conseqüentemente, aumenta a força máxima necessária para separar as duas amostras.

Os resultados das amostras pintadas com a cor A foram bem próximos aos encontrados por Ribeiro et al.(82) (2016) em seu estudo com amostras de zircônia jateadas com óxido de alumínio, utilizando o cimento resinoso PanaviaTF 2.0 (Kuraray, Kurashiki, Japão), considerado um cimento adesivo de alto desempenho para próteses odontológicas. Também foi maior que alguns valores encontrados por Yue et al.(83) (2019), em seu estudo com amostras de Y-TZP submetidas à tratamento de superfície com jateamento de óxido de alumínio e primer à base de 10-MDP (10-metacriloiloxidecil di-hidrogênio fosfato). Já os valores médios de resistência ao cisalhamento das amostras pintadas com as cores B e C mostraram resultados superiores aos encontrados por Paula et al.(84) (2017) , Go, Shin e Park(85) (2019) e Silveira(86) (2022).

## 4.9 ANÁLISE DA RESISTÊNCIA AO RISCAMENTO LINEAR

A perda progressiva de material causada pelas interações dinâmicas entre duas superfícies em contato é conhecida como desgaste (87). O desgaste é uma das formas mais severas de degradação dos materiais (88). O desgaste dos materiais restauradores é algo esperado na cavidade oral e pode ter duas principais conseqüências: 1) efeitos estéticos que comprometem a aparência dos dentes restaurados, devido à mudança de cor, e 2) efeitos funcionais que alteram a relação entre o dente tratado e o antagonista e/ou dente e dente adjacente, promovendo fenômenos de movimentação dentária com possíveis conseqüências à articulação temporomandibular (ATM) (89).

A força de atrito está sempre presente quando uma força é aplicada a dois corpos em contato e atua no sentido contrário ao do movimento (90). Considerando que, no ambiente oral, os materiais restauradores estão sempre sujeitos ao atrito e à degradação resultante do desgaste, torna-se imprescindível avaliar o desempenho do revestimento com tinta em pó proposto nesse estudo quanto à sua resistência ao desgaste.

Do ensaio de resistência ao riscamento linear, obtiveram-se os resultados representados nas figuras de 57 a 59. A força aplicada (curva em azul -  $F_z$ ) aumenta linearmente com o deslocamento. (L). A curva em laranja ( $F_x$ ) é a força resistiva, a curva em amarelo ( $F_x/F_z$ ) é a resistência ao atrito e a curva em cinza (Z) é a profundidade. Maior Z denota menor resistência à deformação, ou superfície mais maleável. Um ponto de mudança no comportamento ao longo de L significaria quebra do revestimento. Porém, pelas observações visuais, não foi possível identificar uma mudança de comportamento nítida.

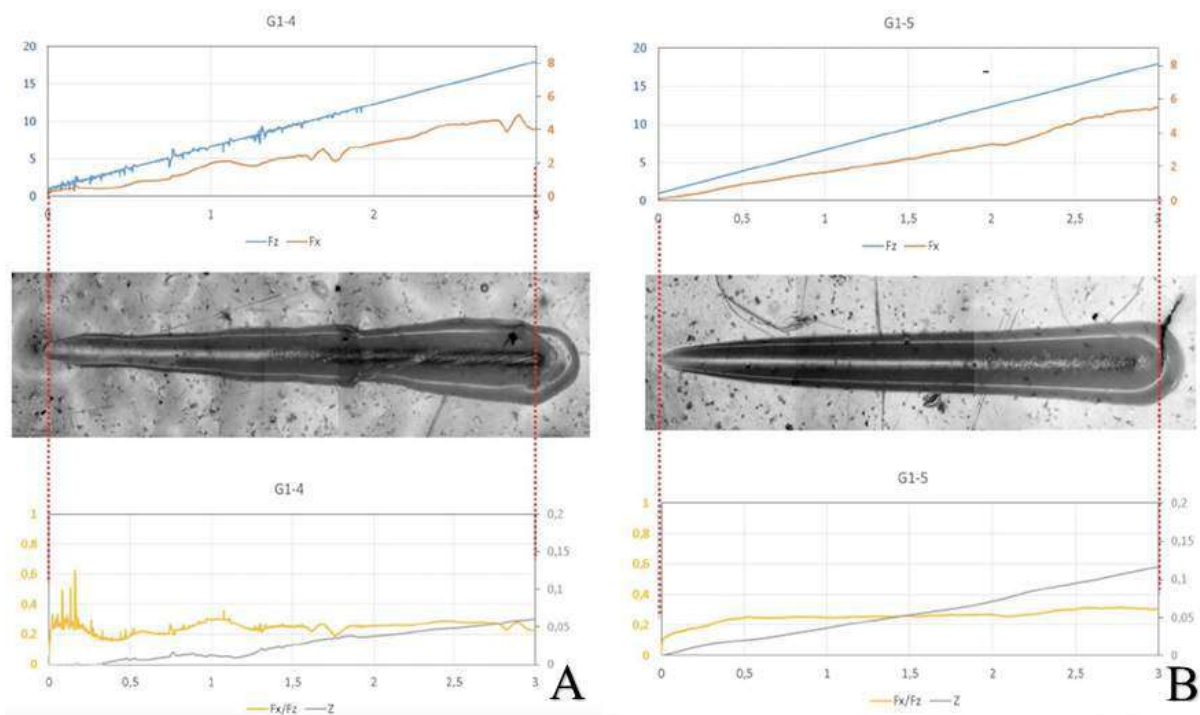


Figura 57 – (A) Resultado do ensaio de resistência ao desgaste da amostra 4, e (B) da amostra 5 (GRUPO 1/COR A - tinta epóxi).

