



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC
CENTRO TECNOLÓGICO – CTC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA – EMC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PGMAT

Wenceslau Fernandes das Neves

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE TÊMPERA QUÍMICA SOBRE AS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E ÓPTICAS DE PORCELANAS
ODONTOLÓGICAS FELDSPÁTICAS ULTRAFINAS**

Florianópolis

2022

Wenceslau Fernandes das Neves

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE TÊMPERA QUÍMICA SOBRE AS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E ÓPTICAS DE PORCELANAS
ODONTOLÓGICAS FELDSPÁTICAS ULTRAFINAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dachamir Hotza (UFSC)

Coorientador: Prof. Marcelo Dal Bó (IFSC)

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra

Neves, Wenceslau Fernandes das

Estudo da Influência do Processo de Têmpera Química sobre as Propriedades Mecânicas e Ópticas de Porcelanas Odontológicas Feldspáticas Ultrafinas / Wenceslau Fernandes das Neves ; orientador, Dachamir Hotza, coorientador, Marcelo Dal Bó, 2023.

148 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Cerâmica. I. Hotza, Dachamir. II. Dal Bó, Marcelo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Wenceslau Fernandes das Neves

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE TÊMPERA QUÍMICA SOBRE AS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E ÓPTICAS DE PORCELANAS
ODONTOLÓGICAS FELDSPÁTICAS ULTRAFINAS**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.

UNESC

Prof. ^a Cláudia Ângela Maziero

Volpato, Dr^a.

UFSC

Prof. Marcio C. Fredel, Dr.

UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Coordenador do PGMAT

Prof. Dachamir Hotza, Dr.

Orientador

Prof. Marcelo Dal Bó, Dr.

Coorientador

Florianópolis, 2022.

DEDICA-SE ESTE TRABALHO

A **Deus**, do qual todas as coisas dependem.

À minha esposa **Luísa**, companheira inseparável e amor incondicional. A sua presença me traz a segurança no amanhã e a certeza de felicidade com a família que formamos juntos. Obrigado pela compreensão e apoio.

Aos meus filhos **Paula**, **Júnior** e **Jean** por fazerem parte da minha vida e por concederem o bem de estar com vocês. Ao meu filho Jean, meu especial agradecimento pela ajuda incondicional, fundamental nessa caminhada de estudo.

Ao meu amigo **Márcio** e sua esposa **Jaqueline** que, na segurança de suas instalações laboratoriais bem estruturadas, auxiliaram na confecção das amostras com paciência para me receber sempre fora de seus horários de trabalho, estendendo seus expedientes por quase dois anos.

À minha tia **Maria Francesa**, por me aceitar como filho, por seu incentivo e por me conceder amor e carinho. Minha gratidão eterna.

AGRADECIMENTOS

Ao meu **Orientador, Prof. Dr. Dachamir Hotza**, minha eterna gratidão pela confiança ao permitir que desenvolvesse minhas ideias com total liberdade, apoio e paciência e pelo exemplo de pessoa e profissional. Ao amigo Dachamir Hotza, por ter me acolhido desde o meu curso de mestrado com muita paciência e compreensão.

Ao meu **Coorientador, Prof. Dr. Marcelo Dal Bó**, por me receber com toda disposição. Por ter se dedicado totalmente ao meu trabalho como se fosse seu. Por ter dado todos os subsídios para que esta pesquisa e a escrita desta tese fossem possíveis, compartilhando conhecimento e amizade. Devo-te muito mais que meus agradecimentos.

À **Prof. Dra. Cláudia Ângela Maziero Volpato**, por sua disponibilidade, sempre pronta a auxiliar com ensaios, contatos com profissionais da área odontológica e orientações importantes sobre o material em estudo.

Ao **Prof. Dr. Maykon Cargin**, por seu precioso tempo dispensado, para a construção de parte desta pesquisa, sem a qual o trabalho não seria completo.

À minha amiga **M.Sc. Bruna N. de Souza**, pela amizade que estabelecemos, por sua ajuda, paciência e seu enorme coração.

Ao Secretário do PGMAT e amigo **M.Sc. Rogério Antônio Campos**, por sua sempre prestativa e indispensável ajuda e pelos favores inesgotáveis, durante a realização do curso, pois nenhuma retribuição será suficiente.

A **todos os professores** do departamento EMC, pelos conhecimentos compartilhados e pela oportunidade e honra em conhecê-los.

“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana.” (CARL JUNG, 1875-1961)

RESUMO

Este trabalho tem o objetivo de estudar a influência do processo de têmpera química em porcelanas odontológicas feldspáticas ultrafinas sobre propriedades mecânicas e ópticas incluindo uma simulação numérica referente ao processo de troca catiônica. Para o processo de têmpera química, foi utilizada uma porcelana odontológica feldspática comercial de alta pureza (*Vision Low BBO*, fabricado por Wohlgewand AG – fornecido por Bradent Imports). As amostras foram confeccionadas pelo método de fundição por cera perdida, no formato de discos de 14 ± 2 mm de diâmetro e $1,2 \pm 0,2$ mm de espessura. Para o processo de têmpera química, foram utilizados o nitrato de potássio (KNO_3) e o nitrato de rubídio (RbNO_3). As propriedades mecânicas foram avaliadas pela medida da resistência à flexão biaxial, segundo norma ABNT NBR/ISO 6872:2016. A técnica de microscopia eletrônica de varredura, juntamente com o EDX acoplado a ele, foi utilizada para se estudar o processo de troca catiônica, na seção transversal do material. Para investigar a influência do processo de têmpera química sobre as propriedades ópticas do material odontológico, foi realizada a análise colorimétrica. Finalmente, o processo de difusão dos íons envolvidos, no tratamento de têmpera química, foi estudado numericamente, sendo proposto um modelo que representa os resultados experimentais. Dessa forma, foi possível encontrar o coeficiente de difusão dos íons envolvidos na troca catiônica. Os resultados da resistência à flexão mostraram que a têmpera química com KNO_3 e RbNO_3 incrementou a resistência à flexão do material em 150% e 134%, respectivamente. Os melhores resultados foram obtidos, realizando a têmpera com KNO_3 (294 ± 30 MPa) e com RbNO_3 (272 ± 35 MPa), o que evidencia que foi possível elevar a resistência à flexão da porcelana feldspática a níveis próximos a do dissilicato de lítio (259 ± 35 MPa), resultado não antes visto para a cerâmica feldspática. O estudo estatístico evidenciou que o processo de têmpera influenciou significativamente na resistência mecânica à flexão. Por outro lado, o estudo colorimétrico mostrou que não houve variação na cor e na translucidez da porcelana odontológica feldspática, após os processos de têmpera acima dos limites perceptíveis e clinicamente aceitáveis. Por fim, a simulação numérica desenvolvida proporcionou determinar os coeficientes de difusão do potássio ($D_{\text{K}^+} = 2,5 \cdot 10^{-13}$ m²/s) e do rubídio ($D_{\text{Rb}^+} = 2,0 \cdot 10^{-15}$ m²/s), na microestrutura da porcelana odontológica feldspática, os quais se mostraram superiores aos coeficientes de difusão desses íons em vidros ($D_{\text{K}^+} \approx 10^{-15}$ m²/s e $D_{\text{Rb}^+} \approx 10^{-17}$ m²/s) e similares àqueles em porcelanatos ($D_{\text{K}^+} = 1,3 \cdot 10^{-14}$ m²/s).

Palavras-chave: Cerâmica odontológica, troca iônica, têmpera química, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

This work aims to study the influence of the ion exchange process in ultrathin feldspathic dental porcelains with emphasis on mechanical and optical properties, including a numerical simulation by mathematical model regarding the cation exchange process. For the ion exchange process, a high purity commercial feldspathic dental porcelain (*Vision Low BB0*, manufactured by Wohlwend AG – supplied by Bradent Imports) was used. The samples were made by the lost-wax casting method, in the shape of discs with 14 ± 2 mm in diameter and 1.2 ± 0.2 mm in thickness. For the ion exchange process, potassium nitrate (KNO_3) and Rubidium nitrate (RbNO_3) were used. The mechanical properties were evaluated by measuring the biaxial flexural strength according to the ABNT NBR/ISO 6872:2016 standard. Scanning electron microscopy coupled with EDX, was used to study the cation exchange process in the cross section of the material. To investigate the influence of the ion exchange process on the optical properties of the dental material, a colorimetric analysis was performed. Finally, the process of diffusion of the ions involved in the treatment of chemical tempering was studied numerically, being proposed a model that represents the experimental results. In this way it was possible to find the diffusion coefficient of the ions involved in the cation exchange. The flexural strength results showed that the ion exchange process with KNO_3 and RbNO_3 increased the flexural strength of the material by 150% and 134%, respectively. The best results were obtained by ion exchange process with KNO_3 (294 ± 30 MPa) and with RbNO_3 (272 ± 35 MPa), which shows that it was possible to increase the flexural strength of feldspathic porcelain to levels close to that of lithium disilicate (259 ± 35 MPa), a result not seen before for feldspathic ceramics. The statistical study showed that the tempering process significantly influenced the mechanical flexural strength. On the other hand, the colorimetric study showed that there was no variation in the color and translucency of the feldspathic dental porcelain after the tempering processes above the perceptible and clinically acceptable limits. Finally, the numerical simulation by mathematical model developed allowed to determine the diffusion coefficients of potassium ($D_{\text{K}^+} = 2.5 \cdot 10^{-13}$ m²/s) and rubidium ($D_{\text{Rb}^+} = 2.0 \cdot 10^{-15}$ m²/s) which were superior the diffusion coefficient of these ions in glasses ($D_{\text{K}^+} \approx 10^{-15}$ m²/s and $D_{\text{Rb}^+} \approx 10^{-17}$ m²/s) and similar to those in porcelain tiles ($D_{\text{K}^+} = 1.3 \cdot 10^{-14}$ m²/s).

