

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM ODONTOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CLÍNICA ODONTOLÓGICA –
MATERIAIS DENTÁRIOS

Cerâmica colorida para uso ortodôntico – Desenvolvimento e
caracterização.

Érika de Oliveira Dias de Macêdo

Porto Alegre, 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO EM ODONTOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CLÍNICA ODONTOLÓGICA –
MATERIAIS DENTÁRIOS

Cerâmica colorida para uso ortodôntico – Desenvolvimento e
caracterização.

Érika de Oliveira Dias de Macêdo

Dissertação apresentada como requisito
obrigatório para obtenção de título de **Mestre em
Odontologia** na área de concentração em
Clínica Odontológica.

Prof^a Dr^a Susana Maria Werner Samuel
Orientadora

Porto Alegre, 2011

“Penso que só há um caminho para a ciência ou a filosofia: encontrar um problema, ver a sua beleza e apaixonar-se por ele; casar e viver feliz com ele até que a morte vos separe – a não ser que encontre um outro problema ainda mais fascinante ou, evidentemente, uma solução. Mas, mesmo que obtenham uma solução, poderão então descobrir, para o vosso deleite, a existência de toda uma família de problemas-filhos, encantadores ainda que talvez difíceis, para cujo bem-estar poderão trabalhar, com um sentido até o fim de vossos dias.... A ciência será sempre uma busca e jamais uma descoberta. É uma viagem, nunca uma chegada.”
Karl Popper

Dedicatória

Dedico esta jornada aos meus amados pais Agostinho e Dilcéia, o maior presente que Deus pôde me dar, exemplos de dedicação, sabedoria, amor incondicional, honestidade e força.

À minha irmã Ana Paula fonte de grande inspiração profissional e pessoal em minha vida.

Ao meu marido Guilherme um grande companheiro, razão da minha força e perseverança, grande amor e amigo, exemplo e apoio em todos os momentos.

Dedico sobretudo à vida nossa principal empreitada, repleta de desafios, tropeços, alegrias, realizações, frustrações, medos e conquistas, o maior símbolo da existência de Deus.

Agradecimentos

À minha orientadora Prof^a Dr^a Susana Maria Werner Samuel, pelo exemplo, orientação, dedicação ímpar, oportunidade e tempo desprendido.

À Prof^a Dr^a Carmen Beatriz Borges Fortes pelo acolhimento, estímulo, amizade e exemplo como profissional e ser humano.

Ao Prof Dr Carlos Perez Bergmann pela acolhida no LACER e pela disponibilidade.

Ao Prof Dr Frabício Collares pela aprendizagem em pesquisa.

Ao engenheiro Antonio Takimi pelos ensinamentos, simpatia, ajuda.

À aluna de graduação em Engenharia de Materiais Rafaela Gonçalves pela ajuda.

Aos colegas do LAMAD e também da pós- graduação Eduardo Shwartzter, Vicente Leitune, Fernando Portella e Stefani Becker pelos momentos vividos, pela aprendizagem e auxílio.

Aos alunos da graduação e futuros colegas de profissão que começaram muito bem ao escolherem o LAMAD como porta de entrada na pesquisa.

À amiga Letícia Moreira, pelos momentos de apoio, ajuda e descontração tanto no LAMAD quanto no LACER.

Aos queridos companheiros de mestrado pela convivência e companhia, o que com certeza tornou tudo mais prazeroso.

Às minhas queridas amigas Carla Floresta e Lívia Schunk por todos os momentos que já vivemos, pela amizade incondicional apesar da distância e pelo exemplo.

Às amigas Elisa Alice, Lígia, Nejane e Maria da Conceição pelo estímulo e orientação.

Aos amigos Jairo e Elizabeth Bratfisch, Rita, Marco e Dudu Martins, Themis e Wagner Lenhart pela acolhida no Rio Grande do Sul e pela companhia.

A todos que de alguma forma passaram pela minha vida deixando com isso uma parte de si.

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
ANTECEDENTES E JUSTIFICATIVAS	10
<i>A Ortodontia e a evolução dos dispositivos para tratamento</i>	10
<i>Pigmentos cerâmicos</i>	13
<i>Avaliação da cor</i>	14
<i>Sinterização das cerâmicas</i>	15
OBJETIVOS	16
MANUSCRITO 1	17
Resumo	18
Abstract	19
Introdução	20
Materiais e Métodos	22
Resultados e Discussão	25
Conclusão	29
Referências	30
MANUSCRITO 2	32
Resumo	33
Abstract	34
Introdução	35
Materiais e Métodos	37
Resultados	41
Discussão	44
Conclusão	47
Referências	48
CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
REFERÊNCIAS	52

RESUMO

Este estudo buscou desenvolver métodos de produção de pós e peças cerâmicas a base de alumina, nas cores rosa e azul, como primeiro passo para o desenvolvimento de bráquetes cerâmicos coloridos, tendo em vista uma demanda crescente por acessórios ortodônticos diferenciados, que possam estimular e facilitar a adesão ao tratamento, especialmente dos pacientes jovens. Inicialmente foram desenvolvidos os pós cerâmicos obtidos a partir da mistura de soluções de nitrato de alumínio, uréia, e nitrato de cromo, para produção do pó na cor rosa e de nitrato de alumínio, uréia e nitrato de cobalto, para produção do pó na cor azul. Seguiu-se o processo de solubilização dos pós com posterior aquecimento resultando em pós cerâmicos, a base de alumina, nas cores, rosa e azul, homogêneas. Diferentes proporções de feldspato (10%, 15%, 20%) foram adicionadas ao pó colorido, no intuito de melhorar a densificação do material final com menor tempo e temperatura de sinterização. Tanto os pós quanto as peças foram avaliadas por meio de um colorímetro, pelo método CIELab, para caracterização da cor. Os valores de porosidade aparente foram utilizados como parâmetro para avaliação da densificação das peças cerâmicas, nas cores e concentrações estudadas. Para os grupos de cor rosa, as combinações de temperatura de sinterização a 1550°C e tempos de 6h e 10h, produziram peças com porosidade inferior a 15%. Já para os grupos de cor azul, foram as combinações de 1450°C, por 10h e 6h, que conseguiram produzir peças com porosidade inferior a 15%, sem deformação. Os resultados da quantificação colorimétrica confirmaram a pigmentação dos pós e das peças nas cores rosa e azul, dentro do espectro de cor desejado. A comparação colorimétrica entre antes e após o processo de sinterização mostrou níveis diferentes de L* (luminosidade) devido ao processo de sinterização que leva a uma maior densificação da peça, alterando a dispersão de luz pelas partículas. Os resultados mostraram que os objetivos desta dissertação, de desenvolver pós cerâmicos nas cores rosa e azul e peças cerâmicas coloridas com baixa porosidade e estabilidade de cor, foram alcançados, apresentando-se promissores para dar seguimento ao objetivo de produção de bráquetes cerâmicos coloridos.

Palavras-chave: cerâmica, ortodontia, cor

ABSTRACT

The aim of this study was to develop a method to produce pink and blue alumina-based ceramic powders and sintered bodies as the first step in the development of colored ceramic brackets as an alternative to the ever growing market of differentiate orthodontic products that may stimulate and facilitate the adherence of patients to the treatment, especially the young ones. The colored ceramic powder was obtained from a mixture of aluminum nitrate, urea, chromium nitrate and cobalt nitrate solutions to achieve the desired color. The solubilization process was followed by heating and resulted into pink and blue alumina-based ceramic powders. Different proportions of feldspar (10%, 15%, 20%) were added to the colored ceramic powders in order to improve the final densification of the material in less time and lower sintering temperature. The CIELab colorimetric system was used to characterize the color of the powders and specimens. Apparent porosity values were used as a parameter to evaluate the densification of ceramic sintered bodies. The temperature/time combination of 1550°C for 10h and 6h was able to sinter specimens with porosity less than 15% for pink groups. The temperature/time combination of 1450°C for 10h or 6h was able to sinter blue specimens with porosity less the 15% for all groups without deformation. The colorimetric analysis revealed that the pigmentation of the sintered bodies and powders was in accordance to the expected color spectrum. Different levels of L* (luminosity) were found before and after the sintering process, which indicate a higher densification of the specimens leading to an altered light dispersion trough the particles. This study showed that the method employed was able to produce colored ceramic powders and ceramic specimens with proper density and color stability. The present method showed potential to be further used in the production of colored ceramic brackets.

Key-words: ceramics, orthodontics, color.

ANTECEDENTES E JUSTIFICATIVAS

A Ortodontia e a evolução dos dispositivos para tratamento

A Ortodontia é a ciência que trata da função e estética da dentição humana a partir do correto relacionamento dos dentes com suas estruturas adjacentes e a face, buscando harmonia, funcionalidade e estética. A técnica ortodôntica para movimentação dentária e correção das maloclusões, utiliza dispositivos como fios e bráquetes. Estes últimos atuam de forma a realizar a expressão da dobra realizada no fio produzindo o movimento desejado no dente. Essa aparelhagem vem evoluindo constantemente. Até 1960 o ouro era o principal material utilizado na confecção de bráquetes e bandas. A partir de então o aço inoxidável o substituiu por completo, em função do seu menor custo, ótima resistência à corrosão, baixo atrito e melhor estética, já que os materiais podiam ser confeccionados em tamanhos menores (TIDY, 1989; KAPILA *et al.*, 1990; KUSY, 1997; KUSY *et al.*, 1997; KUSY, 2002). No entanto, a movimentação dentária ainda era obtida a partir da ativação de bráquetes metálicos soldados a bandas também metálicas, cimentadas aos dentes. Além do sorriso recoberto de metal, que dificultava a adesão dos pacientes, tal condição era mais agressiva e desafiadora para a saúde bucal (KUSY, 2002).

A Odontologia Adesiva foi um marco da evolução de toda Odontologia Moderna influenciando também a Ortodontia. A possibilidade de se obter adesão direta ao esmalte condicionado apresentada por Buonocore, a partir da década de 1960, revolucionou o processo de montagem da aparatologia ortodôntica (BUONOCORE, 1963). A partir da colagem direta do bráquete ao dente, outras evoluções foram acontecendo no intuito de aprimorar a estética. Inicialmente ocorreram alterações nos desenhos dos bráquetes e no seu tamanho, e com o surgimento do policarbonato, a partir da década de 60, foi possível a produção dos primeiros bráquetes estéticos (NEWMAN, 1969; ELIADES, 2007). Esses bráquetes eram produzidos pelo processo de moldagem por injeção na forma do bráquete desejado e apesar de suas características como dureza, translucidez, coloração, resistência à abrasão e biocompatibilidade serem adequadas para produção dos bráquetes, esse material, com o uso, apresentava problemas como absorção de água e saliva, baixa estabilidade de cor e baixa resistência ao desgaste e à fratura

(NEWMAN, 1969; DOBRIN *et al.*, 1975; FELDNER *et al.*, 1994; ELIADES *et al.*, 2004).

Com o intuito de melhorar propriedades como a estabilidade de cor e a resistência ao desgaste apresentados pelos bráquetes de policarbonato foram propostas algumas modificações na sua composição original através da incorporação de partículas de cerâmica e vidro (ELIADES *et al.*, 1991; ELIADES *et al.*, 1994; FELDNER *et al.*, 1994). No entanto, apesar da melhora obtida, os bráquetes de policarbonato continuaram com problemas em relação à descoloração e à baixa resistência ao desgaste o que limitava o seu uso para apenas alguns poucos casos que exijam pequenas movimentações dentárias (MALTAGLIATI *et al.*, 2006).

Buscando desenvolver bráquetes com melhores propriedades, a partir de 1986 surgiram os primeiros bráquetes cerâmicos (WINCHESTER, 1992). Estes bráquetes são compostos de óxido de alumínio (alumina), e, de acordo com o seu processo de manufatura, podem ser classificados em monocristalinos e policristalinos.