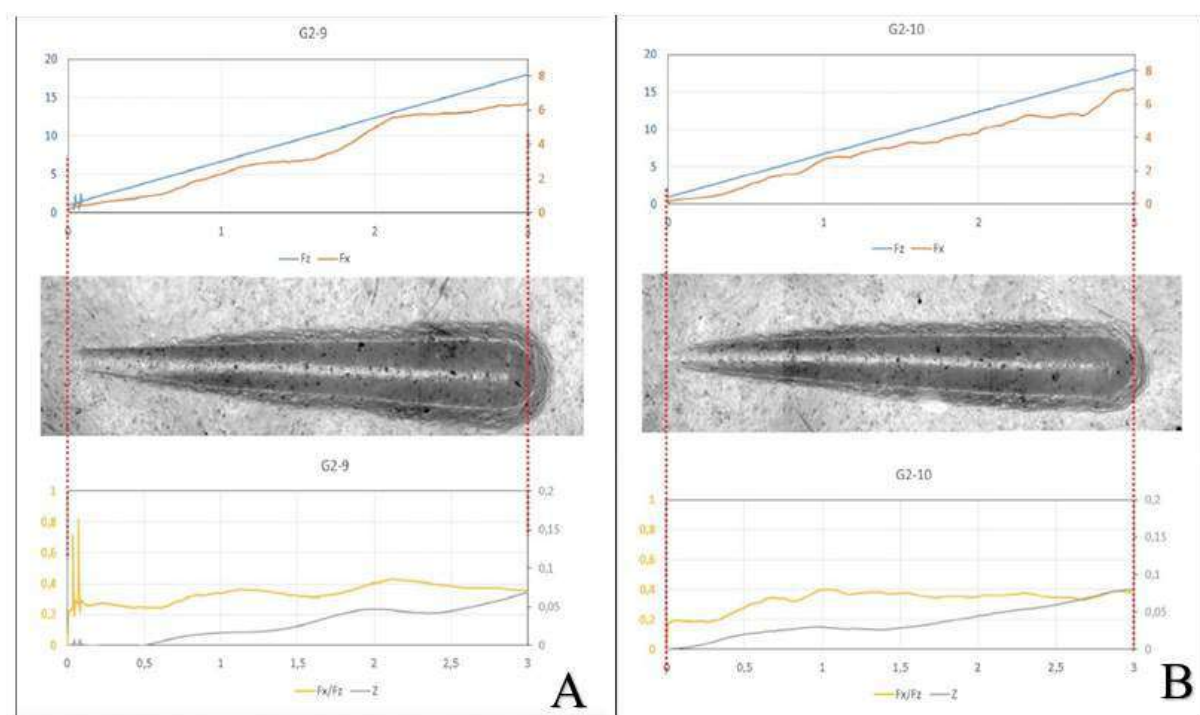


Figura 58 – (A) Resultado do ensaio de resistência ao desgaste da amostra 9, e (B) da amostra 10 (GRUPO 2/COR B - tinta poliéster/epóxi).

Nos gráficos das figuras 60 a 62, estão representados os valores, por grupo, da força resistiva, resistência ao atrito e profundidade do risco, respectivamente.



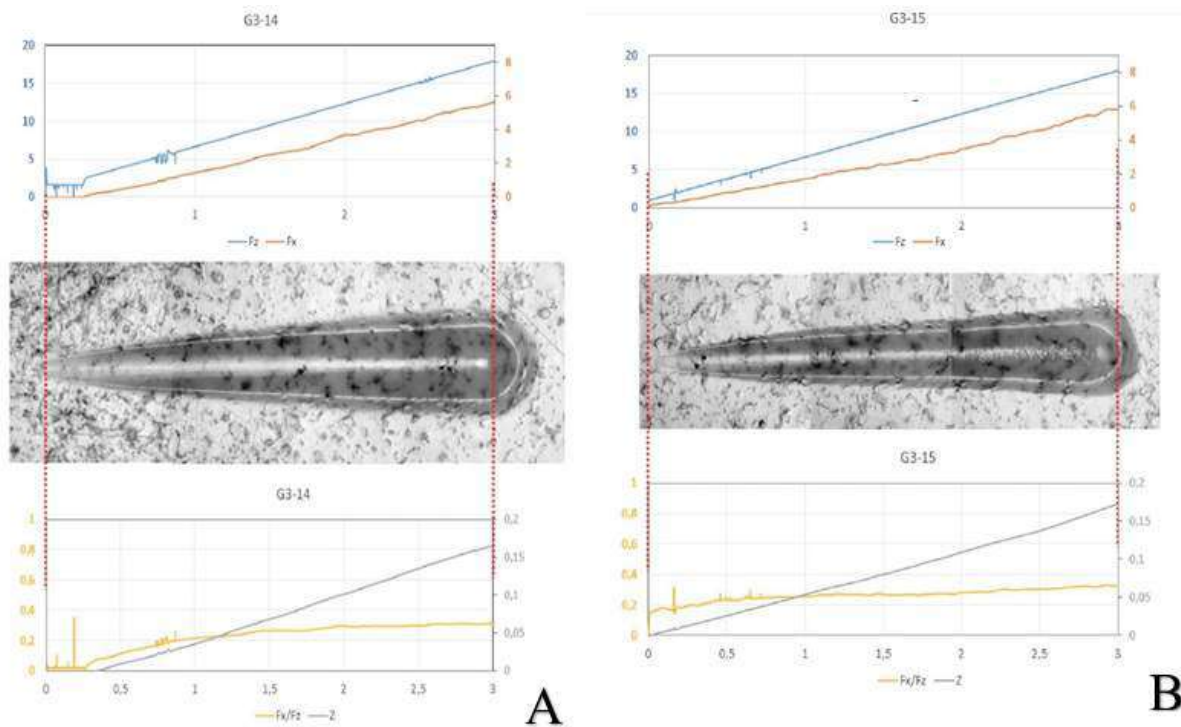


Figura 59 – (A) Resultado do ensaio de resistência ao desgaste da amostra 14, e (B) da amostra 15 (GRUPO 3/COR C).