Keywords: Dental ceramics, ion exchange, chemical tempering, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de próteses dentárias em porcelana: a) prótese com metal, b) prótese com zircônia e c) prótese em porcelana pura.	28
Figura 2 - Pilares preparados para receber próteses fixas.	29
Figura 3 - Classificação das cerâmicas odontológicas de acordo com o processamento.	33
Figura 4 - Classificação das cerâmicas odontológicas de acordo com a composição – tipo....	34
Figura 5 - Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição da porcelana odontológica.	36
Figura 6 - Caso clínico de múltiplos diastemas (a) e, (b) diastemas restaurados.	37
Figura 7 - Caso clínico com perda do guia anterior por bruxismo (a) e (b) guia anterior restaurado com facetas de porcelana feldspática de alta resistência.	37
Figura 8 – Imagens da faceta e lente de contato dental.	38
Figura 9 - Mecanismo de geração de tensões residuais, (a) resfriamento inicial da superfície, (b) retração na superfície e relaxação no centro, (c) estado rígido na superfície e retração no centro e (d) estado de tensões residuais.	41
Figura 10 - Troca iônica entre Na ⁺ e K ⁺ em uma porcelana.	43
Figura 11 - Fluxo iônico esquemático do processo de troca iônica: (a) antes e (b) após o processo de troca iônica em porcelana odontológica feldspática.	43
Figura 12 - Relação de tamanho dos raios dos íons dos metais alcalinos.	44
Figura 13 - Perfil de tensão residual em um material temperado térmica e quimicamente.	46
Figura 14 - Pastilhas <i>Vision Low BB0</i> com opacidade de 40-50% com alta translucidez.	48
Figura 15 - Fluxograma do processo de preparação dos corpos de prova.	49
Figura 16 - Placas em copolímero etileno acetato de vinila (a) e (b) placa cortada a laser e confecção dos modelos.	50
Figura 17 - (a) Suporte de fixação dos modelos de copolímero e (b) anel de alimentação <i>sprues</i>	51
Figura 18 - Misturador elétrico a vácuo Renfert.	52
Figura 19 - Pulverização do umectante sobre os discos de copolímero.	53
Figura 20 - (a) Preenchimento do anel de fundição com o líquido refratário, (b) Colocação da tampa no anel de fundição e (c) pressão sobre a tampa no anel de fundição até vazamento do líquido pelo orifício.	54

Figura 21 - Extração do refratário do anel de fundição.	54
Figura 22 - Preparação da superfície, correção de imperfeições.	55
Figura 23 - (a) Forno para pré-aquecimento (forno mufla EDG 1800), (b) Forno aberto para remoção do bloco de revestimento.	56
Figura 24 - (a) Refratário com a cerâmica e êmbolo sendo levado para apoiar na base do forno para fusão e prensagem e (b) Representação esquemática da técnica de prensagem a quente.	57
Figura 25 - Refratário sendo retirado do forno, após fusão, prensagem e resfriamento até 250 °C, para resfriamento final à temperatura ambiente.	58
Figura 26 - (a) Marcação com lápis do local do corte, (b) Corte do refratário com fresa e disco de carbeto de silício e (c) refratário cortado com o corpo de prova de cerâmica aparente.	58
Figura 27 - (a) Desgaste do refratário e (b) corpos de prova (discos de cerâmica) após extração.	59
Figura 28 - (a) Flexímetro de bancada usado para medir a resistência à flexão biaxial; (b) e (c) diagramas do ensaio de resistência à flexão biaxial.	67
Figura 29 - Difratoograma da porcelana feldspática.	77
Figura 30 - Difratoograma do dissilicato de lítio.	78
Figura 31 - Microestrutura dos corpos de prova da cerâmica feldspática fundida a 950 °C, ampliação 40×.	79
Figura 32 - Microestrutura dos corpos de prova da cerâmica feldspática fundida a 950 °C, ampliação 150×.	79
Figura 33 - Microestrutura dos corpos de prova da cerâmica feldspática fundida a 950 °C, ampliação 1000×.	80
Figura 34 - Resistência à flexão dos materiais estudados.	81
Figura 35 – Incremento/redução da resistência mecânica à flexão com relação a amostra STD de porcelana feldspática.	82
Figura 36 - Resistência à flexão promovida pela troca iônica em porcelana feldspática para aplicações odontológicas.	86
Figura 37 - Distribuição de Weibull (m) da resistência mecânica à flexão (σ_f MPa).	87
Figura 38 - Microestrutura da seção transversal da porcelana feldspática temperada quimicamente com KNO ₃ (500×).	89
Figura 39 - Mapeamento elementar por EDX da seção transversal próxima à superfície da porcelana feldspática temperada quimicamente com KNO ₃	90

Figura 40 - Análise de imagem da amostra temperada quimicamente com KNO_3 . Perfil de concentração de íon potássio (K^+) e íon sódio (Na^+) para a cerâmica feldspática na profundidade da superfície selecionada.....	90
Figura 41 - Microestrutura da seção transversal da porcelana feldspática temperada quimicamente com RbNO_3 (500×).....	91
Figura 42 - Mapeamento elementar por EDX da seção transversal próxima à superfície da porcelana feldspática temperada quimicamente com RbNO_3	92
Figura 43 - Análise de imagem da amostra temperada quimicamente com RbNO_3 . Perfil de concentração de íons rubídio (Rb^+) para a cerâmica feldspática, na profundidade da superfície selecionada.....	92
Figura 44 - Microestrutura da seção transversal da porcelana feldspática pré-temperada com KNO_3 e posteriormente temperada com RbNO_3 (500×).....	93
Figura 45 - Espectroscopia da seção transversal próxima à superfície da porcelana feldspática pré-tratada com KNO_3 e posterior têmpera química com RbNO_3	94
Figura 46 - Perfil de concentração de íon rubídio (Rb^+) e íon potássio (K^+) para a cerâmica feldspática pré-temperada com KNO_3 e posterior temperada quimicamente com RbNO_3	94
Figura 47 - Média dos valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ no fundo branco.....	109
Figura 48 - Média dos valores das coordenadas $L^*a^*b^*$ no fundo preto.....	109
Figura 49 - Diferenças de cor (ΔE_{00}), luminosidade (ΔL^*), croma (ΔC^*) e matiz (ΔH^*) para os materiais temperados quimicamente com KNO_3	111
Figura 50 - Diferenças de cor (ΔE_{00}), luminosidade (ΔL^*), croma (ΔC^*) e matiz (ΔH^*) para os materiais temperados quimicamente com $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$	111
Figura 51 - Médias do parâmetro de translucidez (PT) para as condições testadas.....	115
Figura 52 - Parâmetros de modelagem: domínio e equação governante para os íons K^+ e Rb^+	121
Figura 53 - Teste numérico para o tamanho da malha computacional.....	123
Figura 54 - Variação da resistência à flexão com os principais íons envolvidos (K^+ e Rb^+).	124
Figura 55 – Perfil de concentração de íons potássio da seção transversal da porcelana odontológica feldspática após a têmpera química com nitrato de potássio (KNO_3).	126
Figura 56 – Perfil de concentração dos íons potássio durante a têmpera com KNO_3 em porcelanas odontológicas feldspáticas.....	128
Figura 57 - Perfil de concentração de íons potássio (K^+) na seção transversal da porcelana odontológica feldspática.....	129