Os bráquetes cerâmicos monocristalinos são produzidos por um processo em que as partículas de óxido de alumínio são fundidas a altas temperaturas (2100°C) e resfriadas lentamente, permitindo uma completa cristalização. Esse processo minimiza a incorporação de impurezas e imperfeições como as encontradas nos bráquetes policristalinos. No entanto, nesse processo o bráquete é fresado a partir de um cristal único de óxido de alumínio produzindo somente um bráquete de cada vez, o que o torna caro e de difícil produção devido à natureza do material cerâmico. Além disso, a fresagem e a presença de ângulos agudos podem introduzir um estresse intrínseco no material podendo predispor o mesmo à fratura (BISHARA *et al.*, 1997).

Os bráquetes cerâmicos policristalinos, ou de alumina policristalina são produzidos pela sinterização das partículas de óxido de alumínio, que permitem a modelagem de vários bráquetes simultaneamente. O processo se inicia pela mistura de partículas de óxido de alumínio com o aglutinante, que é então injetada em uma matriz para o bráquete. A parte injetada é então aquecida a uma temperatura que

permite que o aglutinante seja queimado e as partículas do óxido de alumínio se sinterizem. Esse processo de queima é chamado de sinterização por injeção. Ele é relativamente barato fazendo com que essa seja uma técnica de manufatura simples. No entanto, o processo resulta em imperfeições estruturais no contorno do cristal e na incorporação de uma pequena quantidade de impurezas, que mesmo em quantidades tão pequenas quanto 0,001% podem atuar como foco para propagação de fendas sob estresse, podendo levar à fratura do bráquete (BISHARA et al., 1997).

A maior diferença entre esses dois tipos de bráquetes cerâmicos é a transparência, uma vez que o monocristalino é notavelmente mais transparente que o policristalino em função da redução do contorno do grão e da menor indução de impurezas durante o processo de manufatura, contudo, quando este grão chega a 30 µm, o material se torna menos resistente (SWARTZ, 1988; VIAZIS *et al.*, 1990).

Da mesma forma que as propriedades ópticas, resultantes da cristalinidade da cerâmica, estão relacionadas à sua estrutura e processo de fabricação, as propriedades mecânicas também são influenciadas pelos mesmos. É marcante que existe uma grande heterogeneidade no desempenho dos bráquetes cerâmicos disponíveis no mercado, independente de sua estrutura ou processo de manufatura. Tal situação provavelmente deve-se ao fato de não haver normas para bráquetes cerâmicos (BISHARA, 2000; LEE, 2008).

A necessidade de oferecer opções diferenciadas para agradar especialmente aos jovens tem estimulado a busca por dispositivos que possam contribuir para a adesão e colaboração do paciente durante o tratamento ortodôntico (BIRNIE, 1990; KHAN *et al.*, 1991). Neste sentido a utilização de artifícios como bráquetes estéticos, bráquetes metálicos com formatos diferenciados, ligaduras elásticas coloridas e em formato de personagens animados e fios coloridos têm se mostrado eficientes na manutenção do interesse do paciente ao longo do tratamento (WALTON *et al.*, 2010).

A produção de bráquetes cerâmicos coloridos, em função do sucesso estabelecido por outros artifícios disponíveis no mercado, apresenta-se como um próximo passo no desenvolvimento natural de acessórios que agradem e estimulem

os pacientes, o que requer a utilização de uma cerâmica pigmentada de maneira apropriada para tal.

Pigmentos Cerâmicos

Os pigmentos são definidos segundo a DCMA (*Dry Color Manufacturers Association*) como um particulado sólido orgânico ou inorgânico que, ao serem dispersos no substrato, sejam insolúveis e não reajam quimicamente ou fisicamente com o mesmo e se mantenham estáveis quando submetidos a elevadas temperaturas (LEWIS, 1988; MONTEDO *et al.*, 2004). A maior parte dos pigmentos é de substâncias que possuem uma estrutura cristalina determinada sendo estruturalmente formada pela integração de um agente cromóforo à rede hospedeira, e dos possíveis componentes modificadores que estabilizam e conferem as propriedades pigmentantes sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis. As cores são produzidas por ação dos íons cromóforos que absorvem e refletem a radiação visível de forma seletiva, ou seja, o pigmento altera a aparência por absorção seletiva e/ou por espalhamento da luz. (MACCARI NETO, 2009).

Os pigmentos cerâmicos podem ser classificados segundo o mecanismo de estabilização do íon cromóforo em três tipos principais: pigmento cerâmico propriamente dito, pigmento encapsulado e soluções sólidas. O pigmento cerâmico propriamente dito é um composto de íon cromóforo estável frente às altas temperaturas de sinterização das cerâmicas. Os pigmentos encapsulados são aqueles em que a matriz atua como uma partícula protetora que envolve o íon cromóforo, que neste caso, não faz parte da estrutura cristalina da matriz. Nas soluções sólidas o íon cromóforo faz parte da estrutura cristalina da matriz, substituindo algum íon da rede; em função dessa estabilidade da rede cristalina o cromóforo é mais bem protegido das agressões do substrato (NUNES, 2002).

Os pigmentos inorgânicos podem ser subdivididos em naturais e sintéticos. Os naturais, que foram por muito tempo os únicos pigmentos conhecidos, apesar de sua boa capacidade de coloração e baixo custo, possuem uma reprodutibilidade deficiente. Por serem encontrados na natureza podem variar em função da localidade em que são encontrados, podendo com isso, apresentar características

intrínsecas distintas e por isso serem pouco homogêneos. Os pigmentos sintéticos, também chamados complexos, por serem preparados por meio de processamento químico, apresentam uma boa estabilidade química e térmica, além de uma menor toxicidade e um maior grau de pureza e uniformidade (BONDIOLI *et al.*, 1998).

Avaliação da cor

Os métodos de quantificação da cor permitem não só a sua avaliação em função da reprodutibilidade da cor para um processo já estabelecido, como também, a caracterização da cor em processos de pigmentação em desenvolvimento (MACHADO *et al.*, 1997).

A utilização de ferramentas quantitativas para avaliar e expressar as cores é fundamental para o estudo de pigmentos. Essa avaliação pode ser feita por meio de um colorímetro, que é um instrumento que caracteriza as cores permitindo a obtenção de uma medida objetiva (MELCHIADES *et al.*, 1999).

A análise colorimétrica, utiliza como método mais comum o CIELab (*Commission Internationale L'Eclairage*), que correlaciona os valores de intensidade de absorção de um padrão branco com a medida da intensidade de absorção na região do visível em três comprimentos de onda (azul, vermelho e verde), permitindo a partir desse resultado a realização do cálculo matemático para obtenção dos parâmetros L^* , a^* e b^* . O parâmetro L^* se refere à luminosidade, indo do preto (0) ao branco (100), o parâmetro a^* corresponde à predominância entre as cores vermelho (a^{*+}) e verde (a^{*-}) e, o parâmetro b^* corresponde à predominância entre as cores amarelo (b^{*+}) e azul (b^{*-}), sendo representado graficamente por um diagrama cromático. A intersecção dos eixos a^* e b^* por ângulos retos na origem (0,0) corresponde ao ponto acromático (MACHADO *et al.*, 1997; BONDIOLI *et al.*, 1998; MELCHIADES *et al.*, 1999). A medida da cor é realizada por ação de uma fonte de luz, que corresponde à luz real, e um iluminante, que corresponde ao resultado de uma distribuição espectral que simula condições de iluminação do dia-a-dia sobre o material.

A cor também pode ser caracterizada por medidas de reflectância na região do visível, uma vez que a faixa de comprimento de onda refletida pode ser

correlacionada com as cores do espectro da luz visível (400nm a 700nm). Essa medida atua como ferramenta para confirmar os processos de dopagem por meio da comparação das curvas de reflexão (MELCHIADES *et al.*, 1999).

Sinterização das cerâmicas

A sinterização ocorre com a elevação da temperatura que leva a um aumento do contato entre as partículas, promovida pela redução de energias interfaciais. Com a sinterização, a peça cerâmica se contrai, promovendo uma redução da porosidade. Esse processo passa por três fases: inicial, intermediária e final. Na primeira fase, as partículas em contato formam “pescoços”, em seguida passam para a fase intermediária em que esse contato aumenta, diminuindo o tamanho dos poros e, na terceira fase, há o fechamento dos poros levando à densificação da peça (CALISTER Jr, 2008).

Para a obtenção de materiais cerâmicos de alta densidade e com grãos pequenos podem ser utilizados procedimentos que controlam o processo de sinterização. Um deles é o controle da curva de aquecimento, que é feito a partir da determinação da temperatura e taxa de densificação (CHINELATO *et al.*, 2008). Segundo estudo de Han e colaboradores (2002), o aumento da temperatura de sinterização da alumina de 1400°C para 1500°C, leva a uma queda de 3% da porosidade e com o dobro da resistência. Já a elevação para 1550°C demonstrou alterar pouco a porosidade, mas melhorou a resistência mecânica pelo maior crescimento dos grãos, gerando maior contato entre eles. Nesse mesmo estudo, a utilização de temperaturas a partir de 1600°C levou a um crescimento excessivo de alguns grãos, o que demonstrou reduzir a resistência mecânica final (HAN *et al.*, 2002). O aquecimento da alumina em temperaturas acima de 1000°C, leva à estabilização de sua fase alfa e, a adição de feldspato permite a sinterização por fase líquida, uma vez que pela diferença na temperatura de fusão dos componentes ocorre a formação de líquido, fornecendo um meio de transporte rápido, facilitando a densificação e com isso melhorando as propriedades do material (ASM, 1991).

Sendo assim, considerando o exposto anteriormente, os objetivos da presente dissertação estão descritos a seguir.

OBJETIVOS

Objetivo geral:

Produção e caracterização de cerâmica colorida a base de alumina.

Objetivos específicos:

- Desenvolvimento de pós cerâmicos a base de alumina nas cores rosa e azul;
- Caracterização colorimétrica por CIELab de pós e peças cerâmicas coloridas
- Testar combinações de tempo/temperatura para sinterização de peças cerâmicas à base de alumina/feldspato nas cores rosa e azul e apontar combinações que resultem em peças cerâmicas pigmentadas, com baixa porosidade e estabilidade de cor.

Para alcançar os propósitos desta dissertação foram desenvolvidos dois trabalhos apresentados sob forma de manuscritos, com vistas à publicação em periódicos de impacto na área:

- 1. MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE PÓ CERÂMICO À BASE DE ALUMINA NAS CORES ROSA E AZUL PARA FINS ORTODÔNTICOS**
- 2. DESENVOLVIMENTO DE PEÇAS CERÂMICAS PRODUZIDAS COM PÓ CERÂMICO DE ALUMINA/FELDSPATO NAS CORES ROSA E AZUL COM BAIXA POROSIDADE E ESTABILIDADE DE COR**

MANUSCRITO 1

MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE PÓ CERÂMICO A BASE DE ALUMINA NAS CORES ROSA E AZUL PARA FINS ORTODÔNTICOS

METHOD TO OBTAIN PINK AND BLUE ALUMINA-BASED CERAMIC POWDER TO BE USED IN ORTHODONTICS

Autores: Érika de Oliveira Dias Macêdo¹, Antonio Shigueaki Takimi², Carlos Pérez Bergmann³, Susana Maria Werner Samuel⁴

¹Aluna do programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil

²Aluno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil

³Professor Adjunto da área de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil

⁴Professora Titular do Departamento de Odontologia Conservadora, Faculdade de odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil

Endereço para correspondência:

Laboratório de Materiais Dentários, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Rua Ramiro Barcelos, 2492 – 4º andar

CEP: 90035-003 – Porto Alegre, RS, Brasil

Resumo

A Ortodontia tem buscado desenvolver e disponibilizar uma gama cada vez maior de acessórios que possam estimular e facilitar a adesão dos pacientes ao tratamento. As alternativas vão desde elásticos até bráquetes, com uma ampla variação de cores e formas. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para produção de pó cerâmico a base de alumina nas cores rosa e azul. Para tanto foi utilizado um método de coloração por reação de combustão de soluções aquosas a partir da mistura de diferentes proporções dos compostos de nitrato de alumínio e uréia com nitrato de cromo para obtenção da cor rosa e nitrato de alumínio e uréia com nitrato de cobalto para obtenção da cor azul. Após a mistura, os compostos foram solubilizados e submetidos ao aquecimento até que se obtivesse o pó cerâmico colorido de cor homogênea. Os pós coloridos produzidos foram analisados e comparados com os pós de alumina sem pigmento, por colorimetria com CIELab, para verificação da pigmentação. A caracterização dos dados colorimétricos demonstrou para o pó azul o predomínio dos parâmetros a^* e b^* negativos, confirmando a tonalidade azul no sólido de cores do diagrama de três eixos que compõem o CIELab. Para o pó rosa o predomínio de a^* positivo e b^* negativo, confirmaram a pigmentação dentro da região de tonalidade rosa/vermelho. A partir deste estudo pôde-se constatar que o método utilizado conseguiu produzir pós cerâmicos dentro do padrão de cores esperado.