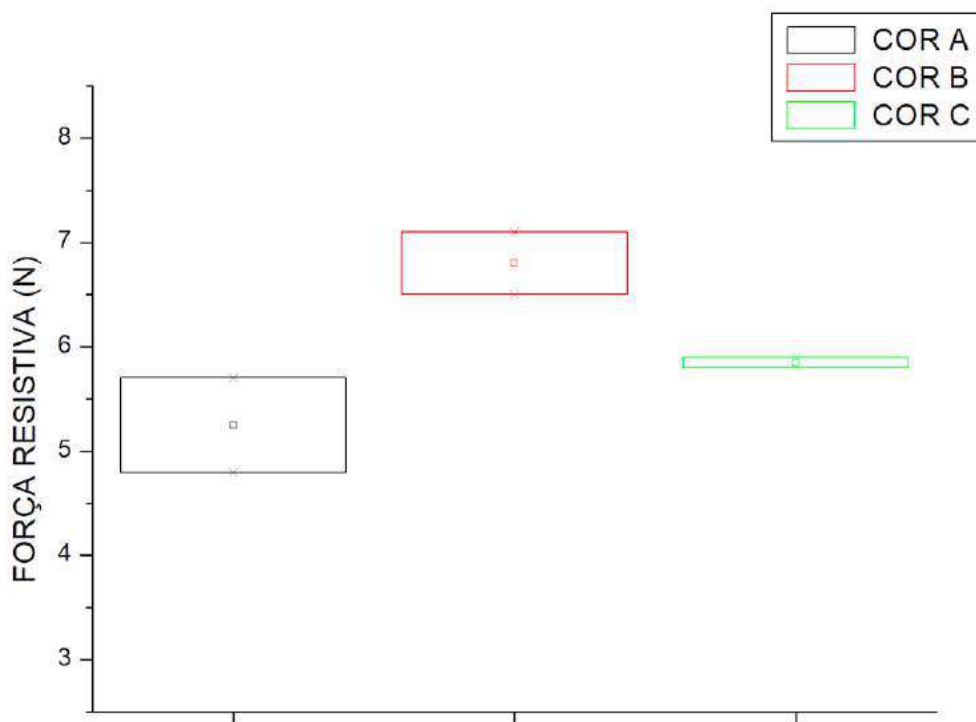


Figura 60 – Gráfico comparativo dos valores médios por grupo (força resistiva).

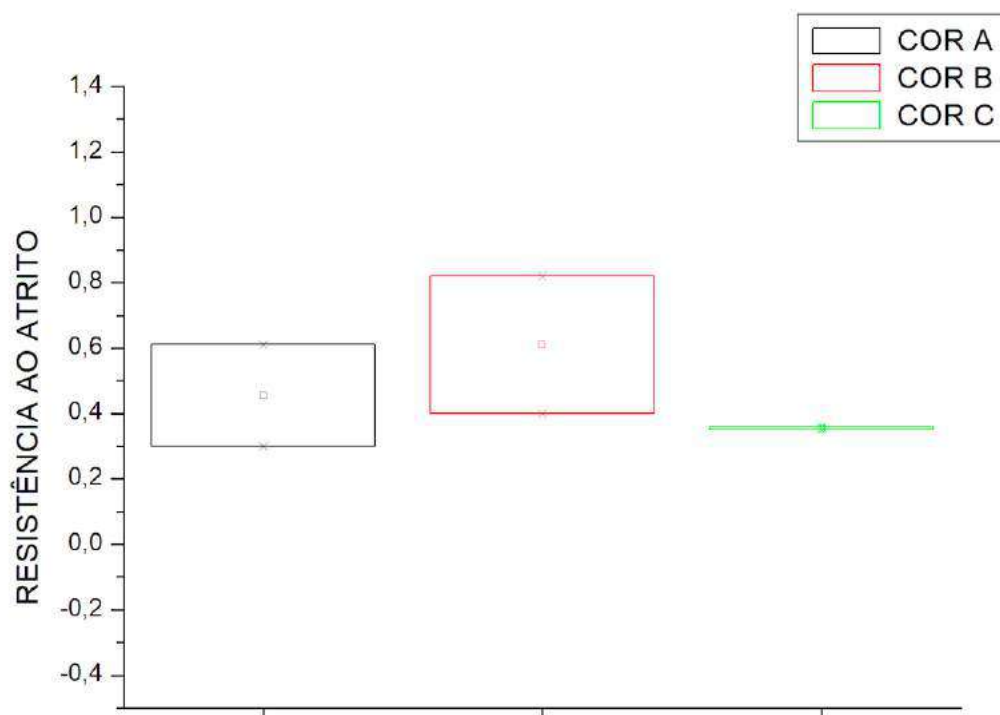


Figura 61 – Gráfico comparativo dos valores médios por grupo (resistência ao atrito).