Figura 58 – Perfil de concentração de íons rubídio da seção transversal da porcelana odontológica feldspática após a têmpera química com nitrato de rubídio (RbNO_3).....	130
Figura 59 – Perfil de concentração dos íons potássio durante a têmpera com RbNO_3 em porcelanas odontológicas feldspáticas.....	132
Figura 60 – Perfil de concentração de íons rubídio (Rb^+) na seção transversal da porcelana odontológica feldspática.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Indicações clínicas das principais cerâmicas odontológicas.	31
Tabela 2 - Dados termomecânicos da injeção e prensagem a quente.	57
Tabela 3 - Condições de tempo e temperatura usadas nos tratamentos químicos.	73
Tabela 4 - Análise química da porcelana odontológica feldspática (BB0) e da cerâmica de dissilicato de lítio (IPS e-max).	76
Tabela 5 - Resultados do teste de Tukey para os diferentes materiais.	81
Tabela 6 - Incremento na resistência à flexão promovido pela troca iônica em porcelana odontológica feldspática em experimentos realizados por diferentes pesquisadores.	84
Tabela 7 - Coeficientes de Weibull (m) das amostras ensaiadas.	87
Tabela 8 - Médias das coordenadas $L^*a^*b^*$ obtidas para as amostras de porcelana odontológica feldspática antes da têmpera, após a têmpera com KNO_3 e após a têmpera com KNO_3+RbNO_3 (fundos branco e preto).	108
Tabela 9 - Médias das diferenças de cor (ΔE_{00}), luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$) para as têmperas com KNO_3 e KNO_3+RbNO_3	110
Tabela 10 – Tabela ANOVA para as diferenças de cor (ΔE_{00}) em relação aos tipos de têmpera empregados.	112
Tabela 11 - Teste de comparações múltiplas para as diferenças de cor (ΔE_{00}) encontradas em relação aos tipos de têmpera empregados ($p<0,001$).	112
Tabela 12 - ANOVA de medidas repetidas para as diferenças de luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$) em relação aos tipos de têmpera testados.	113
Tabela 13 - Teste de comparações múltiplas para as diferenças de luminosidade ($\Delta L'$) encontradas, em relação aos tipos de têmpera empregados ($p=0,0001$).	113
Tabela 14 - Teste de comparações múltiplas para as diferenças de croma ($\Delta C'$) encontradas, em relação aos tipos de têmpera empregados ($p=0,0004$).	113
Tabela 15 - Teste de comparações múltiplas para as diferenças de matiz ($\Delta H'$) encontradas, em relação aos tipos de tempera empregados ($p=0,002$).	113
Tabela 16 - Parâmetro de translucidez (PT) para as condições testadas.	114
Tabela 17 - ANOVA 1 critério para os parâmetros de translucidez (PT) em relação aos tipos de têmpera empregados.	115
Tabela 18 – Resultados do teste de Tukey para o parâmetro de translucidez.	116

Tabela 19 – Análise estatística de regressão para os coeficientes de difusão do potássio na microestrutura de porcelana odontológica feldspática (D_{K^+}).	127
Tabela 20 – ANOVA para os coeficientes de difusão do potássio em microestrutura de cerâmica odontológica feldspática (D_{K^+}).....	127
Tabela 21 – Análise estatística de regressão para os coeficientes de difusão do potássio na microestrutura de porcelana odontológica feldspática (D_{Rb^+}).	131
Tabela 22– ANOVA para coeficiente de difusão (D_{Rb^+}) de $2,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$	131

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – (des)vantagens e (contra)indicações da técnica de prótese metalocerâmica.	29
Quadro 2 – (des)vantagens e (contra)indicações da técnica de prótese com zircônia.....	30
Quadro 3 – (des)vantagens e (contra)indicações da técnica de prótese de porcelana pura.	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a^* = Coordenada vermelho ao verde (+ = mais vermelho, – = mais verde).

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

b^* = Coordenada amarelo ao azul (+ = mais amarelo, – = mais azul).

CAD – *Computer Aided Design* (Projeto Auxiliado por Computador).

CAM – *Computer Aided Manufacturing* (Manufatura Assistida por Computador).

CIE = Comissão Internacional de Iluminação.

CIEDE2000 = Avaliação de diferenças de cor representada por ΔE^*_{00}

CIELab = Avaliação de diferenças de cor representadas por ΔE^*_{ab}

DRX – Difração de raio X.

EVA – Escala Visual de Analogia.

FRX – Fluorescência de raio X.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

L^* = Luminosidade (coordenada do branco ao preto: escala de 0 a 100, sendo zero preto e 100 branco).

$L^*a^*b^*$ = Coordenadas colorimétricas (dados colorimétricos).

NIST – *National Institute of Standards and Technology* (Instituto Nacional de Tecnologia).

PLV – *Porcelain Laminate veneer* (Faceta e/ou lente de contato)

PPF – Prótese parcial fixa.

PT – Parâmetro de translucidez.

RBC – Rede Brasileira de Calibração.

RC – Razão de contraste.

RMS- Raiz quadrada média.

Tg – Temperatura de transição vítrea.

Δa^* = Diferença em vermelho e verde.

Δb^* = Diferença em amarelo e azul.

ΔE^* = Diferença total de cor.

ΔE^*_{00} = Diferença total de cor (Sistema CIEDE2000).

ΔE^*_{ab} = Diferença total de cor (Sistema CIELab).

ΔL^* = Diferença de luminosidade.

LISTA DE SÍMBOLOS

∂C = Gradiente de concentração (m^{-3})

D = Coeficiente de difusão (m^2/s)

J = Massa que se difunde ($kg/m^2 \cdot s$)

∂x = gradiente da distância (m)

2θ = Deslocamento do pico de difração;

θ = Ângulo de difração;

μm = micrometro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1. OBJETIVOS.....	25
1.1.1. Objetivo geral	25
1.1.2. Objetivos específicos	25
1.2. METODOLOGIA	25
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO	26
2. CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS	28
2.1. CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS	32
2.1.1. Cerâmica odontológica feldspática	34
2.1.2. Silicatos odontológicos	36
2.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTÉTICAS DAS CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS	39
2.3. PROCESSOS DE TÊMPERA TÉRMICA E TÊMPERA QUÍMICA.....	40
2.3.1. Princípios da têmpera térmica em materiais cerâmicos	40
2.3.2. Princípios da têmpera química em materiais cerâmicos	42
2.3.3. Têmpera térmica <i>versus</i> têmpera química	45
2.4. DIFUSÃO: TRANSPORTE DE MASSA.....	46
2.4.1. Mecanismos de difusão	46
2.4.2. Coeficiente de difusão	47
3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS	48
3.1. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	48
3.1.1. Preparação dos modelos de corpo de prova	50
3.1.2. Fixação dos modelos na base do anel de fundição	51
3.1.3. Preparação da suspensão	51
3.1.4. Colocação da base com os modelos no anel de fundição	52
3.1.5. Preenchimento do anel de fundição	53
3.1.6. Retirada do refratário do anel de fundição	54

3.1.7. Preparação da superfície do refratário	55
3.1.8. Queima e eliminação dos modelos.....	55
3.1.9. Fusão e prensagem da cerâmica.....	56
3.1.10. Processo de desinclusão.....	58
3.1.11. Extração do corpo de prova do refratário.....	59
3.1.12. Limpeza dos corpos de prova de cerâmica.....	59
3.2. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE: PROCESSO DE PRÉ-TÊMPERA	60
3.2.1. Pré-têmpera com nitrato de lítio	60
3.2.2. Pré-têmpera com nitrato de potássio	60
3.3. TÊMPERA QUÍMICA.....	61
3.3.1. Têmpera com nitrato de potássio	61
3.3.2. Têmpera com nitrato de rubídio	62
3.4. COLORIMETRIA.....	62
3.4.1. Mensuração das coordenadas $L^*a^*b^*$	62
3.4.2. Cálculo das diferenças de cor, luminosidade, croma e matiz	63
3.4.3. Cálculos do parâmetro de translucidez (PT) e razão de contraste (RC)	64
3.5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MECÂNICA	64
3.5.1. Análise química por fluorescência de raio X (FRX).....	64
3.5.2. Análise de fases cristalinas por difração de raio X (DRX).....	65
3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
3.5.4. Resistência à flexão biaxial	66
4. INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA SUPERFÍCIE DE PORCELANAS ODONTOLÓGICAS COM POSTERIOR TÊMPERA QUÍMICA SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO E O MÓDULO DE WEIBULL..	69
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
4.1.1. Preparação dos corpos de prova	72
4.1.2. Caracterização microestrutural	74
4.1.3. Caracterização química e mecânica.....	74