Palavras-chave: ortodontia, cerâmica, cor

Abstract

Researches in orthodontics have developed and made available an increasing number of accessories that would stimulate and facilitate the adherence of patients to the treatment. Therefore, there is already a variety of colors and shapes of elastomeric ligatures and brackets in the market. Bearing this in mind, the aim of this study was to develop a method to produce colored alumina-based ceramic powder. Blue and pink alumina-based ceramic powders were produced. A staining method for combustion reaction of aqueous solutions was used from the mixture of different proportions of the compounds of aluminium nitrate and urea with chromium nitrate to obtain the color pink and cobalt nitrate to obtain the blue color. After mixing the compounds were solubilized and subjected to heat until achieving the ceramic powder of homogeneous color. The colored powders were analyzed and compared with those alumina powders without pigment by colorimetry with CIELab for verification of pigmentation. The characterization of colorimetric data for the powder blue showed the predominance of a^* and b^* negative, confirming the blue shade in the solid color diagram of the three focal points of the CIELab. For powder pink a predominance of a^* positive and b^* negative confirmed the pigment shade within the region of pink/red. This study showed that the method employed can produce ceramic specimens within the range of colors expected.

Key-words: orthodontics, ceramics and color

Introdução

A Ortodontia tem buscado aliar o aperfeiçoamento técnico e mecânico com o desenvolvimento de acessórios que permitam driblar o principal fator, ainda limitante, que é o tempo de tratamento. Por ser uma especialidade em que o tratamento é de longa ou média duração a adesão do paciente é condição de grande importância e, para tanto, é necessário criar artifícios que estimulem o paciente (EBERTING *et al.*, 2001). Atualmente há uma gama de opções que vão desde a forma e cor de elásticos, até a forma e material dos bráquetes. Alguns estudos relataram que a preferência em relação às opções disponíveis varia significativamente entre adultos e crianças. O público adulto tende a buscar acessórios mais discretos, com grande predileção por bráquetes cerâmicos, alinhadores transparentes e pela técnica com colagem dos bráquetes por lingual. Já nos pacientes mais jovens, a preferência é por acessórios mais coloridos e com diferentes formatos (ZIUCHKOVSKI *et al.*, 2008; ROSVALL *et al.*, 2009; WALTON *et al.*, 2010).

O desenvolvimento de uma cerâmica colorida para produção de bráquetes cerâmicos coloridos pode ser mais uma opção para atrair e estimular o paciente. Alguns processos de pigmentação e coloração já foram desenvolvidos, no entanto, considerados insatisfatórios. Esses processos envolvem a adição de pigmentos à matriz cerâmica, com homogeneização por meio de moinho de bolas, ou a deposição do pigmento sobre a superfície do componente. Tais processos podem levar a falhas na cobertura, problemas de homogeneização da cor e alteração nas propriedades químicas e mecânicas da camada superficial. Para alcançar a estabilidade é necessário que ocorra a dopagem, para que seja modificada a estrutura intrínseca do óxido, tanto em relação à composição quanto à reatividade da superfície (LEWIS, 1988).

A maioria dos pigmentos é constituída de substâncias que possuem uma estrutura cristalina determinada, sendo estruturalmente formada pela integração de um agente cromóforo à rede hospedeira, e dos possíveis componentes modificadores que estabilizam e conferem as propriedades pigmentantes mesmo sob condições químicas e de temperatura, desfavoráveis. As cores são produzidas por ação dos íons cromóforos que absorvem e refletem a radiação visível de forma

seletiva, ou seja, o pigmento altera a aparência por absorção seletiva e/ou por espalhamento da luz. (MACCARI NETO, 2009). Segundo CHIANG e colaboradores em 1997, o íon cobalto (Co^{2+}) é capaz de conferir cor azul à alumina da mesma forma que o íon cromo (Cr^{3+}) tem a capacidade de conferir a cor rosa à alumina.

Os métodos de quantificação da cor permitem não só a sua avaliação em função da reprodutibilidade da cor para um processo já estabelecido, como também, a caracterização da cor em processos de pigmentação em desenvolvimento (MACHADO *et al.*, 1997). A análise colorimétrica, utiliza como método mais comum o CIELab (*Commission Internationale L'Eclairage*), que correlaciona os valores de intensidade de absorção de um padrão branco com a medida da intensidade de absorção na região do visível em três comprimentos de onda (azul, vermelho e verde), permitindo a partir desse resultado a realização do cálculo matemático para obtenção dos parâmetros L^* , a^* e b^* . O parâmetro L^* se refere à luminosidade, indo do preto (0) ao branco (100), o parâmetro a^* corresponde à predominância entre as cores vermelho (a^{*+}) e verde (a^{*-}) e, o parâmetro b^* corresponde à predominância entre as cores amarelo (b^{*+}) e azul (b^{*-}). O colorímetro também fornece os espectros ópticos de cada material (reflectância). Os picos de reflectância na faixa de 600 nm a 700 nm caracterizam a cor rosa. Os picos de reflectância na faixa de 400nm a 500 nm caracterizam a cor azul ((MACHADO *et al.*, 1997; BONDIOLI *et al.*, 1998; MELCHIADES *et al.*, 1999)

A alumina (Al_2O_3) tem sido a principal matéria-prima para produção de bráquetes cerâmicos estéticos, sem pigmentação (SWARTZ, 1988). Para o desenvolvimento de uma cerâmica pigmentada à base de alumina que possa servir como matéria-prima para a construção de bráquetes cerâmicos coloridos é necessário inicialmente, estabelecer um processamento para incorporação de pigmentos, que alcance os objetivos ópticos e de estabilidade de cor na cerâmica. Deste modo, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método para produção de pó a base de alumina, pigmentada nas cores rosa e azul.

Materiais e Métodos

Este trabalho foi realizado nos Laboratórios de Materiais Cerâmicos (LACER) e de Processamento Mineral (LAPROM), da Escola de Engenharia da UFRGS. Para a produção do pó para cerâmica colorida nas cores rosa e azul, foram estabelecidos dois métodos através da estabilização do pigmento por soluções sólidas.

Considerando que o íon cromo (Cr^{3+}), é capaz de conferir cor rosa à alumina, e o íon cobalto (Co^{2+}), cor azul, à alumina (CHIANG *et al.*, 1997), foram selecionados como precursores metálicos, dos referidos pós coloridos, os compostos de nitrato de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, e nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e, como combustível, a uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), cujos processos de obtenção estão descritos a seguir. Todos os insumos utilizados como matéria-prima para produção dos pós pigmentados foram adquiridos de Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

Produção do pó rosa

Para alcançar a melhor combinação de fatores que levassem a um pó com coloração rosa homogênea, foram testadas várias alternativas.

Primeiramente foram combinados aproximadamente 0,07% em peso de pó nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$), com 20g de pó nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) e 8 g do pó de uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) sendo solubilizados em 15ml de água destilada com o auxílio do agitador magnético C-MAG HS7 (IKA[®], São Paulo – SP, Brasil) a 50°C, por 20 minutos. Em seguida a mistura foi aquecida a 500°C em forno elétrico tipo mufla N480D (Sanchis, Porto Alegre – RS, Brasil), que atinge a temperatura máxima de 1100°C, por 20 minutos, resultando em um pó de coloração esverdeada heterogênea. Em uma nova tentativa foram mantidas as proporções de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ variando as concentrações de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ de 0,025% a 0,045% em peso, mantendo-se a sequência metodológica descrita anteriormente. Em todos os casos resultou um pó de coloração esverdeada heterogênea. Aumentou-se então a concentração de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ variando agora de 0,15% a 0,3% em peso. A partir da concentração de 0,3% em peso de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ obteve-se um pó de coloração rosa heterogêneo. Nesse momento essa concentração de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ foi mantida, associada com 20g e 8g dos compostos $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), respectivamente e

iniciou-se um processo de ajuste de pH da solução. Foram testadas variações de pH de 2 a 4, resultando em pós com coloração rosa ainda heterogênea. Aumentou-se novamente a concentração de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ para 0,35% em peso com 20g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e quantidades variando de 10g a 20g de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, solubilizados em água destilada, na proporção de 2x1 na relação água/pó. O pó resultante continuava de cor rósea heterogênea. Aumentou-se a concentração para aproximadamente 3,5% em peso de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, combinado com 20g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 10g de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ obtendo-se um pó de coloração mais uniforme, mas com presença de amarelo. Alterou-se a concentração de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ para aproximadamente 5% em peso mas o pó voltou a ter coloração esverdeada. Manteve-se a concentração de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ em 3,5% em peso e as quantidades de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ em 20g e 10g respectivamente, modificando-se a temperatura de aquecimento para 700°C. Ao sair do forno o pó apresentava-se com coloração rosa homogênea, mas ao resfriar passava para uma cor heterogênea. Aqueceu-se novamente esse pó a uma temperatura de 1300°C em forno tipo mufla Jung LF0916 (Jung, Blumenau – SC, Brasil) por 1 hora, resultando em um pó de coloração rosa homogênea mesmo após o resfriamento.

Sendo assim, ficou estabelecida uma combinação de 3,5% em peso do pó nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) com 20g de pó nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) e 10 g do pó de uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) solubilizados em água destilada, na proporção de 2x1 na relação água/pó, sob agitação com o auxílio de uma plataforma magnética, a 50°C, por 20 minutos, para permitir completa solubilização e uniformidade da mistura, seguida por dois ciclos de aquecimento. No primeiro ciclo a solução foi aquecida a 700°C, em forno elétrico, tipo mufla N480D, ficando neste patamar por 5 minutos, resultando em um pó de coloração heterogênea. No segundo ciclo, o pó foi redistribuído em cadinhos maiores e aquecido a 1300°C, em forno tipo mufla Jung LF0916 (Jung, Blumenau – SC, Brasil) por 1 hora, resultando em um pó de coloração rosa homogênea.

Produção do pó azul

Para a produção do pó cerâmico na cor azul, foram testadas quatro combinações, antes de alcançar o processo final.

Primeiramente foi utilizado uma concentração de aproximadamente 1,0% em peso de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), para combinações de 19,6g do pó de nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) com 8g do pó de uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) solubilizados em água destilada, na proporção de 2x1 na relação água/pó. Esta solução foi misturada e mantida sob agitação (agitador magnético C-MAG HS7 -IKA®, São Paulo, SP, Brasil), a 50°C, por 20 minutos, para permitir completa solubilização e uniformidade da mistura. Posteriormente, a solução obtida foi aquecida em forno tipo mufla N480D (Sanchis, Porto Alegre – RS, Brasil), a 500°C, por 25 minutos, resultando em um pó de coloração azulada e verde. Aumentou-se a concentração de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ para 2,0% em peso, o que resultou em um pó de coloração azulada e com um pouco de verde. Passou-se então para 3,0% em peso de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ o que resultou em um pó de coloração azulada bem clara. Aumentou-se novamente a concentração de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ para 4,0% em massa, mantendo-se a concentração dos demais componentes e os processos de solubilização e queima, resultando em um pó de coloração azul homogênea.

Deste modo, estabeleceu-se a combinação de 3% em peso do pó de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) em 19,6g do pó de nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) e 8g do pó de uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) com solubilização a 50°C, por 20 minutos e aquecimento a 500°C, por 25 minutos para obtenção do pó azul a base de alumina.