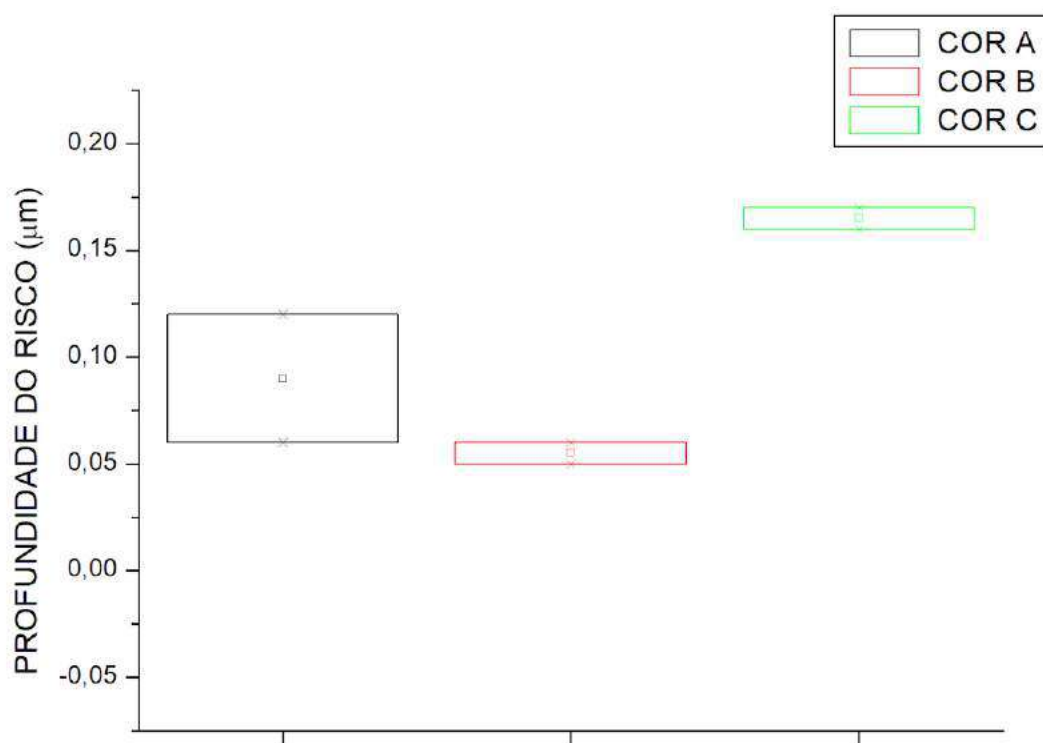


Figura 62 – Gráfico comparativo dos valores médios por grupo (profundidade do risco).

Nas tabelas 22 a 24, estão representados os resultados por grupo. Em todos os parâmetros avaliados, observou-se que não houve diferença estatisticamente significativa.

Tabela 22 – Resultados da força resistiva máxima ( $F_x$ ) por grupo.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $F_x$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	5,25	0,64	0,09
2/ COR B	6,80	0,42	
3/ COR C	5,85	0,07	

Fonte: Autora.

Tabela 23 – Resultados da profundidade do risco ( $Z$ ) por grupo.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $Z$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	0,09	0,04	0,05
2/ COR B	0,05	0,00	
3/ COR C	0,16	0,01	

Fonte: Autora.

Tabela 24 – Resultados da resistência ao atrito ( $F_x/F_z$ ) por grupo.

GRUPO/COR	MÉDIA ( $F_x/F_z$ )	DESVIO-PADRÃO	P
1/ COR A	0,45	0,22	0,55
2/ COR B	0,61	0,30	
3/ COR C	0,35	0,01	

Fonte: Autora.

Os materiais poliméricos apresentam baixos coeficientes de atrito, o que os torna excelentes para aplicações onde o atrito e o desgaste devem ser considerados (48). De acordo com Kawakame e Bressan(87) (2000), os coeficientes de atrito em polímeros deslizando contra eles mesmos, contra metais ou cerâmicas estão na faixa de 0,1 a 0,5. Os resultados encontrados nesse estudo estão bem próximos à essa faixa.

Da análise dos resultados, destaca-se que os maiores valores de  $F_x$  (força resistiva) e de  $F_x/F_z$  (resistência ao atrito) foram das amostras do grupo 2 (cor B). Tal desempenho da tinta da cor B (híbrida e microtexturizada) pode ter relação com a presença de poliéster, bem como pela microtexturização da superfície dessa tinta, o que aumentaria a energia livre de superfície, e o coeficiente de atrito. Além disso, a profundidade do risco foi muito semelhante entre os grupos, não havendo diferença estatisticamente significativa.

## 5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nesse estudo, pode-se concluir que:

1. A técnica de recobrimento de zircônia tetragonal para uso odontológico com tinta em pó polimérica demonstrou ser viável;
2. O recobrimento polimérico não alterou o caráter hidrofílico do substrato de zircônia, porém, tanto o recobrimento à base de epóxi, quanto o híbrido (poliéster/epóxi), aumentaram os valores absolutos dos ângulos de contato;
3. Após a pintura, os valores médios de rugosidade Ra e Pv diminuíram, independente da tinta usada. Porém, tanto após a degradação hidrotérmica, quanto após a imersão em vinho, os valores de Ra das amostras com recobrimento híbrido (cores B e C) tenderam a aumentar. Só houve diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) após a imersão em vinho;
4. Quanto à variação da cor, observou-se que a cor A (tinta epóxi) mostrou menores valores de variação de cor, tanto entre a pintura e a degradação, quanto entre a degradação e a imersão em vinho;
5. No ensaio de resistência ao cisalhamento, os resultados obtidos mostraram valores compatíveis com trabalhos que avaliaram a união da zircônia com os cimentos resinosos mais utilizados na prática odontológica, demonstrando que a união tinta em pó/zircônia é forte e segura. Além disso, a tinta híbrida mostrou melhor desempenho geral que a tinta epóxi;
6. Da análise de resistência ao riscamento linear, a tinta híbrida apresentou maiores valores de resistência ao atrito que a tinta epóxi, não havendo, porém, diferença estatisticamente significativa ( $p > 0,05$ );
7. De um modo geral, a tinta epóxi demonstrou melhor desempenho que a tinta poliéster/epóxi.