4.1.4. Modificação na superfície e têmpera química.....	74
4.1.5. Medida da resistência mecânica à flexão.....	75
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.2.1. Análise química e microestrutural.....	75
4.2.2. Propriedades mecânicas.....	80
4.2.3. Estudo do processo de difusão iônica.....	89
4.2.3.1. <i>Têmpera química com KNO₃</i>	89
4.2.3.2. <i>Têmpera química com RbNO₃</i>	91
4.2.3.3. <i>Pré-têmpera com KNO₃ e têmpera química com RbNO₃</i>	93
5. EFEITO DA TÊMPERA QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES COLORIMÉTRICAS DE PORCELANAS ODONTOLÓGICAS FELDSPÁTICAS.....	97
5.1. PROPRIEDADES COLORIMÉTRICAS	99
5.1.1. Cor.....	99
5.1.2. Translucidez.....	101
5.2. Têmpera química.....	103
5.3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	104
5.3.1. Confeção das amostras	104
5.3.2. Têmpera química.....	105
5.3.3. Mensuração das coordenadas L*a*b*	106
5.3.4. Cálculo das diferenças de cor, luminosidade, croma e matiz.....	106
5.3.5. Cálculos do parâmetro de translucidez (PT) e razão de contraste (RC).....	107
5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
5.4.1. Coordenadas colorimétricas L*a*b*	107
5.4.2. Análise de cor.....	110
5.4.3. Análise de translucidez.....	114
6. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE TROCA CATIÔNICA EM PORCELANA ODONTOLÓGICA FELDSPÁTICA.....	118
6.1. MATERIAIS E PARÂMETROS DA SIMULAÇÃO NUMÉRICA.....	120
6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	123

6.2.1. Perfil de concentração dos íons K^+ e Rb^+ após a têmpera química.....	123
6.2.2. Estudo do coeficiente de difusão.....	125
6.2.2.1. <i>Coeficiente de difusão dos íons potássio em porcelana odontológica feldspática</i>	125
6.2.2.2. <i>Coeficiente de difusão dos íons rubídio em porcelana odontológica feldspática .</i>	129
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	135
6. REFERÊNCIAS	137

1. INTRODUÇÃO

Notícias sobre a diminuição da taxa de natalidade acompanhada de um aumento na expectativa de vida são destaques, nas últimas décadas, em nível nacional e mundial, conforme apontam alguns jornais:

O envelhecimento populacional está prestes a tornar-se numa das transformações sociais mais significativas do século XXI. (ENVELHECIMENTO...ONU News, 2022).

Um estudo do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea) mostra que a população do Brasil vai ‘envelhecer’ de forma constante e acelerada nos próximos anos. O levantamento, divulgado em 2019, aponta que 40,3% dos brasileiros serão idosos daqui a aproximadamente 90 anos. (ESTUDO..., CNN Brasil, 2021).

Em 2030, Brasil terá a quinta população mais idosa do mundo. (JORNAL DA USP, 2018).

Com a maior longevidade, a preocupação com a saúde vem ganhando evidência em todo o mundo. “A população em envelhecimento apresenta desafios sociais, econômicos e culturais para indivíduos, famílias, sociedades e para a comunidade global” (UNFPA, 2012, p. 3). Entre esses desafios, está “[...] assegurar uma efetiva integração do envelhecimento global no seio dos processos mais amplos de desenvolvimento”. É preciso que as pessoas envelheçam com dignidade e segurança, “[...] desfrutando da vida através da plena realização de todos os direitos humanos e liberdades fundamentais” (UNFPA, 2012, p. 3).

De um modo geral, toda a população tem direito a uma vida digna que, necessariamente, implica, entre outros direitos, a saúde. Assim, interligam-se tanto a saúde bucal quanto à física, uma vez que não se trata apenas da aparência dos dentes, mas de sua função, para a qualidade de vida (SAKAGUCHI; POWERS, 2012). E, em face a isso, o aumento da longevidade da população, mais a recorrente busca do ser humano por uma estética ideal, têm, notadamente, contribuído para um aumento significativo, na procura por tratamentos odontológicos, não só voltados à saúde como também à estética bucal.

Dessa forma, a busca por materiais biocompatíveis, com propriedades mecânicas iguais ou superiores aos dos dentes naturais e que apresentam características estéticas similares a eles, são destaque na pesquisa e no desenvolvimento das cerâmicas odontológicas (FRADEANI; REDEMAGNI; CORRADO, 2005).

As cerâmicas odontológicas são conhecidas por simular artificialmente os dentes naturais. Elas devem ser biocompatíveis, apresentarem propriedades estéticas similares aos dentes naturais, resistência química ao ambiente bucal e resistência mecânica suficiente para suportarem os esforços mecânicos a que são submetidas (DELLA BONA; MECHOLSKY; ANUSAVICE, 2004).

Importa destacar que o francês Alexis Duchateau foi o primeiro a utilizar as cerâmicas odontológicas. Em 1774, insatisfeito com sua prótese confeccionada com dentes de marfim, decidiu substituí-las por novas próteses de cerâmica (KELLY; NISHIMURA; CAMPBELL, 1996).

Em 1950, adicionou-se leucita à formulação das porcelanas, visando o incremento do coeficiente de expansão térmica e uma melhor fixação com ligas áureas para a produção de coroas totais e próteses parciais fixas (KELLY; BENETTI, 2011).

A porcelana odontológica feldspática, por exemplo, apresenta elevado grau de translucidez, o que permite a passagem da luz e confere resultados ópticos muito próximos do dente natural (AWAD *et al.*, 2015; TURGUT *et al.*, 2014). Apesar disso, apresenta uma baixa resistência à flexão (50-70 MPa), inviabilizando o seu uso em áreas de grande esforço mastigatório sem o emprego de infraestruturas (KELLY; BENETTI, 2011; SAILER *et al.*, 2015; SARI *et al.*, 2018; GÖNÜLDAŞ *et al.*, 2019).

Em seus estudos *in vitro*, Guess *et al.* (2013) concluíram que 75% das facetas ultrafinas, testadas com diferentes espessuras, apresentaram extensa formação de trincas, na cerâmica, e 12,5% apresentaram fratura longitudinal da cerâmica que se estendiam até a raiz do dente. Isso mostra que, mesmo a cerâmica sendo o material mais indicado e escolhido para restaurações estéticas anteriores e posteriores, os profissionais da odontologia deparam-se com falhas por microinfiltração, descolamento ou fraturas das restaurações, principalmente nas restaurações confeccionadas com espessuras ultrafinas.

Isso posto, justifica-se a importância de estudar novos materiais e processos que incrementem as propriedades mecânicas desse material.

Pode-se citar um método prático para aumentar a resistência mecânica que é criar uma camada compressiva na superfície (DUNN; LEVY; REISBICK, 1977). Essa camada compressiva pode ser conseguida por métodos físicos e/ou químicos. Dentre esses métodos, destacam-se a adição de fibras, adição de partículas de zircônia tetragonal, infiltração, têmpera térmica ou têmpera química (ANUSAVICE; HOJJATIE, 1991; YOSHIMURA; CESAR, 2015).

A têmpera química é um processo de troca catiônica no qual íons monovalentes de pequeno raio, inicialmente, no material cerâmico, são substituídos por íons monovalentes de maior raio. Essa substituição promove um estado de tensão residual de compressão, na superfície do material, alterando significativamente suas propriedades mecânicas como a resistência à flexão, tenacidade à fratura e a dureza do material (KARLSSON; JONSON; STÅLHANDSKE, 2010; MARTIN *et al.*, 1964; VARSHNEYA, 2010).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Este trabalho objetiva estudar a influência do processo de têmpera química, em porcelanas odontológicas feldspáticas ultrafinas sobre as propriedades mecânicas e ópticas, além de desenvolver uma simulação numérica, referente ao processo de troca iônica.

1.1.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos do presente trabalho citam-se:

- a) desenvolver um produto odontológico à base de cerâmica feldspática com propriedades mecânicas próximas ou superiores a do dissilicato de lítio;
- b) estudar a influência do processo de têmpera química sobre as propriedades ópticas das cerâmicas feldspáticas ultrafinas; e
- c) estudar numericamente o processo de difusão iônica na microestrutura de porcelanas odontológicas feldspáticas.

1.2. METODOLOGIA

Para alcançar o objetivo proposto, desenvolveu-se uma pesquisa experimental. Foram confeccionadas 63 amostras de cerâmica feldspática e mais 10 amostras de dissilicato de lítio com as medidas conforme norma ABNT NBR/ISO 6872 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS, 2016). Confeccionadas as amostras, foram divididas em seis grupos e mais um grupo de dissilicato de lítio, totalizando 7 grupos.