Calcinação e moagem dos pós cerâmicos coloridos

Após a obtenção dos pós com coloração uniforme e definida, nas cores rosa e azul, estes foram novamente aquecidos a 700°C, por 2 horas, para calcinação. Em seguida, passaram pelo processo de moagem, a úmido, por 30 minutos, em moinho planetário Pulverisette 6 (Fritsch, Idar Oberstein – Alemanha) com esferas de óxido de zircônia de 4,9mm a 5,1mm de diâmetro, em solução de álcool isopropílico. A solução de álcool isopropílico permite uma moagem mais eficiente que a seco, uma vez que o meio líquido transporta o material através dos meios moedores e diminui a tensão superficial (MORAES *et al.*, 2004).

Avaliação granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica, das aluminas coloridas, após a realização do processo de moagem, foi realizada através da técnica de difração a laser, em um equipamento Cilas 1180 (Orleans, França).

Caracterização colorimétrica

A caracterização colorimétrica dos pós de alumina rosa, azul e sem pigmento foi realizada por meio do colorímetro CM2600 (Konica Minolta, Osaka - Japão) sob a ação de um iluminante D65 em um ângulo de 10°, utilizando o método CIE Lab. Para a caracterização colorimétrica foi utilizado um recipiente que permitiu a compactação manual de uma pequena porção de cada pó. O colorímetro filtra a radiação refletida pelo material em análise e, em seguida, separa as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul e, com base na intensidade relativa de cada comprimento de onda, calcula os parâmetros L^* , a^* e b^* e mostra o espectro óptico de cada material (reflectância).

Resultados e Discussão

Granulometria

A distribuição granulométrica, por difração a laser, dos pós de alumina rosa e azul está apresentada na tabela 1.

Tabela 1: Análise granulométrica da alumina rosa e azul por difração a laser.

Alumina	D₁₀ (µm)	D₅₀ (µm)	D₉₀ (µm)	D_{médio} (µm)
Rosa	2,49	11,14	27,70	13,43
Azul	1,91	7,98	17,80	9,14

A distribuição granulométrica, obtida neste trabalho através da moagem no moinho planetário, mostra que as partículas do pó rosa apresentaram-se maiores do que as partículas do pó azul.

De acordo com Rahaman, em 2003, a distribuição granulométrica do pó cerâmico pode influenciar as propriedades do material após a sinterização, bem como o tempo e a temperatura necessários para a queima. Tal fato deve ser levado em consideração quando da determinação do método de obtenção de peças cerâmicas (RAHAMAN, 2003). A diferença encontrada entre a granulometria dos pós rosa e azul, consideradas as condições utilizadas neste trabalho, permitem inferir que peças oriundas de cada uma das duas cores, provavelmente irão requerer métodos distintos de sinterização.

Colorimetria

As coordenadas colorimétricas dos pós rosa, azul e alumina sem pigmento estão apresentadas na tabela 2

Tabela 2: Coordenadas colorimétricas das aluminas rosa, azul e sem pigmento, em relação ao branco padrão.

Material	L*	a*	b*
Branco padrão	99,09	-0,05	-0,07
Alumina sem pigmento	97,39	0,07	-0,07
Alumina Rosa	79,66	5,72	-1,20
Alumina Azul	64,38	-2,06	-29,55

L* = (preto 0 a branco 100); a* = (vermelho+ a verde-); b* = (amarelo+ a azul-)

Conforme a tabela 2, a alumina sem pigmento (comercial), apresentou os parâmetros colorimétricos semelhantes ao branco padrão, confirmando a ausência de pigmentação o que mostra que os valores característicos dos parâmetros colorimétricos L*, a* e b*, obtidos com as aluminas experimentais, são realmente devidos à pigmentação.

O resultado da avaliação colorimétrica apresentado pelo pó de alumina de cor rosa mostra um predomínio do a* positivo e do b* negativo, que corresponde à região de tonalidade vermelha/rosa no sólido de cores. Estes valores confirmam a ausência de contaminação pela cor verde, que poderia também ter sido gerada pela presença do íon Cr³⁺ (oriundo do nitrato de cromo), mostrando que a concentração de nitrato de cromo, acrescentada aos demais componentes da mistura precursora do pó de alumina rosa, está apropriada (CHIANG *et al.*, 1997).

Já a caracterização colorimétrica do pó colorido produzido a partir da associação de nitrato de alumínio, nitrato de cobalto e uréia evidenciou o predomínio de a^* e b^* negativos. Este resultado localiza pigmentos de tonalidade azul no sólido de cores determinado pelo diagrama de três eixos que compõem o método CIELab. Desta forma, pode-se inferir que o resultado encontrado confirma a obtenção da cor azul sem a presença de interferência de cor, apesar de o íon Co^{2+} poder favorecer o desenvolvimento também de um tom verde, que poderia contaminar e alterar a homogeneidade de cor (CHIANG *et al.*, 1997). Tal dado também mostra que a concentração de nitrato de cobalto acrescentada aos demais componentes da mistura precursora do pó de alumina azul, está apropriada.

Além dos valores das coordenadas colorimétricas, o colorímetro também fornece os espectros ópticos dos materiais analisados, mostrando a reflectância em cada comprimento de onda. Os gráficos 1 e 2 apresentam as informações sobre os espectros ópticos dos pigmentos, por meio das espectroscopias na região do espectro de luz visível com indicação (setas) dos picos de reflectância de cada material.

Gráfico 1: Espectro óptico do pó rosa e da alumina sem pigmento

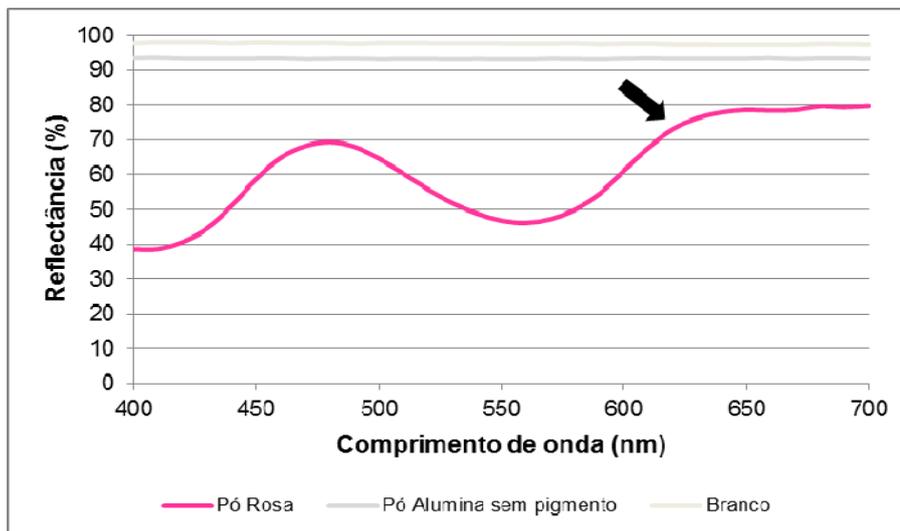
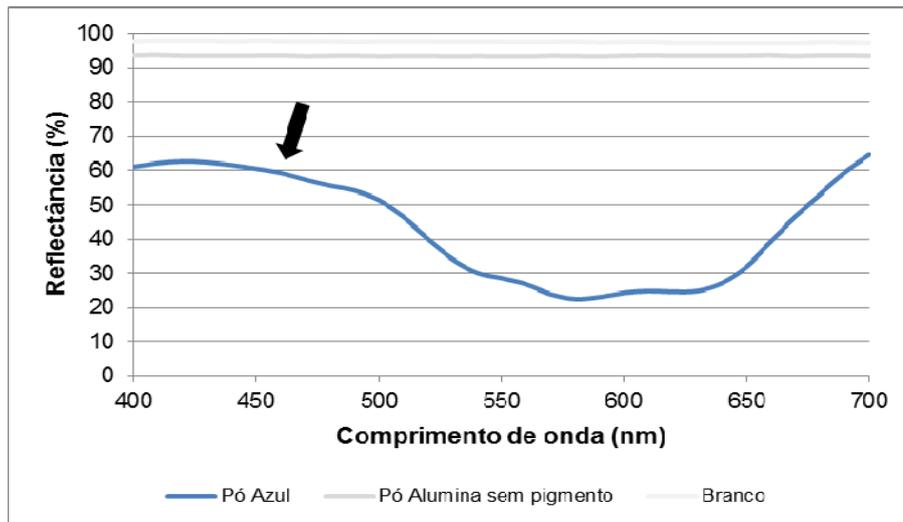


Gráfico 2: Espectro óptico do pó azul e da alumina sem pigmento



Os gráficos 1 e 2 confirmaram os dados das coordenadas colorimétricas apresentados na tabela 2. O pó de alumina sem pigmento apresentou valores de reflectância próximos ao padrão branco, ou seja, sem pigmento. Já o pó rosa apresentou picos de reflectância na faixa de 400nm a 500nm (seta do gráfico 1) e o pó azul, na faixa de 600nm a 700nm (seta do gráfico 2), correspondendo ao esperado para as referidas cores. Deste modo pode-se deduzir que os íons Cr^{3+} e Co^{2+} conseguiram pigmentar a alumina nas cores rosa e azul, respectivamente, estando de acordo com o estabelecido na literatura (CHIANG *et al.*, 1997).

Em termos industriais, os bráquetes cerâmicos policristalinos chamados estéticos (alumina sem pigmento), mais utilizados atualmente são produzidos pelo processo de conformação por injeção seguida de sinetização, no qual a alumina é misturada ao aglutinante, injetada em uma matriz conformadora do bráquete e sinterizada (SWARTZ, 1988). O método de pigmentação utilizado neste estudo, por promover a substituição dos íons Al^{3+} pelos íons cromóforos Cr^{3+} e Co^{2+} , possibilita também a injeção da alumina, já colorida, nas matrizes conformadoras, mantendo a técnica de produção simples e com baixo custo (BISHARA *et al.*, 1997), apontando para a viabilidade de utilização dos pós a base de alumina previamente pigmentados, como matéria-prima para produção de bráquetes cerâmicos coloridos (rosa e azul), sem a necessidade de alterar o processo industrial, já utilizado para produção dos bráquetes de alumina sem pigmento.

Conclusão

Os processos de obtenção de alumina colorida por pigmentação a partir da associação de compostos de nitrato de alumínio, uréia e nitrato de cromo, para cor rosa, e nitrato de alumínio, uréia e nitrato de cobalto, para cor azul, conforme descrito neste trabalho, mostraram-se bem sucedidos na produção de pós cerâmicos a base de alumina, com características ópticas homogêneas e quantificadas.

Referências

- BISHARA, S. E.; FEHR, D. E. Ceramic brackets: something old, something new, a review. Semin Orthod, v.3, n.3, Sep, p.178-88. 1997.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. Cerâmica Industrial, v.3, n.4-6 julho/dezembro, p.13 -17. 1998.
- CHIANG YM, BIRNIE III D, KINGERY DW. Physical Ceramics: Principals for ceramic Science and Engineering. Ed John Wiley, 1997.
- EBERTING, J.J., STRAJA, S. R., TUNCAY O. C.. Treatment Time, Outcome and Patient Satisfaction Comparisons of Damon and Conventional Brackets. Clin. Orthod. Res. v.4, n.4, p.228-234, 2001.
- LEWIS, P. A. Pigment handbook: Properties and economics. New York: John Wiley and Sons, v.1. 1988. 976 p.
- MACCARI NETO, A. Análise da ocorrência de metamerismo em revestimentos cerâmicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. 66 p.
- MACHADO, P. P.; HOTZA, D.; PETTER, C.; BERGMANN, C.P. Controle de qualidade para revestimentos cerâmicos através da análise colorimétrica de superfície vidrada monocromática. Cerâmica Industrial, v.2, n.3/4 maio/agosto, p.51-55. 1997.
- MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A.O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, v.4, n.1-6 janeiro/dezembro, p.11-18. 1999.
- MORAES, M. C. C. de S. B. de; et al. Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments. Materials Research, v.7, n.4, p.643-649, 2004.
- RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering: CRC Press. 2003. 875 p.