## 6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Ao final desse trabalho, enumeramos algumas sugestões de trabalhos futuros, a fim de melhor caracterizar e explicar a técnica proposta:

1. Caracterizar o substrato de zircônia por meio de MEV e DRX;
2. Analisar a liberação de íons do revestimento durante a degradação (ISO 6872);
3. Avaliar a espessura do recobrimento polimérico, comparando mais de um tipo de polímero;
4. Avaliar a translucidez das amostras pintadas, utilizando para isso amostras de espessuras menores;
5. Explicar o mecanismo de união da zircônia com a resina do revestimento, utilizando número maior de amostras;
6. Comparar o desempenho da zircônia recoberta com polímero com a zircônia pigmentada com óxidos ou com outros métodos de coloração;
7. Avaliar o desempenho dessa técnica de recobrimento para ligas metálicas utilizadas em outras próteses odontológicas.

## REFERÊNCIAS

- 1 ROSENBLUM, M. A.; SCHULMAN, A. A review of all-ceramic restorations. *The Journal of the American Dental Association*, Elsevier, v. 128, n. 3, p. 297–307, 1997.
- 2 MHADHBI, M.; KHLISSA, F.; BOUZIDI, C. Recent advances in ceramic materials for dentistry. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2021. ISBN 978-1-83881-204-1.
- 3 SILVA, L. H. d.; LIMA, E. d.; MIRANDA, R. B. d. P.; FAVERO, S. S.; LOHBAUER, U.; CESAR, P. F. Dental ceramics: a review of new materials and processing methods. *Brazilian oral research*, SciELO Brasil, v. 31, 2017.
- 4 CAMERINI, R. V. Desenvolvimento de compósitos cerâmicos laminares à base de alumina e zircônia. 2013.
- 5 KREVE, S.; REIS, A. Cândido dos. Zircônia na odontologia: mini-revisão. *Revista da Faculdade de Odontologia de Porto Alegre*, v. 62, n. 1, p. 82–89, ago. 2021. Disponível em: <<https://seer.ufrgs.br/index.php/RevistadaFaculdadeOdontologia/article/view/101733>>.
- 6 PICONI, C.; RIMONDINI, L.; CERRONI, L. Aplicações da zircônia em odontologia. *thieme revinter*. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2012. p. 232. ISBN 8537204994.
- 7 BURGESS, J. O. Zirconia: The material, its evolution, and composition. *Compendium of continuing education in dentistry (Jamesburg, N.J. : 1995)*, v. 39, n. suppl 4, p. 4–8, October 2018. ISSN 1548-8578. Disponível em: <<http://europepmc.org/abstract/MED/30299108>>.
- 8 PEREIRA, G.; VENTURINI, A.; SILVESTRI, T.; DAPIEVE, K.; MONTAGNER, A.; SOARES, F.; VALANDRO, L. Low-temperature degradation of y-tzp ceramics: A systematic review and meta-analysis. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 55, p. 151–163, 2016.
- 9 OLIVEIRA, A. L. N.; ELIAS, C. N.; SANTOS, H. E. Salomão dos; SANTOS, C. d.; BIASI, R. S. de. Physical properties and color stainability by coffee and red wine of opaque and high translucency zirconia dental ceramics after hydrothermal degradation. *International Journal of Biomaterials*, Hindawi, 2022.
- 10 SANTOS, H. E. S. dos. *Propriedades ópticas e mecânicas da zircônia(Y-TZP) de translucidez melhorada com e sem adição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. 223 p. Doutorado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.
- 11 ELIAS, C.; MENDES, P. d. F. C.; SANTOS, H. E. S. dos. Efeito da adição de fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub> nas propriedades da zircônia estabilizada com ítria. *Revista Matéria*, v. 22, n. 2.
- 12 SANTOS, C. dos; ELIAS, C. N. Comparação das propriedades e biocompatibilidade de blocos de zircônia nacionais e importados para uso em prótese dentárias. 2007.
- 13 RODRIGUES, A. C. C.; MACHRY, R. V.; PEREIRA, G. K. R.; VALANDRO, L. F. Zircônia como alternativa para restaurações monolíticas. *Implantnews*, v. 5(6), 2021.

- 14 CARVALHO, R. F. d.; RODRIGUES, M. R.; MARINHO, C. C.; SAAVEDRA, G. S. F. A.; PAES-JUNIOR, T. J. d. A.; KIMPARA, E. T. Zircônia: desafio do processo de tratamento de superfície. *HU Resvista*, v. 46, 2020.
- 15 MILANI, R. Nitretação a plasma de zircônia parcialmente estabilizada. 2014.
- 16 OLIVEIRA, P. F. G. de; RABELLO, T. B. Tratamento de superfície para a cimentação adesiva de cerâmicas à base de zircônia: revisão de literatura. *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 74, n. 1, p. 36, 2017.
- 17 MUÑOZ-TABARES, J.; JIMÉNEZ-PIQUÉ, E.; ANGLADA, M. Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 59, n. 2, p. 473–484, 2011.
- 18 VEGA, M. M.; BONIFACIO, A.; LUGHI, V.; SERGO, V. Low-level monoclinic content detection in zirconia implants using raman spectroscopy. In: BARTOLO, B. D.; COLLINS, J.; SILVESTRI, L. (Ed.). *Nano-Structures for Optics and Photonics*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015. p. 539–540. ISBN 978-94-017-9133-5.
- 19 PALMERO, P.; MONTANARO, L.; REVERON, H.; CHEVALIER, J. Surface coating of oxide powders: A new synthesis method to process biomedical grade nano-composites. *Materials*, MDPI, v. 7, n. 7, p. 5012–5037, 2014.
- 20 ANUSAVICE, K. J. *Phillips materiais dentários*. [S.l.]: Elsevier Brasil, 2020.
- 21 SANTOS, C. dos; ELIAS, C. N. Comparação das propriedades e biocompatibilidade de blocos de zircônia nacionais e importados para uso em prótese dentárias. 2007.
- 22 OLIVEIRA, A. L. N. *Influência da degradação nas propriedades de zircônias convencionais e translúcidas*. 113 p. Doutorado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019.
- 23 ALVES, B. F. d. S. Adesão de facetas de zircônia y-tzp ao cimento resinoso: Uma revisão sistemática integrativa. 2020.
- 24 RAFAEL, C. F. et al. Influência do tratamento laboratorial com líquidos de pigmentação e fluorescência e do envelhecimento acelerado nas propriedades ópticas de uma zircônia odontológica. 2016.
- 25 CATTANI-LORENTE, M.; SCHERRER, S.; DURUAL, S.; SANON, C.; DOUILLARD, T.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J.; WISKOTT, A. Effect of different surface treatments on the hydrothermal degradation of a 3y-tzp ceramic for dental implants. *Dental Materials*, Elsevier, v. 30, n. 10, p. 1136–1146, 2014.
- 26 ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A zircônia na odontologia restauradora. *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 68, n. 1, p. 49, 2011.
- 27 BORGES, M. A. P.; ALVES, M. R.; SANTOS, H. E. S. dos; ANJOS, M. J. dos; ELIAS, C. N. Oral degradation of y-tzp ceramics. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 8, p. 9955–9961, 2019.
- 28 JR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. *Callister's materials science and engineering*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2021.