Após a confecção das amostras, elas foram nomeadas em grupos, conforme o tratamento químico a ser recebido, quais sejam: 1) STD: Padrão sem têmpera (amostra de controle); 2) STD + KNO₃: Amostras padrão que receberam uma têmpera com banho com nitrato de potássio (KNO₃) fundido, durante 5 h à 480 °C; 3) LiNO₃: Amostras do padrão (STD) que receberam um enriquecimento na superfície (pré-têmpera) com banho de nitrato de lítio (LiNO₃) fundido, à 400 °C durante 4 h; 4) LiNO₃ + KNO₃: Amostras que receberam pré-têmpera com LiNO₃ e com posterior têmpera com nitrato de potássio (KNO₃) fundido, durante 5 h à 480 °C; 5) STD + RbNO₃: Amostras do STD que foram temperadas em um banho de nitrato de rubídio (RbNO₃) fundido, a 450 °C durante 24 h; 6) KNO₃ + RbNO₃: Amostras do STD que receberam uma pré-têmpera com KNO₃ e com posterior têmpera com nitrato de rubídio (RbNO₃) fundido, a 450 °C durante 24 h; e 7) Li₂Si₂O₅: Amostras de dissilicato de lítio, elaboradas pelo mesmo processo das amostras de porcelana feldspática, sem nenhum tratamento, para fins comparativos das propriedades mecânicas.

Essas amostras, em todos os tratamentos, foram levadas ao forno a uma temperatura de 250 °C, antes da imersão em banhos, com a finalidade de se evitar possíveis trincas térmicas e, também, para preservar a integridade de cada uma delas.

Antes do ensaio de resistência à flexão, depois de temperados todos os grupos, as amostras foram levadas ao espectrofotômetro, para ensaio de colorimetria com avaliação da cor e translucidez, em comparação com os dados colorimétricos do grupo de controle.

Analisou-se, posteriormente, o efeito da têmpera química sobre as propriedades colorimétricas de porcelanas odontológicas feldspáticas. Também, desenvolveu-se uma modelagem matemática do processo de troca catiônica em porcelana odontológica feldspática.

1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta tese está distribuída em sete capítulos, dos quais o quarto, o quinto e o sexto são estruturados na forma de artigos, que respondem ao grande problema deste estudo e, por isso, precisam ser autoexplicativos. Cada um deles apresenta uma estrutura completa com introdução, desenvolvimento e conclusão. No primeiro capítulo faz-se uma apresentação da tese elencando alguns dados gerais, objetivos e metodologia. No segundo discorre-se sobre cerâmicas odontológicas, a sua classificação, tais como as feldspáticas, os silicatos e as óxidas. Ressalta-se que todas são para fins odontológicos. Em seguida, apresentam-se as suas propriedades como também os processos de têmperas térmica e química. No terceiro são

descritos os materiais e procedimentos gerais adotados para o desenvolvimento desta pesquisa.

O quarto capítulo trata sobre a influência da modificação química na superfície de porcelanas odontológicas feldspáticas com posterior têmpera química sobre a resistência mecânica à flexão e o módulo de Weibull. O quinto capítulo apresenta o efeito da têmpera química sobre as propriedades colorimétricas de porcelanas odontológicas feldspáticas. Posteriormente, disserta-se sobre os materiais e métodos, descrevendo a confecção das amostras, o processo de têmpera química, a mensuração das coordenadas $L^*a^*b^*$, o cálculo das diferenças de cor, luminosidade, croma, matiz, o cálculo do parâmetro de translucidez (PT) e razão de contraste (RC). Na sequência, são apresentados os resultados e discussão. O sexto capítulo versa sobre a modelagem matemática do processo de troca catiônica em porcelana odontológica feldspática, seguidos dos resultados e discussão. No sétimo e último capítulo são feitas as considerações finais.

2. CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS

Os avanços na área de engenharia e ciência dos materiais introduziram diversos sistemas cerâmicos de cobertura que substituem as estruturas metálicas por bases cerâmicas de alumina, zircônia, leucita e dissilicato de lítio. Esses materiais oferecem atrativos odontológicos, em função da sua biocompatibilidade, estética, propriedades físicas e mecânicas adequadas. Essas qualidades permitiram a confecção de próteses fixas de elementos, em cerâmica pura, recobertas por porcelanas feldspáticas que apresentam excelentes propriedades ópticas e conferem a esse material a capacidade de ser mais estético e de maior semelhança à estrutura dental natural (ROSSATO *et al.*, 2010).

A odontologia atual utiliza materiais cerâmicos para fabricação de restaurações de cerâmicas puras como zircônia e dissilicato de lítio com uso da tecnologia assistida por computador (CAD - *Computer Aided Design*/CAM - *Computer Assisted Manufacture*); a fresagem é realizada a partir de um bloco cerâmico (LIU, 2005). No sistema CEREC (*Ceramic Reconstruction*), a captação da imagem do preparo é feita diretamente da cavidade bucal com o auxílio de uma microcâmera que, sequencialmente, é processada pela unidade CAD, para que a restauração possa ser planejada e executada, auxiliada pelo computador CAM (MORMANN, 2004).

Na Figura 1, pode-se verificar as diferenças estéticas entre os três tipos de prótese dentária: com metal, zircônia ou porcelana pura.

Figura 1 - Tipos de próteses dentárias em porcelana: a) prótese com metal, b) prótese com zircônia e c) prótese em porcelana pura.



(a)

(b)

(c)

Fonte: Leite (2016).

Apesar das muitas opções de próteses restauradoras existentes, ainda há aplicações das parciais fixas (PPFs) com estruturas metálicas e cobertura em porcelana feldspáticas (vide Figura 2), respeitando o conceito odontológico de que, para qualquer tipo de procedimento, deve-se sempre optar pela preservação das estruturas dentais saudáveis (HIGASHI *et al.*, 2007).

Figura 2 - Pilares preparados para receber próteses fixas.



Fonte: Volpato *et al.* (2013).

Volpato *et al.* (2013) citam tanto as vantagens e indicações quanto as desvantagens e contraindicações para a técnica de prótese metalocerâmica. Vide Quadro 1.

Quadro 1 – (des)vantagens e (contra)indicações da técnica de prótese metalocerâmica.

Técnica de prótese metalocerâmica	
Vantagens e indicações	Desvantagens e contraindicações
Preço, quando comparado com outros materiais; boa durabilidade; elevada resistência mecânica; reconstrução funcional de áreas com múltiplos dentes perdidos; reabilitação completa para pacientes edêntulos.	A baixa resolutividade estética é média, com aparecimento de um halo acinzentado na região cervical das coroas; alergias gengivais inflamatórias; contraindicado para o uso combinado com facetas em porcelana e lentes de contato dental; substituição necessária após retração da gengiva.

Fonte: Adaptação de Volpato *et al.* (2013).

As próteses metalocerâmicas destacam-se devido ao baixo coeficiente de falha mecânica, quando submetidas a grandes esforços (SAILER *et al.*, 2015). Por conseguinte, são indicadas e utilizadas mais em dentes posteriores. No entanto, a junção metalocerâmica é

frequentemente causa de defeitos e falhas nesses tipos de prótese, tais como o lascamento ou fratura da cerâmica de cobertura. Nesse sentido, a leucita foi adicionada à fase cerâmica com o intuito de aumentar o coeficiente de expansão térmica e prevenir falhas, na interface, devido a variações térmicas frequentemente encontradas no ambiente bucal. Mesmo assim, o controle da quantidade de leucita cristalina é um fator de difícil controle, o que pode provocar variações consideráveis no coeficiente de expansão térmica da parte cerâmica (KELLY; BENETTI, 2011).

A introdução da técnica de prótese dentária fixa com zircônia, também conhecida como próteses dentárias *metal-free* (sem metal), trouxe novas possibilidades no quesito propriedades mecânicas. Além disso, esse material apresenta melhor compatibilidade estética com o tecido gengival, especialmente em dentes escurecidos após tratamentos endodônticos (VOLPATO *et al.*, 2013).

No que diz respeito às próteses com zircônia, Volpato *et al.* (2013) estabelecem vantagens e indicações como também desvantagens e contraindicações, vide Quadro 2:

Quadro 2 – (des)vantagens e (contra)indicações da técnica de prótese com zircônia.

Técnica de prótese com zircônia	
Vantagens e indicações	Desvantagens e contraindicações
Compatibilidade com tecidos gengivais; reconstrução funcional de áreas com múltiplos dentes perdidos; reabilitação completa em porcelana para pacientes edêntulos.	Baixa resolução estética; impossibilidade de uso combinado com facetas em porcelana e lentes de contato dental; não indicadas para indivíduos com médio a elevado padrão de exigência estética.

Fonte: Adaptação de Volpato *et al.* (2013).

Já as próteses dentárias feitas em porcelana pura são consideradas o que há de melhor em odontologia estética. (GOMES *et al.*, 2008). Dentre elas, destacam-se coroas unitárias, *inlays*, *onlays*, *overlays*, facetas anteriores, facetas oclusais e lentes de contato. Essas cerâmicas reproduzem com extrema exatidão cores, translucidez e fluorescência encontradas nos dentes naturais (VOLPATO *et al.*, 2013).