ROSVALL, M. D. et al. Attractiveness, acceptability, and value of orthodontic appliances. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.135, n.3, March, p.276e1-12, 2009.

SWARTZ, M. L. Ceramic brackets. J Clin Orthod, v.22, n.2, Feb, p.82-8. 1988.

WALTON, D. K. et al. Orthodontic appliance preferences of children and adolescents. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.138, n.6, Dec, p.698 e1-12; discussion 698-9. 2010.

ZIUCHKOVSKI, J.P. et al. Assessment of perceived orthodontic appliance attractiveness. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.133, n.4, April, p.S68-S78, 2008.

MANUSCRITO 2

DESENVOLVIMENTO DE PEÇAS CERÂMICAS PRODUZIDAS COM PÓ CERÂMICO DE ALUMINA/FELDSPATO NAS CORES ROSA E AZUL, COM BAIXA POROSIDADE E ESTABILIDADE DE COR

DEVELOPMENT OF LOW POROSITY ALUMIN/FELDSPAR- BASED SINTERED BODIES PRODUCED WITH PINK AND BLUE CERAMIC POWDERS WITH COLOR STABILITY

Autores: Érika de Oliveira Dias Macêdo¹, Antonio Shigueaki Takimi², Carlos Pérez Bergmann³, Susana Maria Werner Samuel⁴

¹Aluna do programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil

²Aluno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil

³Professor Adjunto da área de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil

⁴Professora Titular do Departamento de Odontologia Conservadora, Faculdade de odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil

Endereço para correspondência:

Laboratório de Materiais Dentários, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Rua Ramiro Barcelos, 2492 – 4º andar

CEP: 90035-003 – Porto Alegre, RS, Brasil

Resumo

As cerâmicas à base de alumina são utilizadas em diversos setores que vão desde a construção civil até a área da saúde, justificando o investimento em propostas diferenciadas como o desenvolvimento de cerâmicas pigmentadas. O objetivo deste trabalho foi testar combinações de tempo/temperatura para sinterização de cerâmica a base de alumina e apontar, pelo menos duas combinações que resultem em peças cerâmicas pigmentadas, com baixa porosidade e estabilidade de cor, a partir de pós cerâmicos nas cores rosa e azul. Os pós coloridos utilizados como matéria-prima, foram produzidos por reação de combustão de uma mistura de soluções de nitrato de alumínio, uréia e nitrato de cromo para o pó rosa e nitrato de alumínio, uréia e nitrato de cobalto, para o pó azul. Diferentes proporções de feldspato (10%, 15%, 20%) foram adicionadas ao pó colorido, para produzir as peças de cor rosa (R₁₀, R₁₅, R₂₀), e as peças de cor azul (A₁₀, A₁₅, A₂₀), respectivamente. As peças foram produzidas utilizando como processo de conformação, a prensagem uniaxial, seguida de queima. Para a queima das peças coloridas foram testadas combinações dos tempos de 6h e 10h com as temperaturas de 1550°C e 1450°C. As peças foram avaliadas quanto à porosidade para definição de uma curva de queima, que resultasse em uma porosidade abaixo de 15%. Os pós e as peças sinterizadas foram analisados por colorimetria com CIELab, para avaliação da pigmentação. A quantificação colorimétrica confirmou a pigmentação das peças nas cores rosa e azul e a estabilidade de cor em relação aos pós coloridos, após submissão a altas temperaturas. Observou-se uma diminuição nos valores de L* (luminosidade) nas peças sinterizadas em relação ao pó, pois o processo de sinterização leva a uma maior densificação da peça alterando a dispersão de luz pelas partículas. Todos os grupos da cor rosa apresentaram porosidade inferior a 15%, à temperatura de 1550°C, por 10h ou 6h. A porosidade também foi inferior a 15% para todas as peças azuis, à temperatura de 1450°C, por 10h ou 6h. A temperatura de 1550°C, por 10h e 6h, também produziu porosidade inferior a 15% nos grupos azuis, porém provocou expansão, contra-indicando a aplicação desta temperatura. Este estudo permitiu identificar duas combinações de tempo/temperatura por grupo, para produção de peças cerâmicas de alumina/feldspato na cor rosa e na cor azul, com estabilidade de cor e baixa porosidade.

Palavras-chave: ortodontia, cerâmica, cor

Abstract

The alumina-based ceramics are used in several fields ranging from construction to health. Therefore, there is a growing need to develop differentiated products. Thus, the aim of this study was to test sintering time/temperature combinations and indicate at least two combinations that resulting in colored ceramic bodies with low porosity and color stability using ceramic powders in pink and blue. The colored powders were produced by the combustion solution method, using a mixture of aluminum nitrate, urea, chromium nitrate to produce the powder pink and cobalt nitrate to produce the powder blue. Different concentrations of feldspar (10%, 15% or 20%) were added to both pink (R₁₀, R₁₅, R₂₀) and blue (A₁₀, A₁₅, A₂₀) specimens. The forming uniaxial pressing method was used followed by sintering. Were used two combinations of time (6h and 10h) for temperature of 1550°C and 1450°C for sintering of the colored specimens. The specimens with different proportions of feldspar were evaluated regarding their porosity to obtain a burning curve (Densification curve) resulting in porosity less than 15%. The CIELab colorimetric system was used to analyze the pigmentation of both sintered specimens and the powders. The colorimetric analysis revealed that the pigmentation of the specimens in pink and blue confirming the color stability after subjection to high temperatures. There was a decrease of the L* values in the synthesized specimens in relation to the powder, as the synthesis process provokes a higher densification of the specimens, which may alter the dispersion of the light by the particles. All groups of pink specimens presented porosity less than 15% at 1550°C. All blue specimens presented porosity below 15% at 1450° for 10h or 6h. The temperature of 1550°C for 10h and 6h, also produced less than 15% porosity in blue groups, but caused deformations and internal bubbles, making unfeasible the choice of this temperature. This study identified two combinations of time/temperature to produce alumina/feldspar based ceramic bodies in pink and blue, with color stability and reduced porosity.

Key-words: orthodontics, ceramics and color

Introdução

A indústria cerâmica busca constantemente suprir a necessidade por produtos diferenciados. Neste contexto os pigmentos cerâmicos encontram um amplo espaço de aplicação (SANTOS, 2008). De acordo com a definição da DCMA (Dry Color Manufacturers Association), pigmentos são um particulado sólido orgânico ou inorgânico que, ao serem dispersos no substrato, sejam insolúveis e não reajam quimicamente ou fisicamente com o mesmo e se mantenham estáveis quando submetidos a elevadas temperaturas (LEWIS, 1988; MONTEDO *et al.*, 2004). A maior parte dos pigmentos é de substâncias que possuem uma estrutura cristalina determinada sendo estruturalmente formada pela integração de um agente cromóforo, à rede hospedeira, e dos possíveis componentes modificadores que estabilizam e conferem as propriedades pigmentantes sob condições químicas e de temperatura, desfavoráveis. As cores são produzidas por ação dos íons cromóforos que absorvem e refletem a radiação visível de forma seletiva. (MACCARI NETO, 2009).

Os pigmentos inorgânicos sintéticos ou complexos apresentam boa estabilidade química e térmica, menor toxicidade e maior grau de pureza (BONDIOLI *et al.*, 1998). O sistema de estabilização do íon cromóforo por soluções sólidas promove a substituição de um íon da rede pelo íon cromóforo, aumentando a proteção contra agressões como altas temperaturas que poderiam influenciar e alterar a pigmentação (NUNES, 2002).

A sinterização da cerâmica ocorre em elevadas temperaturas uma vez que, por promover a redução das energias interfaciais, possibilita um aumento do contato entre as partículas levando à contração da peça cerâmica, reduzindo com isso sua porosidade. Como resultado do processo de sinterização, não é desejável expansão, pois esta pode estar relacionada à presença de bolhas internas e crescimento excessivo de grãos, o que pode interferir negativamente nas propriedades mecânicas do material (RAHAMAN, 2003), motivo pelo qual a avaliação dimensional, pré e pós sinterização, é importante para fornecer dados complementares quanto ao comportamento dos materiais, sendo mais um fator a ser considerado para a definição do ciclo tempo/temperatura apropriado para a sinterização (KINGERY, 1960).

Para a obtenção de materiais cerâmicos de alta densidade e com grãos pequenos, podem ser utilizados procedimentos que controlam o processo de sinterização. Um deles é o controle da curva de aquecimento, que é feito a partir da determinação da temperatura com melhor taxa de densificação (CHU *et al.*, 1991; CHINELATO *et al.*, 2008). A adição de feldspato diminui a temperatura de queima, pois permite a sinterização por fase líquida, uma vez que, pela diferença na temperatura de fusão dos componentes, ocorre a formação de líquido, fornecendo um meio de transporte rápido, facilitando a densificação e com isso melhorando as propriedades do material (ASM, 1991).

A ISO 6872 (2008) (International Organization for Standardization) que trata das cerâmicas para restaurações e próteses odontológicas preconiza um valor mínimo de 100 MPa para resistência à flexão, estando esta inversamente relacionada à porosidade da cerâmica pós sinterização (HAN *et al.*, 2002; STUMPF *et al.*, 2009).

A avaliação da cor por meio de métodos de quantificação como o CIELab (*Commission Internationale L'Eclairage*), que correlaciona os valores de intensidade de absorção de um padrão branco com a medida da intensidade de absorção na região do visível em três comprimentos de onda (azul, vermelho e verde), permite a partir do resultado obtido a realização do cálculo matemático para obtenção dos parâmetros L^* , a^* e b^* , referentes respectivamente à luminosidade que vai do preto(0) ao branco(100), à predominância entre vermelho (a^{*+}) e verde (a^{*-}) e à predominância entre amarelo (b^{*+}) e azul (b^{*-}). A medida de reflectância também é fornecida pelo colorímetro e atua como ferramenta para confirmar os processos de pigmentação por meio da comparação das curvas de reflexão obtidas na região do visível (400nm a 700nm). Os picos de reflectância na faixa de 600 a 700 nm caracterizam a cor rosa e os picos de reflectância na faixa de 400 a 500 nm caracterizam a cor azul. (MACHADO *et al.*, 1997; BONDIOLI *et al.*, 1998; MELCHIADES *et al.*, 1999).

A pigmentação da cerâmica deve ser estável nas altas temperaturas exigidas para sinterização do material e não sofrer influência pela presença de aditivos, mantendo a cor apresentada pelo pó cerâmico. Desse modo, o objetivo deste

trabalho foi estabelecer processos de produção de peças cerâmicas coloridas com pigmentos inorgânicos, que apresentem estabilidade da cor e baixa porosidade.

Materiais e Métodos

Este trabalho foi realizado nos Laboratórios de Materiais Cerâmicos (LACER) e de Processamento Mineral (LAPROM), da Escola de Engenharia da UFRGS. Para a produção das peças cerâmicas sinterizadas nas cores rosa e azul, foram utilizados pós cerâmicos obtidos pela combinação de pós dos compostos de nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) e nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) para a cor rosa e, nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) e nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), para a cor azul, conforme descrito por Macêdo e colaboradores, em 2011. Todos os insumos utilizados como matéria-prima para produção dos pós pigmentados foram adquiridos de Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

Adição de feldspato, aditivos, conformação, secagem e queima

A confecção das peças cerâmicas coloridas seguiu o processamento cerâmico convencional para obtenção das peças sinterizadas que envolve formulação, conformação, secagem e queima.

Na fase de formulação foram adicionados o feldspato (Del Porto Porcelana, Eldorado do Sul - RS, Brasil) e os aditivos para prensagem. Inicialmente foram adicionadas concentrações de 10%, 15% ou 20% de feldspato ao pó cerâmico rosa (alumina R), constituindo os grupos R₁₀, R₁₅, R₂₀, e ao pó cerâmico azul (alumina A), constituindo os grupos A₁₀, A₁₅, A₂₀, conforme apresentado na tabela 1.