- 29 ZHANG, F.; VANMEENSEL, K.; INOKOSHI, M.; BATUK, M.; HADERMANN, J.; MEERBEEK, B. V.; NAERT, I.; VLEUGELS, J. 3y-tzp ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 34, n. 10, p. 2453–2463, 2014.
- 30 KLIMKE, J.; TRUNEC, M.; KRELL, A. Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: influence of scattering caused by birefringence. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 94, n. 6, p. 1850–1858, 2011.
- 31 NAKAMURA, K.; HARADA, A.; ONO, M.; SHIBASAKI, H.; KANNO, T.; NIWANO, Y.; ADOLFSSON, E.; MILLEDING, P.; ÖRTENGREN, U. Effect of low-temperature degradation on the mechanical and microstructural properties of tooth-colored 3y-tzp ceramics. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 53, p. 301–311, 2016.
- 32 LU, H.; LEE, Y.-K.; VILLALTA, P.; POWERS, J. M.; GARCIA-GODOY, F. Influence of the amount of uv component in daylight simulator on the color of dental composite resins. *The Journal of prosthetic dentistry*, Elsevier, v. 96, n. 5, p. 322–327, 2006.
- 33 HEFFERNAN, M. J.; AQUILINO, S. A.; DIAZ-ARNOLD, A. M.; HASELTON, D. R.; STANFORD, C. M.; VARGAS, M. A. Relative translucency of six all-ceramic systems. part i: core materials. *The Journal of prosthetic dentistry*, Elsevier, v. 88, n. 1, p. 4–9, 2002.
- 34 ALANIZ, J.; PEREZ-GUTIERREZ, F.; AGUILAR, G.; GARAY, J. Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia. *Optical Materials*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 62–68, 2009.
- 35 ZHANG, F.; INOKOSHI, M.; BATUK, M.; HADERMANN, J.; NAERT, I.; Van Meerbeek, B.; VLEUGELS, J. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent y-tzp ceramics for dental restorations. *Dental Materials*, v. 32, n. 12, p. e327–e337, 2016. ISSN 0109-5641. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0109564116304079>>.
- 36 CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu. Rev. Mater. Res.*, Annual Reviews, v. 37, p. 1–32, 2007.
- 37 AMARANTE, J. E. V.; PEREIRA, M. V. S.; SOUZA, G. M. de; ALVES, M. F. R. P.; SIMBA, B. G.; SANTOS, C. dos. Roughness and its effects on flexural strength of dental yttria-stabilized zirconia ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 739, p. 149–157, 2019.
- 38 BISPO, L. B. Cerâmicas odontológicas: vantagens e limitações da zircônia. *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 72, n. 1/2, p. 24, 2016.
- 39 MORITA, D. Simplificando o controle de cores na dentina. *Revista implantnews*, 2020.
- 40 MOREIRA, A. M. F.; BORGES, C. D. P. B.; BARRETO, L. A. L.; GRANGEIRO, M. T. V.; FIGUEIREDO, V. M. G. D. Coroas cerâmicas bi-layers: Uma revisão de literatura sobre tipos de cerâmicas, processamento cerâmico e tensão residual. *Journal of Dentistry & Public Health (inactive/archive only)*, v. 11, n. 1, p. 52–66, 2020.