Em relação às próteses de porcelana pura, Volpato *et al.* (2013) estabelecem, também, vantagens/desvantagens e indicações/contraindicações. Vide Quadro 3, a seguir:

Quadro 3 – (des)vantagens e (contra)indicações da técnica de prótese de porcelana pura.

Técnica de prótese com com porcelana pura	
Vantagens e indicações	Desvantagens e contraindicações
Elevadíssimos padrões de exigência estética; uso combinado com facetas em porcelana e lentes de contato dental.	Menor resistência mecânica quando comparadas com a zircônia, as metal-cerâmica; reconstrução funcional de áreas com múltiplos dentes perdidos; uso sobre pinos metálicos; uso sobre dentes muito escurecidos.

Fonte: Adaptação de Volpato *et al.* (2013).

Para melhor esclarecer, apresenta-se a Tabela 1 que resume os principais tipos de materiais cerâmicos utilizados na odontologia, bem como sua resistência mecânica à flexão e suas principais indicações clínicas.

Tabela 1: Indicações clínicas das principais cerâmicas odontológicas.

Principais cerâmicas	Resistência à flexão (MPa)	Indicações clínicas
Cerâmica feldspática	70 a 110	- Coroas anteriores; - Facetas; - <i>Inlay e Onlay</i>
Leucita	130 a 180	- Coroas anteriores; - Facetas; - <i>Inlay e Onlay</i> - Coroas anteriores e posteriores (até pré-molar);
Dissilicato de lítio	300 a 400	- PPF anterior; - Prótese adesiva anterior; - Laminados cerâmicos (facetado e lentes de contato); - <i>Inlay e Onlay</i> .
Zircônia	900 a 1200	- Coroa anterior e posterior; - PPF anterior; - Prótese adesiva; - <i>Abutment</i> de implante (conectar a coroa ao implante dentário).

Fonte: Adaptação de Amoroso *et al.* (2012).

Mesmo com todos os sistemas inovadores que foram introduzidos no mercado, a fim de proporcionar a confecção de restaurações cerâmicas com propriedades estéticas semelhantes aos dentes naturais, ainda persiste a limitação quanto à resistência mecânica, se comparadas às cerâmicas de dissilicato de lítio para a confecção de peças ultrafinas (facetas e lentes de contato) (GUESS *et al.*, 2013; ROSSATO *et al.*, 2010).

Nas seções seguintes apresentam-se: a classificação das cerâmicas odontológicas; suas propriedades mecânicas e estéticas; e os processos de têmpera térmica e têmpera química.

2.1. CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS

As cerâmicas odontológicas podem ser classificadas de acordo com o método de fabricação, ou seja, seu processamento e sua composição (Figura 3 e Figura 4). No que se refere ao processamento, as cerâmicas tradicionais são aquelas que, geralmente, são utilizadas em *inlays*, *onlays* e facetas. Nesse processo, o pó é misturado com um líquido especial ou água destilada. A pasta resultante é aplicada em camadas com o auxílio de pinceis ou espátula apropriadas; a peça é levada ao forno para sinterização (VOLPATO *et al.*, 2013).

As cerâmicas infiltradas são produzidas por um processo de colagem da barbotina (*slip-casting*), em que um pó cerâmico reforçado por alumina é misturado com água e aplicado sobre um troquel refratário, posteriormente, essa massa é sinterizada em duas etapas. No primeiro estágio da fusão, forma-se uma estrutura opaca e de baixa resistência. No segundo estágio, a estrutura é infiltrada por uma fina camada de vidro fundido de baixa viscosidade que, com o aumento da temperatura, funde-se e penetra na microestrutura cerâmica por capilaridade.

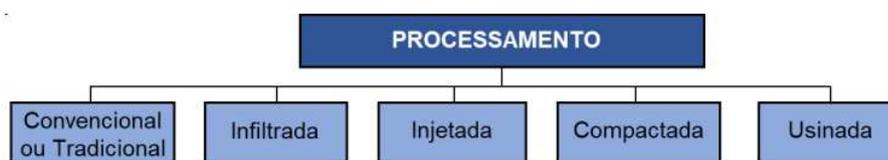
Sobre a estrutura cerâmica são aplicados os reforços de alumina, magnésia ou zircônia, variando a resistência, de acordo com o reforço utilizado (VOLPATO *et al.*, 2013). O sistema cerâmico injetado é baseado no tradicional sistema de fundição, em que vidro é injetado. O procedimento consiste na execução da ceroplastia (cera perdida) com a inclusão dos padrões de cera obtidos em anéis conformadores e revestimento refratário. A cera é eliminada em um forno convencional e o anel conformador é levado ao forno de injeção, no qual as pastilhas cerâmicas são fundidas e injetadas sob calor e pressão hidrostática a vácuo (sistema de prensagem a quente) (VOLPATO *et al.*, 2013).

No sistema compactado, o pó é comprimido em um troquel refratário por um processo de prensagem uniaxial a vácuo. O troquel resultante é posicionado na plataforma do scanner

(unidade CAD). Nesse processo, é possível confeccionar peças (coroas) totalmente cerâmicas com uma infraestrutura de óxido de alumínio pura, cristalina, densamente sinterizada e não porosa (VOLPATO *et al.*, 2013). No sistema CAD/CAM, blocos cerâmicos são usinados com discos e brocas diamantadas. A restauração é esculpida em blocos de cerâmica não porosos (vítreas – silicatos ou óxidos), resultantes de processos industriais de compactação em altas temperaturas e a vácuo.

Na Figura 3, para facilitar a visualização, apresenta-se a classificação das cerâmicas odontológicas de acordo com o processamento.

Figura 3 - Classificação das cerâmicas odontológicas de acordo com o processamento.



Fonte: Volpato *et al.* (2013).

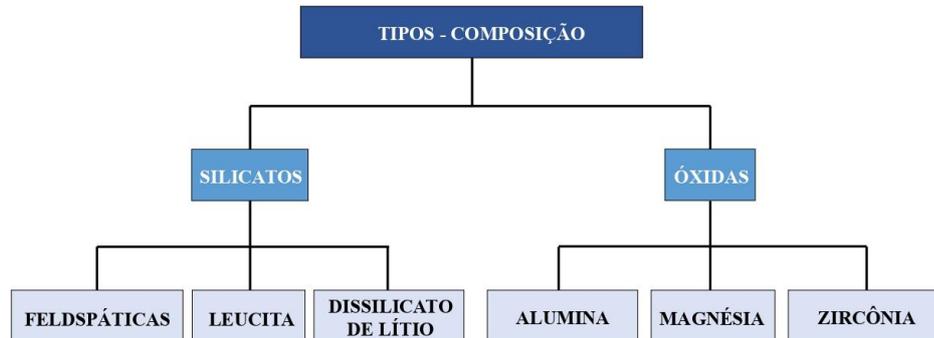
As cerâmicas odontológicas também são classificadas de acordo com sua composição. Elas podem ser compostas por materiais inorgânicos e não metálicos, podendo ser divididas em dois grupos: à base de silicatos e à base de óxidos.

No que se refere às cerâmicas à base de silicatos, elas são cerâmicas odontológicas que apresentam, em sua composição, a sílica (SiO_2), feldspato de potássio e/ou sódio ($\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), com adição de vidro, opacificadores e pigmentos para controlar a fusão, a temperatura de sinterização, o coeficiente de expansão térmica e a solubilidade (HELVEY, 2014).

Quanto às cerâmicas óxidas, elas possuem componentes de mistura à base de óxidos (como alumina, magnésia e zircônia). São materiais policristalinos com pouca ou nenhuma fase vítrea. Devido à sua grande opacidade, as cerâmicas óxidas geralmente são usadas como estruturas (em inglês *copings*) internas em restaurações cerâmicas (FONS-FONT *et al.*, 2006).

Na Figura 4 pode-se visualizar os tipos de composição, acima explicitados.

Figura 4 - Classificação das cerâmicas odontológicas de acordo com a composição – tipo.



Fonte: Volpato *et al.* (2013).

A seguir, detalha-se a classificação das cerâmicas odontológicas: feldspática, silicatos odontológicos e cerâmicas odontológicas óxidas.