Tabela 1: Descrição dos grupos de acordo com a cor e a concentração de feldspato.

Grupos	Composição		
	Alumina R (%)	Alumina A (%)	Feldspato (%)
R ₁₀	90	-	10
R ₁₅	85	-	15
R ₂₀	80	-	20
A ₁₀	-	90	10
A ₁₅	-	85	15
A ₂₀	-	80	20

Alumina R-alumina rosa; Alumina A- alumina azul

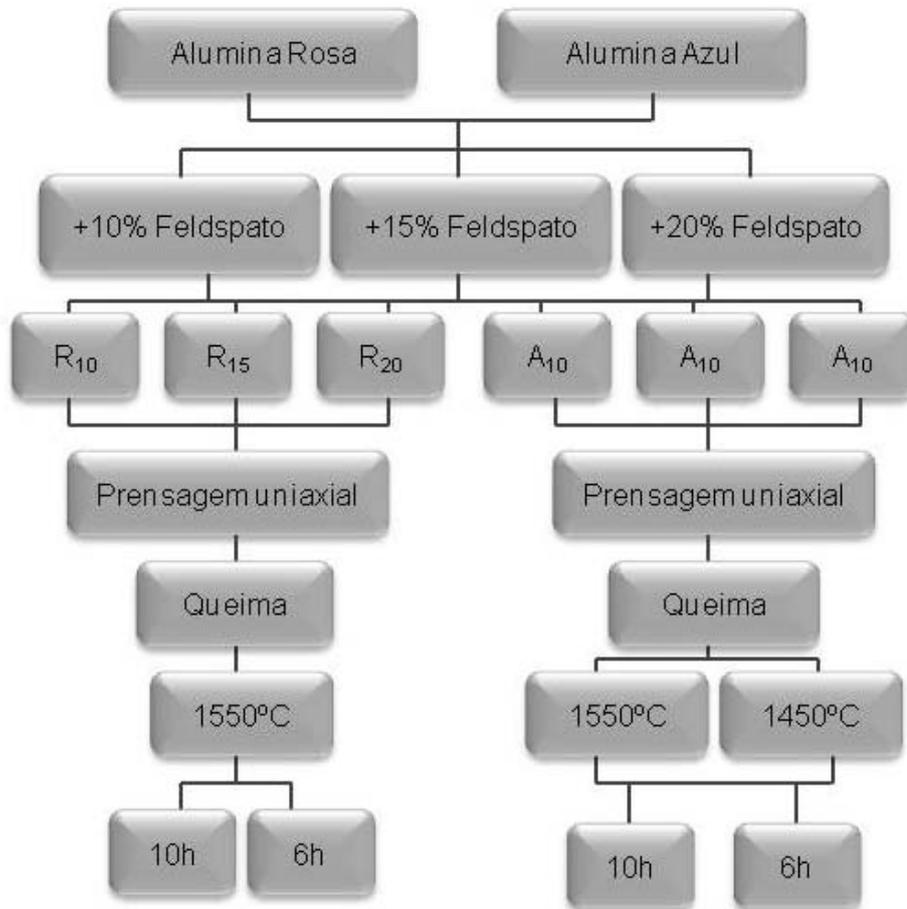
Os pós de alumina e feldspato foram misturados usando acetona como meio de homogeneização, seguida de secagem em estufa a 50°C. A seguir, foram adicionados os aditivos de prensagem: 0,5% em peso, de estearato de cálcio ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Ca}$), 3% em peso, em solução 10%, de álcool polivinílico (PVA) e 3% em peso de polietilenoglicol (PEG). Eles atuam respectivamente, como lubrificante, ligante e plastificante. Esta mistura foi homogeneizada manualmente e levada para estufa, a 50°C, por 4 horas, para permitir a secagem antes de passar pela peneira *mesh* 24 ABNT, para desaglomeração. Em seguida, o pó foi colocado em um recipiente fechado, por um período de 24 horas, em temperatura ambiente para uniformizar. Após esse período, os pós passaram por um processo manual de moagem, com o auxílio de gral e pistilo para finalizar o processo de homogeneização.

Os corpos-de-prova foram conformados em discos de 12 mm de diâmetro e 1,2 ($\pm 0,2$) mm de espessura, contabilizando cinco unidades, por grupo, para o ensaio de porosidade aparente e uma unidade, por grupo, para a avaliação colorimétrica. A pressão de conformação utilizada na prensagem uniaxial foi de 100MPa. A secagem foi feita em temperatura ambiente, por 24 horas, e em seguida, em estufa a 100°C, por mais 24 horas, antes da queima, para evitar a remoção brusca da água e dos aditivos, o que poderia gerar trincas e comprometer as propriedades do material.

A queima foi realizada em forno tipo mufla Jung LF0916 (Jung, Blumenau – SC, Brasil). A queima foi realizada em um ciclo inicial com uma taxa de aquecimento de 100°C/h, até um patamar de 400°C, ficando nesta temperatura por mais 1 hora. O segundo ciclo apresentou uma taxa de aquecimento de 150°C/h até o patamar final (1550°C ou 1450°C).

O processamento cerâmico, para obtenção das peças sinterizadas, no que se refere à formulação e queima, está esquematizado sob forma de fluxograma, na Figura 1.

Figura 1: Fluxograma do protocolo de queima dos grupos rosa e azul.



Porosidade aparente

A porosidade aparente foi avaliada após as combinações dos diferentes tempos (10h e 6h) e temperaturas de sinterização (1550°C e 1450°C). Para os grupos de cor rosa (R), com concentrações de 10%, 15% ou 20% de feldspato foi avaliada a porosidade para as combinações 10h e 6h a 1550°C. Para os grupos de cor azul (A), com concentrações de 10%, 15% ou 20% de feldspato a porosidade foi avaliada para as combinações 10h e 6h tanto a 1550°C, quanto a 1450°C. O cálculo da porosidade dos grupos coloridos foi realizado após cada processo de queima, iniciando sempre pelos grupos com as combinações com maior temperatura.

O procedimento para a avaliação da porosidade aparente foi baseado na determinação da massa da amostra seca (P_s) e das massas úmida (P_u) e imersa (P_i), segundo a norma ASTM C373-88 (American Society for Testing and Materials).

Os corpos-de-prova de cada grupo foram pesados na balança Marte 500C (Marte Balanças e Aparelhos de Precisão Ltda., Santa Rita do Sapucaí – MG, Brasil). A determinação da massa da amostra seca (P_s) foi realizada antes da imersão em água. Para isto, os corpos-de-prova foram removidos do forno em que foi realizada a queima e permaneceram em estufa, a 100°C, até obtenção da massa constante (quando a diferença entre duas medidas foi inferior a 0,01g). Em seguida os corpos-de-prova foram imersos em água destilada, por 24 horas. A massa úmida (P_u) foi obtida após a imersão. A determinação da massa imersa (P_i) baseou-se no princípio de Arquimedes, que determina que o volume do líquido deslocado corresponde ao volume do corpo de prova imerso. A porosidade aparente dos corpos-de-prova foi determinada pela equação 1:

$$P_{ap} = [(P_u - P_s) / (P_u - P_i)] 100 \quad (1)$$

Onde:

P_{ap} = porosidade aparente (%),

P_u = massa do material úmido (g),

P_s = massa do material seco em estufa (g), e

P_i = massa do material imerso (g).

Os corpos-de-prova também tiveram suas dimensões (diâmetro e espessura) mensuradas antes e após a queima, com paquímetro digital (Mitutoyo, Japão), para avaliar o comportamento do material quanto à expansão ou contração, após a sinterização.

Caracterização colorimétrica

Para caracterização colorimétrica por meio do colorímetro CM2600 (Konica Minolta, Osaka - Japão), além dos pós de alumina colorida sem feldspato e do pó de feldspato também foi avaliada uma alumina comercial (ALCOA - Point Comfort – Texas, EUA) sem pigmentação, com granulometria média de 5,64 μm , próxima à das aluminas coloridas experimentais (Rosa=13,43 μm e Azul=9,14 μm). As peças cerâmicas coloridas, à base de alumina/feldspato, também tiveram sua cor avaliada após a sinterização. Para a caracterização colorimétrica dos pós coloridos ebrancos (feldspato e alumina comercial), foi utilizado um recipiente que permitiu a

compactação manual de uma pequena porção de pó. Já as peças sinterizadas, foram diretamente expostas ao aparelho. O colorímetro filtra a radiação refletida pelo material em análise e, em seguida, separa as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul e, com base na intensidade relativa de cada comprimento de onda, calcula os parâmetros L^* , a^* , b^* .

Resultados

Porosidade Aparente

Os resultados da porosidade aparente, de cada grupo experimental, estão descritos na tabela 2.

Tabela 2: Porosidade média aparente (%) \pm desvio padrão, em função das variações de tempo e temperatura dos grupos pigmentados.

Grupos	Porosidade Aparente (%)			
	1550°C		1450°C	
	10h	6h	10h	6h
R ₁₀	11,67 (\pm 1,63)	12,83 (\pm 1,33)	-	-
R ₁₅	3,83 (\pm 0,98)	4,4 (\pm 0,55)	-	-
R ₂₀	2,83 (\pm 0,98)	2,8 (\pm 1,1)	-	-
A ₁₀	5,00 (\pm 0,63)*	7,08(\pm 0,8)*	4,16 (\pm 0,56)	6,40 (\pm 2,18)
A ₁₅	4,67 (\pm 0,52)*	4,52(\pm 0,5)*	3,82 (\pm 0,59)	1,25 (\pm 0,52)
A ₂₀	5,67 (\pm 1,51)*	3,14(\pm 0,7)*	4,52 (\pm 0,63)	2,3 (\pm 0,82)

*grupos que apresentaram expansão

De acordo com a tabela 2, a temperatura de 1550°C, por 10h ou 6h de queima foi capaz de sinterizar as peças de cor rosa com 10%, 15% ou 20% de feldspato (R₁₀, R₁₅ e R₂₀), com porosidade inferior a 15%. As temperaturas de 1550°C e 1450°C, por 10h ou 6h foram capazes de sinterizar as peças de cor azul, com porosidade inferior a 15%, para todos os grupos azuis.

Quanto à alteração dimensional dos corpos-de-prova, referente às medidas obtidas antes e após a queima, os grupos de cerâmica rosa, sinterizados a 1550°C, apresentaram uma contração média de 2%. Já os grupos de cerâmica azul, após a queima a 1550°C, por 10h e 6h, apresentaram aumento na espessura (13,0%), ou

seja, expansão, além de uma diminuição no diâmetro (8%), mostrando comportamento indesejável, levando a testar a temperatura de 1450°C. Com a temperatura de 1450°C, as peças azuis passaram a apresentar uma contração média de 2%.

Colorimetria

A tabela 3 apresenta as coordenadas colorimétricas somente das peças pigmentadas resultantes da sinterização após combinações de temperatura e tempo satisfatórias quanto à alteração dimensional e à porosidade. Apresenta também, as coordenadas dos pós de alumina rosa, azul e comercial (sem feldspato) e do pó de feldspato puro, para comparação.

Tabela 3: Dados das coordenadas colorimétricas para cada grupo.

Grupos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	L*	a*	b*
R ₁₀	1550	10	69,03	11,66	-2,96
		6	64,36	13,25	-3,18
R ₁₅	1550	10	68,87	13,46	-3,46
		6	63,16	13,31	-3,21
R ₂₀	1550	10	61,09	14,39	-3,53
		6	61,95	14,17	-3,28
A ₁₀	1450	10	40,00	-3,39	-26,87
		6	39,87	-3,50	-28,62
A ₁₅	1450	10	39,94	-2,97	-25,41
		6	39,78	-3,47	-27,02
A ₂₀	1450	10	40,16	-3,35	-24,84
		6	40,03	-3,80	-25,86
Pó Rosa	-	-	79,66	5,72	-1,20
Pó Azul	-	-	64,38	-2,06	-29,55
Pó Alumina	-	-	97,39	0,07	-0,07
Pó Feldspato	-	-	96,62	0,41	1,92
Branco Padrão	-	-	99,09	-0,05	-0,07

L* = (preto 0 a branco100); a* = (vermelho+ a verde-); b* = (amarelo+ a azul-).