- 41 ZHANG, Y.; LAWN, B. R. Evaluating dental zirconia. *Dental Materials*, Elsevier, v. 35, n. 1, p. 15–23, 2019.
- 42 MONACO, C.; CALDARI, M.; SCOTTI, R. Clinical evaluation of 1,132 zirconia-based single crowns: a retrospective cohort study from the aiop clinical research group. *International Journal of Prosthodontics*, v. 26, n. 5, 2013.
- 43 REKOW, E.; SILVA, N.; COELHO, P.; ZHANG, Y.; GUESS, P.; THOMPSON, V. Performance of dental ceramics: challenges for improvements. *Journal of dental research*, SAGE Publications Sage CA: Los Angeles, CA, v. 90, n. 8, p. 937–952, 2011.
- 44 BALICA, N. M. P.; CAMPELO, T. d. S.; FILHO, E. C. d. S.; SANTOS, M. R. d. M. C.; SANTOS, R. L. P. Zircônia pigmentada obtida pelo método pechini para aplicações odontológicas. *Matéria (Rio de Janeiro)*, SciELO Brasil, v. 25, 2020.
- 45 BAN, S.; SUZUKI, T.; YOSHIHARA, K.; SASAKI, K.; KAWAI, T.; KONO, H. Effect of coloring on mechanical properties of dental zirconia. *Journal of Medical and Biological Engineering*, v. 34, n. 1, p. 24–29, 2014.
- 46 NAM, J.-Y.; PARK, M.-G. Effects of aqueous and acid-based coloring liquids on the hardness of zirconia restorations. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Elsevier, v. 117, n. 5, p. 662–668, 2017.
- 47 KIM, H.-K.; KIM, S.-H. Effect of the number of coloring liquid applications on the optical properties of monolithic zirconia. *Dental Materials*, Elsevier, v. 30, n. 9, p. e229–e237, 2014.
- 48 MANO, E.; MENDES, L. Introdução a polímeros–2<sup>o</sup> edição. *São Paulo: Edgar*, 1999.
- 49 PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C.; MORAES, Â. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 38, p. 957–971, 2015.
- 50 ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. *Ciência e Engenharia dos Materiais. Tradução Priscilla Lopes; Revisão técnica Daniel Rodrigo Leiva*. São Paulo, SP: Cengage, 2019.
- 51 ORÉFICE, R. L.; PEREIDA, M. d. M.; MANSUR, H. S. *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica: Guanabara Koogan, 2012.
- 52 LIMA, C. R. C.; SOUZA, N. F. C. d.; CAMARGO, F. Estudo das características de revestimentos poliméricos aplicados por aspersão térmica para proteção contra desgaste e corrosão de substratos metálicos. *Soldagem & Inspeção*, SciELO Brasil, v. 17, p. 369–375, 2012.
- 53 DU, Z.; WEN, S.; WANG, J.; YIN, C.; YU, D.; LUO, J. The review of powder coatings. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, Scientific Research Publishing, v. 4, n. 3, p. 54–59, 2016.
- 54 KRANKEL, F. *Pintura Industrial com tintas em pó, Seção de Marketing da WEG Tintas Ltda*. Guaramirim, SC, 2014. 90 p.
- 55 VANTAGENS e desvantagens da pintura em pó. [S.l.], 2022. Disponível em: <<http://www.tintapo.com.br/noticias-tintas-em-po-pintura-eletoestatica/1/pintura-eletoestatica-a-po/vantagens-e-desvantagens-de-pintura-a-po>>.

- 56 GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES. *Tratamento de superfície e pintura. Série Manual de Construção em Aço*. Rio de Janeiro, 2003. 94 p.
- 57 WIKIPÉDIA. *Tinta em pó*. [S.l.], 2022. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Tinta\\_em\\_pó](https://pt.wikipedia.org/wiki/Tinta_em_pó)>.
- 58 BOCAZ, G.; REVILLA, A.; KREJČÍ, J.; HAVEL, J. Characterization of a sapphire-epoxy coating for capillary electrophoresis. *Journal of Capillary Electrophoresis*, v. 5, n. 5-6, p. 165–170, 1998.
- 59 RAGONHA, Ê. W.; MARTINEZ, E. F.; MUZILLI, C. A.; MIRANDA, M. E.; OLIVIERI, K. A. N. Cytotoxicity analysis of electrostatically applied epoxy coating onto co-cr alloy. *RGO-Revista Gaúcha de Odontologia*, SciELO Brasil, v. 63, p. 257–262, 2015.
- 60 BANDEIRA, A. M. B. *AValiação da Força de Atrito de Fios Ortodônticos Reobertos com Resina Epoxídica*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- 61 CHAVES, C. d. A. L.; MACHADO, A. L.; VERGANI, C. E.; SOUZA, R. F. de; GIAMPAOLO, E. T. Cytotoxicity of denture base and hard chairside reline materials: a systematic review. *The Journal of prosthetic dentistry*, Elsevier, v. 107, n. 2, p. 114–127, 2012.
- 62 BESSANE, W. H. *Estudo das propriedades de fratura de tintas em pó à base de epóxi e poliéster*. Dissertação (B.S. thesis) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.
- 63 SØRENSEN, P. A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C. E. Anticorrosive coatings: a review. *Journal of coatings technology and research*, Springer, v. 6, n. 2, p. 135–176, 2009.
- 64 BELO, Y.; SONZA, Q.; BORBA, M.; BONA, A. Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 59, p. 633–639, 2013.
- 65 MINOLTA, K. *Compreendendo o Espaço de Cor CIE L\*C\*h*. 2022. Disponível em: <<https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/compreendendo-o-espaco-de-cor-cie-lch/>>. Acesso em: 27 dez 2022.
- 66 PARAVINA, R. D.; PÉREZ, M. M.; GHINEA, R. Acceptability and perceptibility thresholds in dentistry: A comprehensive review of clinical and research applications. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, Wiley Online Library, v. 31, n. 2, p. 103–112, 2019.
- 67 FERNANDES, I. J.; SANTOS, R. V.; SANTOS, E. C. A. d.; ROCHA, T. L. A. C.; JUNIOR, N. S. D.; MORAES, C. A. M. Replacement of commercial silica by rice husk ash in epoxy composites: a comparative analysis. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 21, 2018.
- 68 KOTO, N.; SOEIJONO, B. Effect of rice husk ash filler of resistance against of high-speed projectile impact on polyester-fiberglass double panel composites. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2019. v. 1191, n. 1, p. 012058.