2.1.1. Cerâmica odontológica feldspática

As cerâmicas odontológicas feldspáticas, também denominadas porcelanas dentais, são materiais formados basicamente por feldspatos (silicatos de alumínio ricos em potássio e/ou sódio). O feldspato potássico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) decompõe-se com o aumento de temperatura em uma fase vítrea com estrutura amorfa e em numa fase cristalina constituída de leucita. ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

A leucita pode ser produzida pela fusão incongruente do feldspato de potássio ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), quando aquecido a temperaturas entre 1150 e 1530 °C. A fusão incongruente é o processo em que o material se funde, formando uma fase líquida mais um material cristalino diferente, a leucita, cujo ponto de fusão é ~1693 °C (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

A leucita é um alumino silicato de potássio com alto coeficiente de expansão térmica ($20 \cdot 10^{-6}$ a $25 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹). A porcelana odontológica feldspática apresenta a vantagem da compatibilidade do coeficiente de expansão térmica para ser aderida ao metal. O material cerâmico sobre o metal é mantido em estado de compressão, minimizando o processo de falhas por trincas de tração (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

As cerâmicas feldspáticas puras foram usadas, durante muito tempo, por sua qualidade estética. Entretanto, sua baixa resistência limitou seu uso apenas para coroas unitárias

anteriores, em situações de pequeno esforço ou baixa tensão. No sentido de melhorar sua resistência, as cerâmicas feldspáticas foram reforçadas com leucita e, com isso, passaram a ser indicadas para restaurações do tipo facetas laminadas, *inlays* e *onlays*, contudo ainda apresentando uma resistência à flexão de ~180 MPa. A adição de cristais de dissilicato de lítio à formulação das cerâmicas feldspáticas, dispersos em uma matriz vítrea, favoreceu as propriedades mecânicas, mantendo inalteradas as propriedades ópticas. Com isso, surgiu o sistema cerâmico, denominado *IPS Empress II* (Ivoclar – Vivadente). As coroas unitárias e facetas laminadas, além de serem indicadas para *inlays*, *onlays*, também são usadas para próteses fixas de três elementos anteriores até segundo pré-molar (AMOROSO *et al.*, 2012). As cerâmicas odontológicas, à base de dissilicato de lítio, apresentam resistência mecânica à flexão que varia desde 300 até 400 MPa (ARAO; YOSHIDA; SAWASE, 2015).

As cerâmicas feldspáticas apresentam como diferencial a estética e são ácido-sensíveis. Como estética, destacam-se a translucidez e a cor que mais se aproxima dos dentes naturais. As cerâmicas ácido-sensíveis são assim denominadas devido ao seu elevado conteúdo de sílica e, na presença de ácido fluorídrico, degrada-se. Um fator de relevância clínica das cerâmicas odontológicas, para uso como facetas e lentes de contato (cerâmicas ultrafinas), é a sensibilidade da superfície à presença de ácido fluorídrico, para melhorar sua adesividade e fixação ao substrato dental (AMOROSO *et al.*, 2012). O único limitante para o uso da cerâmica feldspática é somente sua baixa resistência mecânica (GÖNÜLDAŞ *et al.*, 2019; KELLY; BENETTI, 2011; SARI *et al.*, 2018).

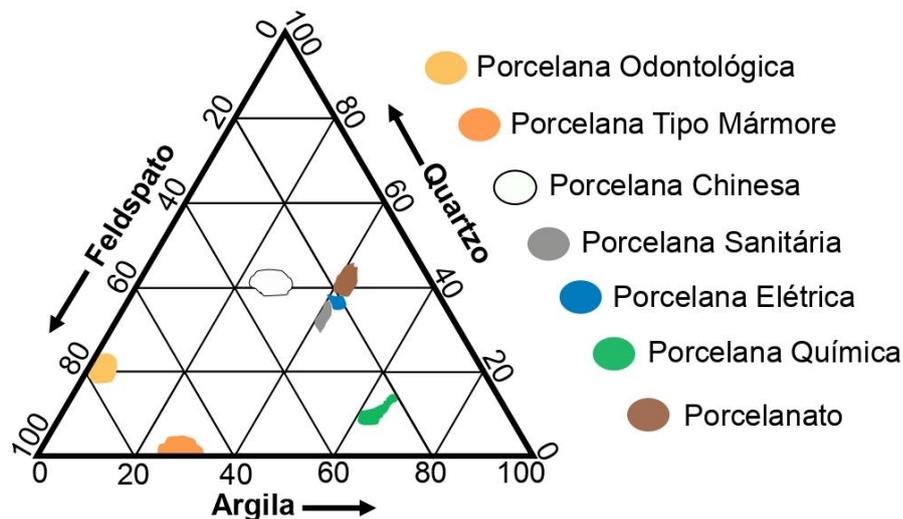
Sob outro aspecto, as cerâmicas à base de alumina foram desenvolvidas para proporcionar maior resistência à fratura, em relação às cerâmicas feldspáticas. Todavia, os cristais de alumina limitam a transmissão da luz e provocam perda na translucidez, acarretando perda na estética e limitando o uso desse tipo de material para a confecção de próteses fixas e parciais para uso na região anterior (frontal). Portanto, o uso desse tipo de material fica limitado a próteses de três elementos para a região posterior e confecção de núcleos cerâmicos que, por sua opacidade, necessitam da cerâmica feldspática para cobertura estética (ANUSAVICE; HOJJATIE, 1991).

A ocorrência de propagação de trincas, em cerâmicas aluminizadas, levou ao desenvolvimento da zircônia estabilizada por ítria (Y-TZP). Esse tipo de cerâmica odontológica demonstra maior versatilidade devido às suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade, aliada à elevada resistência à fratura e baixo módulo de elasticidade. O

óxido de ítrio, adicionado à zircônia, tem por objetivo diminuir a propagação de trincas e controlar o coeficiente de expansão térmica, estabilizando a zircônia na fase tetragonal, em altas temperaturas. Por sua elevada resistência à flexão, esse tipo de material (Y-TZP) pode ser usado para confecção de infraestrutura de reabilitações protéticas de grande extensão (AMOROSO *et al.*, 2012).

A Figura 5 apresenta um diagrama ternário com as composições relativas teóricas da cerâmica odontológica feldspática comparada com outros materiais cerâmicos.

Figura 5 - Diagrama de composições de produtos cerâmicos triaxiais em comparação com a composição da porcelana odontológica.



Fonte: Adaptação de Kelly e Benetti (2011).

Para Kelly *et al.* (2011), a matriz da cerâmica é formada por 75 a 85% de feldspato, responsável pela translucidez da cerâmica, 15% de quartzo, para o reforço da estrutura cristalina e 4% de caulim (argila) para a união plástica da massa. A formulação da porcelana odontológica iniciou no centro do diagrama e evoluiu para composições ricas em feldspato para melhorar a estética.

2.1.2. Silicatos odontológicos

Segundo Fons-Font *et al.* (2006), a característica dos silicatos odontológicos é a presença de quartzo, feldspato e caulim, tendo como componente majoritário o dióxido de silício. São materiais heterogêneos, compostos de cristais circundados por uma fase vítrea. As

cerâmicas feldspáticas subdividem-se ainda em cerâmicas feldspáticas convencionais e de alta resistência. A cerâmica feldspática convencional apresenta um elevado nível estético, no entanto, apresenta baixa resistência à flexão (50 – 70 MPa) (GÖNÜLDAŞ *et al.*, 2019; KELLY; BENETTI, 2011; SAILER *et al.*, 2015; SARI *et al.*, 2018). As cerâmicas feldspáticas de alta resistência subclassificam-se ainda em cerâmica feldspática reforçada com cristais de leucita (~180 MPa) e a cerâmica de dissilicato de lítio (300 – 400 MPa) (HELVEY, 2014; MCLAREN; FIGUEIRA, 2015; MONTAZERIAN; ZANOTTO, 2017; AMOROSO *et al.*, 2012).

Na Figura 6 (a) mostra-se um caso clínico de múltiplos diastemas; na figura 6 (b), uma restauração com facetas de porcelana (*PLV – Porcelain Laminate Veneer*) com uso de cerâmica feldspática convencional.

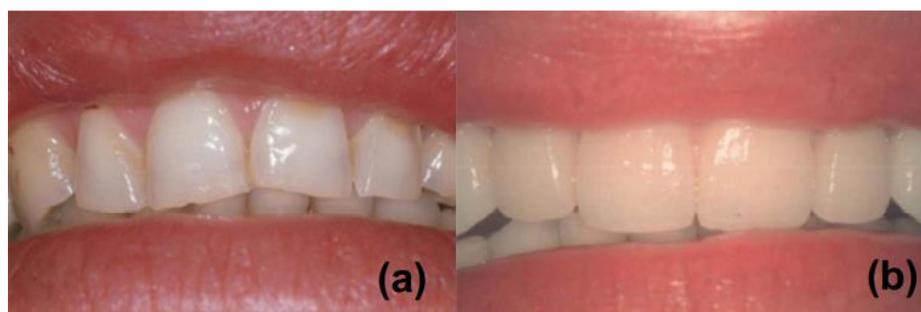
Figura 6 - Caso clínico de múltiplos diastemas (a) e, (b) diastemas restaurados.



Fonte: Fons-Font *et al.* (2006).