De acordo com a tabela 3, os pós de alumina rosa e azul apresentaram parâmetros colorimétricos correspondentes às cores desejadas, isto é, predomínio de a^*+ e b^*- para o rosa, e, a^*- e b^*- , para o azul. O pó de alumina sem pigmento (comercial) apresentou os parâmetros colorimétricos semelhantes ao branco padrão, confirmando a ausência de pigmentação, o que mostra que os valores característicos dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* , obtidos com os pós experimentais são realmente devidos à pigmentação. As peças rosas e azuis seguiram o mesmo padrão colorimétrico obtido nos pós coloridos, demonstrando que a pigmentação se manteve estável após as peças serem submetidas às altas temperaturas de sinterização. Além disso, o feldspato e a alumina sem pigmento apresentaram parâmetros colorimétricos semelhantes ao branco padrão, mostrando que não influenciaram a pigmentação da peça sinterizada.

Além dos valores das coordenadas colorimétricas, o colorímetro também fornece os espectros ópticos dos materiais analisados, mostrando a reflectância em cada comprimento de onda.

Os gráficos 1e 2 apresentam as informações sobre os espectros ópticos dos pigmentos por meio das espectroscopias na região visível.

Gráfico 1: Espectro óptico dos pós e peças cerâmicas na cor rosa.

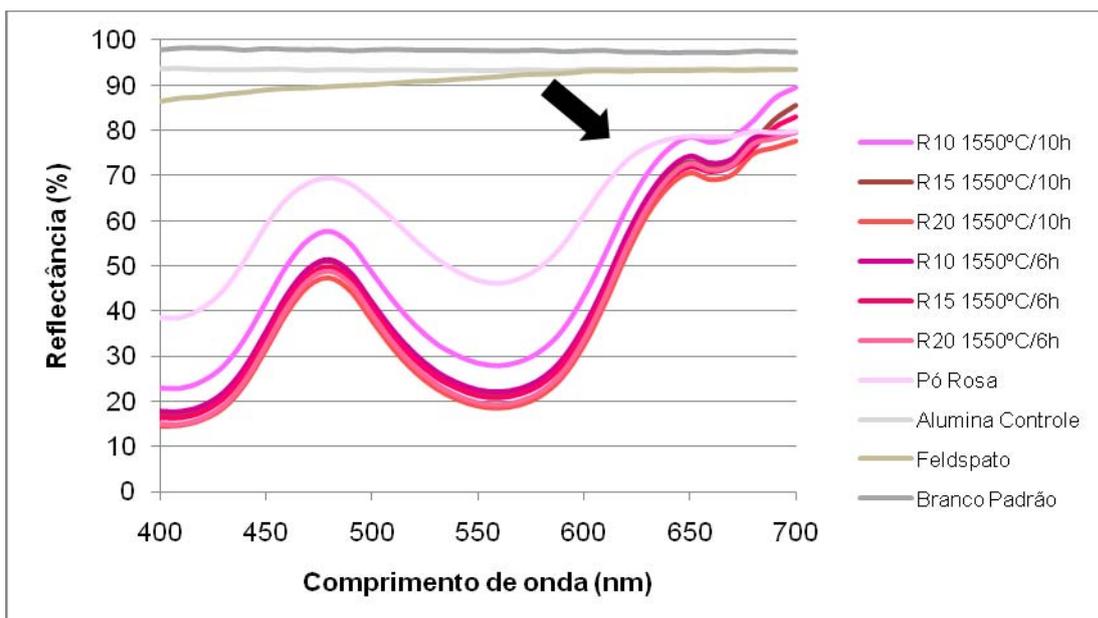
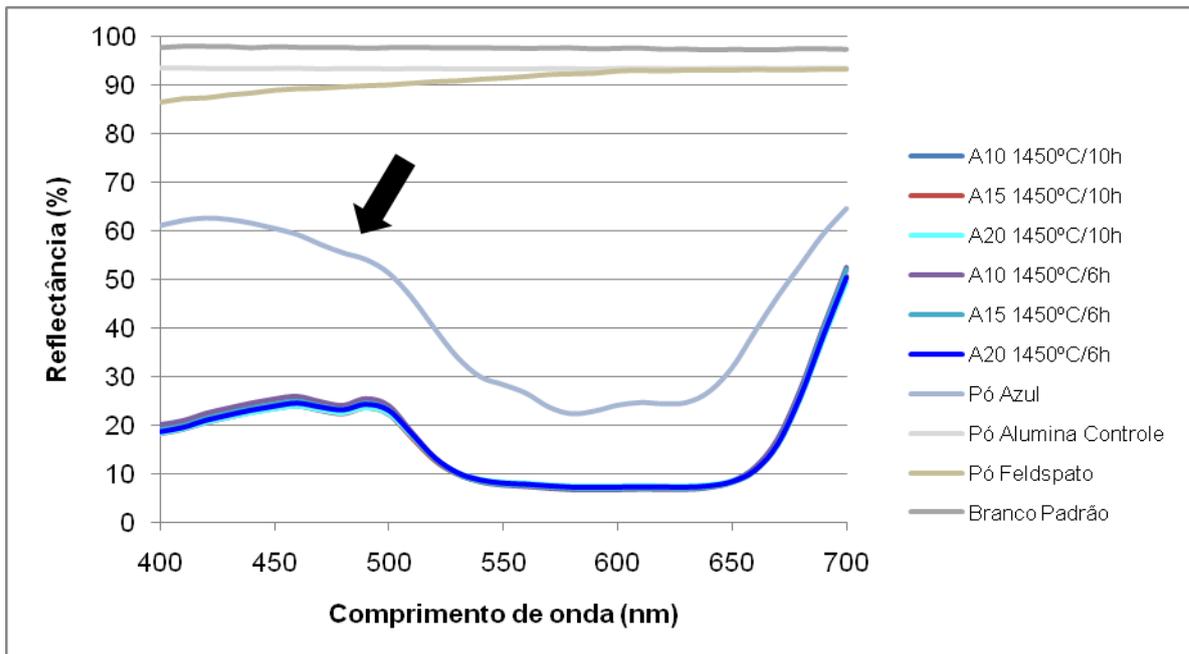


Gráfico 2: Espectro óptico dos pós e peças cerâmicas na cor azul.



Os gráficos 1 e 2 confirmaram os dados das coordenadas colorimétricas apresentados na tabela 3. O pó de alumina sem pigmento apresentou valores de reflectância próximos ao padrão branco sem pigmento. Já o pó e as peças de cor rosa apresentaram picos de reflectância na faixa de 400nm a 500nm (seta do gráfico 1) e o pó e peças azuis, na faixa de 600nm a 700nm (seta do gráfico 2), correspondendo ao esperado para essas cores.

Discussão

As temperaturas de sinterização deste trabalho foram selecionadas levando-se em consideração os dados da literatura que demonstram que temperaturas de sinterização para alumina entre 1400°C e 1550°C produzem materiais com boa densificação e melhores propriedades mecânicas. (HAN *et al.*, 2002).

A baixa porosidade de uma peça demonstra alta taxa de densificação, o que também pode estar relacionado às propriedades mecânicas do material como resistência à flexão, dureza e tenacidade à fratura. Tais propriedades estão relacionadas de forma inversamente proporcional à porosidade (LAM *et al.*, 1994; YOSHIMURA *et al.*, 2005; STUMPF *et al.*, 2009). Segundo Han e colaboradores, em 2002, o aumento da quantidade de poros no material leva a uma diminuição

exponencial da resistência mecânica de cerâmicas à base de alumina. Sendo assim, o ponto de corte arbitrado, neste trabalho, em no máximo 15% de porosidade, aumenta a chance de selecionar materiais com potencialidade de apresentar melhores propriedades mecânicas, motivo pelo qual foi utilizado.

Os grupos de cerâmica rosa, sinterizados a 1550°C, apresentaram uma contração média 2,0%. Já os grupos de cerâmica azul, após a queima a 1550°C, apresentaram aumento na espessura (13,0%), permitindo inferir a formação de deformações e bolhas internas, indicando utilização de temperatura excessiva. Além disso, sua granulometria menor do que a do pó rosa reforçou a opção por uma temperatura de sinterização menor, estabelecida em 1450°C, de acordo com Rahaman, em 2003.

A comparação do efeito das diferentes concentrações de feldspato nas peças cerâmicas tanto rosa quanto azul, demonstrou que com o seu aumento houve uma diminuição da porosidade aparente para peças sinterizadas no mesmo tempo e temperatura. Isto se deve, provavelmente, à presença de silicatos no feldspato que promovem uma fase líquida que envolve os grãos da alumina aumentando a taxa de densificação dos corpos cerâmicos permitindo a redução da temperatura e do tempo de sinterização. Além disto, a presença do feldspato evita o crescimento excessivo de alguns grãos que poderiam influenciar negativamente as propriedades mecânicas do material (KINGERY, 1960; ASM, 1991).

No caso das peças azuis, independente da concentração de feldspato, a temperatura de queima para obtenção de peças com uma boa taxa de densificação, foi menor (1450°C) do que a exigida pelas peças rosas (1550°C). Tal fato pode ser explicado pelo tamanho médio das partículas da alumina azul que é menor de que o da alumina rosa (KINGERY, 1960; RAHAMAN, 2003). O conhecimento da granulometria dos pós coloridos serviu como parâmetro para redução da temperatura de queima nas peças azuis.

Para definir a cor azul, a caracterização colorimétrica evidenciou tanto nos pós coloridos, quanto nas peças coloridas, produzidas a partir da associação de nitrato de alumínio, nitrato de cobalto e uréia, o predomínio de a^* e b^* negativos. Este resultado localiza pigmentos de tonalidade azul, no sólido de cores

determinado pelo diagrama de três eixos que compõem o método CIELab. A tonalidade azul encontrada pela análise colorimétrica corresponde também ao aspecto visual tanto do pó quanto das peças sinterizadas independente da concentração de feldspato adicionada. É possível observar uma diminuição nos valores de L^* nas peças sinterizadas em relação ao pó. Isto pode ser devido ao fato de ocorrer uma maior densificação da peça, após a queima, alterando assim a dispersão da luz pelo material (KINGERY, 1960).

Os resultados confirmam a obtenção da cor azul sem interferência de cor, apesar de o íon Co^{2+} , proveniente do nitrato de cobalto, poder favorecer o desenvolvimento também de um tom verde, que poderia contaminar e alterar a homogeneidade de cor. Além disso, a comparação com os valores da alumina sem pigmento demonstra a pigmentação, tanto nos pós pigmentados quanto nas peças pigmentadas, que mesmo após serem submetidas a altas temperaturas, mantiveram-se estáveis e sem interferência da presença do feldspato.

No caso do pó e das peças de cor rosa é observado um predomínio do a^* positivo e do b^* negativo, que corresponde à região de tonalidade vermelha/rosa. Nesse caso também é observada uma diminuição de L^* nas peças sinterizadas, podendo ser explicado também pela densificação maior das peças sinterizadas que altera a dispersão da luz pelo material.

A partir dos gráficos 1 e 2, pode-se perceber que o maior índice de reflectância está presente nos pós coloridos, reafirmando os achados de maior luminosidade dos pós do que das peças para todos os grupos. Além disso, o pigmento apresenta-se bem definido, o que pode ser observado pela comparação das curvas de reflectância dos pós e peças coloridas em relação às curvas dos pós de feldspato e alumina sem coloração, que foram equivalentes à curva correspondente ao branco padrão. Esses dados também reforçam os achados das coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , b^*).