- 69 NORO, A.; KANEKO, M.; MURATA, I.; YOSHINARI, M. Influence of surface topography and surface physicochemistry on wettability of zirconia (tetragonal zirconia polycrystal). *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Wiley Online Library, v. 101, n. 2, p. 355–363, 2013.
- 70 AL-RADHA, A. S. D.; DYMOCK, D.; YOUNES, C.; O’SULLIVAN, D. Surface properties of titanium and zirconia dental implant materials and their effect on bacterial adhesion. *Journal of dentistry*, Elsevier, v. 40, n. 2, p. 146–153, 2012.
- 71 QUIRYNEN, M.; MARECHAL, M.; BUSSCHER, H.; WEERKAMP, A.; DARIUS, P.; STEENBERGHE, D. van. The influence of surface free energy and surface roughness on early plaque formation: an in vivo study in man. *Journal of clinical periodontology*, Wiley Online Library, v. 17, n. 3, p. 138–144, 1990.
- 72 CANDIDO, L. M.; FAIS, L. M. G.; REIS, J. M. d. S. N.; PINELLI, L. A. P. Surface roughness and hardness of yttria stabilized zirconia (y-tzp) after 10 years of simulated brushing. *Revista de Odontologia da UNESP*, SciELO Brasil, v. 43, p. 379–383, 2014.
- 73 PENTEADO, M. M.; VENTURA, M. E.; PERDIGÃO, K. C. A.; SANTOS, A. M. T.; SOARES, N. W. P.; CORRÊA, G. d. O. Avaliação do efeito do envelhecimento na rugosidade superficial da zirconia prettau. *Revista UNINGÁ*, v. 49, p. 46–51, jul – set – 2016.
- 74 MANGETTI, M. C.; HATANAKA, G. R.; POLLI, G. S.; SERVIDONI, L. A.; OLIVEIRA, A.-R. Filipe de et al. Rugosidade de superfície após acabamento/polimento e glazeamento de uma zircônia monolítica submetida a desgaste com pedra diamantada. *Revista de Odontologia da UNESP*, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Faculdade de . . . , v. 47, n. Especial, p. 0–0, 2019.
- 75 HANNIG, M. Transmission electron microscopic study of in vivo pellicle formation on dental restorative materials. *European journal of oral sciences*, Wiley Online Library, v. 105, n. 5P1, p. 422–433, 1997.
- 76 SZESZ, A. L.; PUPO, Y. M.; MARTINS, G. C.; GOMES, J. C.; GOMES, O. M. M. Influência de diferentes bebidas na estabilidade de cor da resina composta. *Odontologia Clínico-Científica (Online)*, CRO/PE, v. 10, n. 4, p. 323–328, 2011.
- 77 ABU-BAKR, N.; HAN, L.; OKAMOTO, A.; IWAKU, M. Color stability of compomer after immersion in various media. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, Wiley Online Library, v. 12, n. 5, p. 258–263, 2000.
- 78 KANG, Y.-A.; LEE, H.-A.; CHANG, J.; MOON, W.; CHUNG, S. H.; LIM, B.-S. Color stability of dental reinforced cad/cam hybrid composite blocks compared to regular blocks. *Materials*, MDPI, v. 13, n. 21, p. 4722, 2020.
- 79 MARSHALL, S. J.; BAYNE, S. C.; BAIER, R.; TOMSIA, A. P.; MARSHALL, G. W. A review of adhesion science. *Dental Materials*, v. 26, n. 2, p. e11–e16, 2010. ISSN 0109-5641. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S010956410900503X>>.
- 80 ÖZCAN, M.; BERNASCONI, M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. *The journal of adhesive dentistry*, v. 17 1, p. 7–26, 2015.

- 81 SOUZA, G. M. D. de; SILVA, N. R.; PAULILLO, L. A.; GOES, M. F. D.; REKOW, E. D.; THOMPSON, V. P. Bond strength to high-crystalline content zirconia after different surface treatments. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Wiley Online Library, v. 93, n. 2, p. 318–323, 2010.
- 82 RIBEIRO, I. M.; CARVALHO, G. A. P. d.; DIAS, S. C.; RAMOS, E. V.; FRANCO, A. B. G.; KREVE, S. Efeito de primer para zircônia sobre a resistência ao cisalhamento entre um cimento resinoso e a cerâmica de óxido de zircônio. *Prosthes. Lab. Sci*, p. 36–41, 2016.
- 83 YUE, X.; HOU, X.; GAO, J.; BAO, P.; SHEN, J. Effects of mdp-based primers on shear bond strength between resin cement and zirconia. *Experimental and therapeutic medicine*, Spandidos Publications, v. 17, n. 5, p. 3564–3572, 2019.
- 84 PAULA, D.; LOGUERCIO, A.; REIS, A.; FEITOSA, V. Avaliação do microcisalhamento de um cimento resinoso na zircônia tratada com primers com diferentes concentrações de 10-mdp. *Journal of Health Sciences*, v. 19, n. 5, p. 118–118, 2017.
- 85 GO, E.; SHIN, Y.; PARK, J. Evaluation of the microshear bond strength of mdp-containing and non-mdp-containing self-adhesive resin cement on zirconia restoration. *Operative Dentistry*, v. 44, n. 4, p. 379–385, 2019.
- 86 SILVEIRA, M. P. M. Resistência adesiva a longo prazo entre zircônias odontológicas com diferentes níveis de translucidez e cimento resinoso. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2022.
- 87 KAWAKAME, M.; BRESSAN, J. D. Atrito e desgaste em polímeros. *Anais do Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais*, São Pedro - SP, v. 14, 2000.
- 88 MARTINEZ, J. C. C. M. *Avaliação da resistência ao desgaste à corrosão de moedas revestidas de cobre e bronze*. Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais — Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
- 89 HEINTZE, S. D.; REICHL, F.-X.; HICKEL, R. Wear of dental materials: Clinical significance and laboratory wear simulation methods—a review. *Dental materials journal*, The Japanese Society for Dental Materials and Devices, v. 38, n. 3, p. 343–353, 2019.
- 90 ELIAS, C. N.; LOPES, H. P. *Materiais Dentários: Ensaio Mecânicos*. São Paulo: Livraria Editora Santos, 2007. 266 p.