A utilização dos dados colorimétricos e da reflectância demonstraram uma variação maior para a cor rosa do que para a azul. Isto pode ser resultado do tipo de íon cromóforo utilizado e sua capacidade de substituição dos cátions Al^{3+} na rede

cristalina e da estrutura superficial da peça, após o processo de sinterização (MELCHIADES *et al.*, 1999)

Não foram encontrados na literatura trabalhos semelhantes ao presente, para comparação. Se, por um lado, tal fato dificulta a discussão dos achados deste trabalho, por outro, demonstra o ineditismo do mesmo, que permitiu inferir que os processos utilizados nesse estudo demonstraram ser bem sucedidos na obtenção de cerâmicas a base de alumina/feldspato nas cores rosa e azul, no que se refere à densificação e estabilidade de cor. Cumpre, porém, lembrar que além da baixa porosidade e da estabilidade de cor, a avaliação das propriedades físicas e mecânicas é determinante para definição do melhor método de obtenção do material, considerando a sua aplicação futura.

Conclusão

A utilização de pós resultantes do processo de pigmentação, utilizando como precursores a associação de compostos de nitrato de alumínio, uréia, nitrato de cromo, para cor rosa, e nitrato de alumínio, uréia e nitrato de cobalto, para cor azul, demonstrou ser bem sucedido na produção de peças cerâmicas a base de alumina/feldspato com estabilidade de cor após serem submetidas às altas temperaturas exigidas para a sinterização das cerâmicas. A partir deste estudo pôde-se identificar duas combinações de tempo/temperatura para produção de cada grupo de peças cerâmicas de alumina/feldspato nas cores rosa e azul, com estabilidade de cor e baixa porosidade.

Referências

ASM. Engineered Materials Handbook Volume 4: Ceramic and Glasses, ASM Intl Publication, Cleveland, p. 1217, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C373-88. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 1988 (Reapproved 2006).

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. Cerâmica Industrial, v.3, n.4-6 julho/dezembro, p.13 -17. 1998.

CHINELATO, A. S. A. *et al.* Influence of heating curve on the sintering of alumina subjected to high-energy milling. Ceram. Int., v.34, n.8, p.2121-2127. 2008.

CHU, M.Y. *et al.* Precoating to improve microstructure and sintering of powder compacts. J. Amer. Ceram. Soc. v.74, n.11, p. 2902-2911, 1991.

HAN, Y.S; LI, J.B.; WEI, Q.M.; TANG, K. The effect of sintering temperatures on alumina foam strength. Ceram. Int., v.28, n.7, p.755-759. 2002.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 6872 for dental ceramic. 2008.

KINGERY, W.D. Introduction to ceramics. New York, Wiley, 1960.

LAM, D. C. C.; LANGE, F.F.; EVANS, A.G. Mechanical Properties of Partially Dense Alumina Produced from Powder Compacts. J. Amer. Ceram. Soc. v.77, n.8, p. 2113-2117, 1994.

LEWIS, P. A. Pigment handbook: Properties and economics. New York: John Wiley and Sons, v.1. 1988. 976 p.

MACCARI NETO, A. Análise da ocorrência de metamerismo em revestimentos cerâmicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. 66 p.

MACÊDO, E. O. D. *et al.* Método para obtenção de pó cerâmico a base de alumina nas cores rosa e azul para fins ortodônticos. Porto Alegre: [s.n.], 2011. Manuscrito.

MACHADO, P. P. *et al.* Controle de qualidade para revestimentos cerâmicos através da análise colorimétrica de superfície vidrada monocromática. Cerâmica Industrial, v.2, n.3/4 maio/agosto, p.51-55. 1997.

MELCHIADES, F. G. BOSCHI, A. O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, v.4, n.1-6 janeiro/dezembro, p.11-18. 1999.

MONTEDO, O. R. K. *et al.* Obtenção de pigmentos de óxido de ferro a partir de resíduos siderúrgicos. In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba - Paraná: 1-7 p. 2004.

NUNES, M. G. B. Pigmento de óxido de ferro dopado com Cério e Praseodímio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2002.

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering: CRC Press. 2003. 875 p.

SANTOS, C.C.L. dos. Efeito do teor de cobalto na cor de espinélios $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

STUMP, A.S.G. *et al.* Mechanical behavior of alumina and alumina-feldspar based ceramics in an acetic acid (4%) environment. Mater. Des., v.30, n.10, p.4348-4359, 2009.

YOSHIMURA, H.N. *et al.* Efeito da Porosidade nas Propriedades Mecânicas de uma Alumina de Elevada Pureza. Cerâmica, v.51, p.239-251, 2005.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desenvolver uma cerâmica colorida à base de alumina, para fabricação de bráquetes ortodônticos cerâmicos coloridos, foi o que motivou o desenvolvimento desta dissertação. O principal objetivo é buscar suprir uma necessidade crescente, especialmente dos pacientes jovens, por novas opções e variedades de acessórios que possam impor a personalidade e o estilo dos pacientes aumentando sua adesão e interesse durante o tratamento ortodôntico.

A pigmentação dos pós cerâmicos de alumina, descrita nesta dissertação, foi obtida pela integração de agentes cromóforos à rede hospedeira com a utilização de um mecanismo de estabilização do tipo solução sólida, que, ao substituir um íon da rede cristalina, o agente cromóforo se torna mais estável em relação aos efeitos do substrato em que será aplicado. Tal condição é de grande importância, já que o objetivo final é a utilização do material em meio bucal, um ambiente desafiador sujeito a grandes alterações físicas e químicas (NUNES, 2002; MACCARI NETO, 2009). O processo de pigmentação exigiu uma série de testes com diferentes combinações para obtenção de um material com coloração satisfatória e homogênea. Além disso, como demonstrado neste estudo, a cerâmica por ser um material sensível a pequenas modificações no processo de produção, pode se comportar de forma inesperada e muito variável nas diferentes temperaturas e tempos de sinterização, em função do tipo de agente cromóforo utilizado. Uma adequada densificação na cor rosa foi obtida após adição de 10%, 15 % ou 20 % nos tempos 10h 6h para uma temperatura de 1550°C. Já para a cor azul obteve-se uma boa densificação sem deformação, com concentrações de feldspato de 10%, 15% ou 20% nos tempos 10h e 6h para uma temperatura de sinterização de 1450°C.

A partir da comparação dos dados colorimétricos foi possível também observar que o processo de pigmentação além de ter alcançado a cor desejada, não sofreu influência das altas temperaturas de sinterização das cerâmicas mantendo-se estável após a queima.

Sendo assim, os resultados encontrados podem confirmar a eficácia do processo de pigmentação da alumina nas cores rosa e azul no que se refere à produção de peças com baixa porosidade e estabilidade de cor, sendo este o

primeiro passo para o desenvolvimento de outras metodologias em trabalhos futuros como:

- Produção de peças cerâmicas com alumina colorida pura, sem adição de feldspato;
- Desenvolvimento de alumina pigmentada com outras cores, além do rosa e azul;
- Avaliação das propriedades físicas e mecânicas dos materiais desenvolvidos;
- Produção de bráquetes cerâmicos coloridos;
- Desenvolvimento de ensaios de biocompatibilidade.

REFERÊNCIAS

- ASM, Ed. Engineered Materials Handbook. Cleveland: ASM International Publication, v.4 Ceramic and glasses, p.1217. 1991.
- BIRNIE, D. Ceramic brackets. Br J Orthod, v.17, n.1, Feb, p.71-4. 1990.
- BISHARA, S. E. Ceramic brackets and the need to develop national standards. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.117, n.5, May, p.595-7. 2000.
- BISHARA, S. E.; FEHR, D. E. Ceramic brackets: something old, something new, a review. Semin Orthod, v.3, n.3, Sep, p.178-88. 1997.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. Cerâmica Industrial, v.3, n.4-6 julho/dezembro, p.13-17. 1998.
- BUONOCORE, M. G. Principles of Adhesive Retention and Adhesive Restorative Materials. J Am Dent Assoc, v.67, Sep, p.382-91. 1963.
- CALISTER Jr, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. São Paulo: LTC. 2008. 705 p.
- CHINELATO, A. S. A. et al. Influence of heating curve on the sintering of alumina subjected to high-energy milling. Ceram. Int., v.34, n.8, p.2121-2127. 2008.
- DOBRIN, R. J. et al. Load-deformation characteristics of polycarbonate orthodontic brackets. Am J Orthod, v.67, n.1, Jan, p.24-33. 1975.
- ELIADES, T. Orthodontic materials research and applications: part 2. Current status and projected future developments in materials and biocompatibility. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.131, n.2, Feb, p.253-62. 2007.

ELIADES, T. et al. Plastic brackets: hardness and associated clinical implications. World J Orthod, v.5, n.1, Spring, p.62-6. 2004.

ELIADES, T. et al. Surface characterization of ceramic brackets: a multitechnique approach. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.105, n.1, Jan, p.10-8. 1994.

ELIADES, T.; VIAZIS, A.D.; ELIADES, G. Bonding of ceramic brackets to enamel: morphologic and structural considerations. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.99, n.4, Apr, p.369-75. 1991.

FELDNERR, J. C. et al. In vitro torque-deformation characteristics of orthodontic polycarbonate brackets. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.106, n.3, Sep, p.265-72. 1994.

HAN, Y.-S.; LI, J.; WEI, Q.; TANG, K. The effect of sintering temperatures on alumina foam strength. Ceram. Int., v.28, n.7, p.755-759. 2002.

KAPILA, S. *et al.* Evaluation of friction between edgewise stainless steel brackets and orthodontic wires of four alloys. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.98, n.2, Aug, p.117-26. 1990.

KHAN, R. S.; HORROCKS, E. N. A study of adult orthodontic patients and their treatment. Br J Orthod, v.18, n.3, Aug, p.183-94. 1991.

KUSY, R. P. A review of contemporary archwires: their properties and characteristics. Angle Orthod, v.67, n.3, p.197-207. 1997.

KUSY, R.P. Orthodontic biomaterials: from the past to the present. Angle Orthod, v.72, n.6, Dec, p.501-12. 2002.

KUSY, R. P.; WHITLEY, J. Q. Friction between different wire-bracket configurations and materials. Semin Orthod, v.3, n.3, Sep, p.166-77. 1997.

LEE, Y. K. Changes in the reflected and transmitted color of esthetic brackets after thermal cycling. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.133, n.5, May, p.641 e1-6. 2008.

LEWIS, P. A. Pigment handbook: Properties and economics. New York: John Wiley and Sons, v.1. 1988. 976 p.

MACCARI NETO, A. Análise da ocorrência de metamerismo em revestimentos cerâmicos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. 66 p.

MACHADO, P. P. et al. Controle de qualidade para revestimentos cerâmicos através da análise colorimétrica de superfície vidrada monocromática. Cerâmica Industrial, v.2, n.3/4 maio/agosto, p.51-55. 1997.

MALTAGLIATI, L. A. et al. Bráquetes estéticos - Considerações clínicas. Rev. Clín. Ortodon. Dental Press, v.5, n.5, p.89-95. 2006.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A.O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, v.4, n.1-6 janeiro/dezembro, p.11-18. 1999.

MONTEDO, O. R. K. et al. Obtenção de pigmentos de óxido de ferro a partir de resíduos siderúrgicos. In: 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba - Paraná: 1-7 p. 2004.

NEWMAN, G. V. Adhesion and orthodontic plastic attachments. Am J Orthod, v.56, n.6, Dec, p.573-88. 1969.

NUNES, M. G. B. Pigmento de óxido de ferro dopado com Cério e Praseodímio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2002.

SWARTZ, M. L. Ceramic brackets. J Clin Orthod, v.22, n.2, Feb, p.82-8. 1988.

TIDY, D. C. Frictional forces in fixed appliances. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.96, n.3, Sep, p.249-54. 1989.

VIAZIS, A. D. et al. Bond strength of ceramic brackets under shear stress: an in vitro report. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.98, n.3, Sep, p.214-21. 1990.

WALTON, D. K. et al. Orthodontic appliance preferences of children and adolescents. Am J Orthod Dentofacial Orthop, v.138, n.6, Dec, p.698 e1-12; discussion 698-9. 2010.

WINCHESTER, L. J. Aesthetic brackets: to perfect or to reject? Dent Update, v.19, n.3, Apr, p.107-10, 112-4. 1992.