Na Figura 7 (a) apresenta-se um caso clínico de desgaste por bruxismo, na Figura 7 (b), uma restauração com facetas de porcelana (*PLV – Porcelain Laminate Veneer*) com uso de cerâmica feldspática de alta resistência.

Figura 7 - Caso clínico com perda do guia anterior por bruxismo (a) e (b) guia anterior restaurado com facetas de porcelana feldspática de alta resistência.



Fonte: Fons-Font *et al.* (2006).

A cerâmica feldspática reforçada com cristais de leucita apresenta um aumento da resistência à fratura sem diminuir, significativamente, a translucidez por meio da disposição dos cristais de leucita na matriz vítrea (FONS-FONT *et al.*, 2006).

Há diferença entre faceta dental e lente de contato dental, a principal está na espessura. Embora as duas sejam feitas de porcelana e usadas para recobrir a frente inteira do dente, a faceta apresenta maior espessura (~0,7 mm) e envolve o preparo do dente (desgaste do dente).

A lente de contato dental é extremamente mais fina (~0,2 mm), em virtude disso, exige pouco ou nenhum preparo do dente (desgaste dental). Para a colocação da lente de contato, às vezes, é necessário o desgaste dental apenas para uniformizar a superfície dos dentes, isto é, deixar todos com a mesma inclinação e espessura (DA CUNHA *et al.*, 2014). A Figura 8 mostra uma faceta e uma lente de contato dental confeccionadas com porcelana odontológica feldspática.

Figura 8 – Imagens da faceta e lente de contato dental.



Fonte: Qual a diferença..., NEOLIFE clínica odontológica ([2021?]).

Nas restaurações com facetas e/ou lentes de contato, a escolha do tipo de cerâmica depende da necessidade de cada paciente e/ou indicação clínica. As facetas e lentes de contato, somente para finalidade estética, são aquelas que não serão expostas ao carregamento funcional, visam apenas resolver problemas relacionados à forma do dente. Nessas situações, é utilizada a cerâmica feldspática convencional, tendo em vista sua excelente característica óptica que proporciona excelentes resultados estéticos. Entretanto, para as facetas estéticas funcionais é recomendado o uso de cerâmicas feldspáticas de alta resistência (cerâmica feldspática reforçada com leucita) que combinam qualidade estética com resistência adequada (FONS-FONT *et al.*, 2006).

2.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTÉTICAS DAS CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS

As porcelanas odontológicas devem apresentar propriedades estéticas, biológicas, químicas e físicas suficientes para suportar o ambiente bucal e os esforços mecânicos a que serão submetidas (AWAD *et al.*, 2015; KANG *et al.*, 2018; WANG; TAKAHASHI; IWASAKI, 2013).

Avanços recentes, na área de ciência e engenharia de materiais, levaram à introdução de diversos sistemas cerâmicos de cobertura total que substituem as estruturas metálicas por bases de alumina, zircônia, leucita e dissilicato de lítio. Esses novos materiais trazem atrativos clínicos, em função da sua estética, biocompatibilidade, propriedades físicas e mecânicas adequadas. O conjunto dessas qualidades permitiu a realização de próteses fixas de até três elementos em cerâmica, sempre recobertas por porcelanas feldspáticas, uma vez que suas excelentes propriedades ópticas conferem a esse material a capacidade de ser o mais estético e que mais se assemelha à estrutura dental (ROSSATO *et al.*, 2010).

As próteses tradicionalmente clássicas, metalocerâmicas ou cerâmicas, são empregadas na reabilitação de pacientes. Essas próteses envolvem preparos dentais, realizados por meio de desgastes estratégicos e, muitas vezes, endodontias intencionais. Para minimizar essa conduta reabilitadora mais invasiva, têm sido indicadas para a reposição dos tecidos dentais desgastados, envolvendo pouco ou quase nenhum preparo dental, as próteses cerâmicas ultrafinas e a manutenção da vitalidade dental, por meio da cimentação adesiva de peças ultrafinas. Para esse fim, é fundamental que o material cerâmico apresente boas propriedades ópticas, mecânicas e uma superfície que favoreça o condicionamento ácido, necessário para uma cimentação adesiva adequada (J. TINSCHERT; ZWEZ; MARX; ANUSAVICE, 2000; SAILER *et al.*, 2015; WHITE; MIKLUS; MCLAREN; LANG, 2005).

Ainda que existam avanços relacionados às técnicas de design dos dentes, atualmente, feitas com auxílio de imagem computadorizada (CAD), da manufatura auxiliada (CAM) e, também, dos agentes de cimentação adesiva usados nas facetas e lentes de contato, ainda há a necessidade de se incrementar a resistência mecânica das facetas de porcelana feldspática ultrafinas, a fim de adquirirem propriedades mecânicas similares aos materiais cerâmicos como o dissilicato de lítio (AMOROSO *et al.*, 2012). Acrescenta-se, ainda, que isso deve ser

desenvolvido sem prejudicar a estética, representando fielmente a dentição natural, propriedade esta que é o diferencial da porcelana feldspática (ROSSATO *et al.*, 2010).

Nesta pesquisa é tratado o desenvolvimento da resistência mecânica das facetas pelo processo de têmpera química.

2.3. PROCESSOS DE TÊMPERA TÉRMICA E TÊMPERA QUÍMICA

Na busca por melhoria da resistência mecânica de materiais cerâmicos, diferentes métodos têm sido descritos na literatura. Um método prático para aumentar a resistência à tração da cerâmica é criar uma camada compressiva na superfície (DUNN; LEVY; REISBICK, 1977). Essa camada compressiva pode ser conseguida por métodos físicos e/ou químicos. Dentre esses métodos, destacam-se adição de fibras, adição de partículas de zircônia tetragonal, infiltração, têmpera térmica ou têmpera química (ANUSAVICE; HOJJATIE, 1991; YOSHIMURA; CESAR, 2015).

Nas seções abaixo, discorre-se sobre os princípios da têmpera térmica em materiais cerâmicos; princípios da têmpera química em materiais cerâmicos; e têmpera térmica *versus* têmpera química.

2.3.1. Princípios da têmpera térmica em materiais cerâmicos

O processo de têmpera térmica, metodologia amplamente difundida na produção de materiais vítreos (MCMASTER, 2008), tem o objetivo de aumentar a resistência mecânica por meio da geração de tensões de compressão na superfície (MCMASTER, 2008; SVENSON *et al.*, 2016). Esse processo envolve um resfriamento rápido, desde temperaturas acima da transição vítrea até a temperatura ambiente. Durante o estágio inicial da têmpera térmica, a superfície do material resfria mais rapidamente que seu interior e, em poucos segundos, a diferença de temperatura entre o centro e a superfície atinge um máximo. Então, o interior resfria mais lentamente que a superfície, até o equilíbrio térmico ser estabelecido e atingir a temperatura ambiente (KARLSSON; JONSON; STÅLHANDSKE, 2010). Portanto, inicialmente a retração térmica promovida na superfície do material é maior que a do centro.

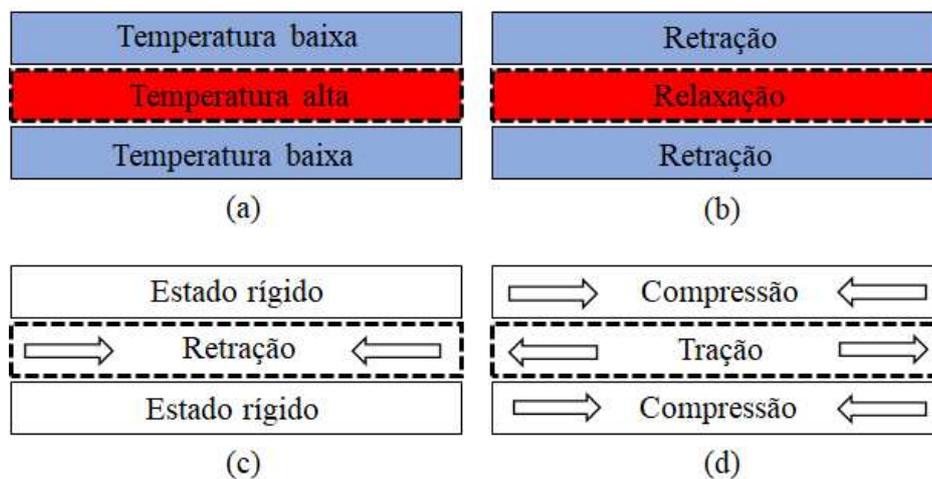
Em outros termos, na têmpera térmica o resfriamento rápido e contínuo provoca uma diferença na velocidade de resfriamento entre a superfície e o interior da peça, produzindo um efeito parabólico do perfil de tensão, pela rápida contração da superfície, enquanto o centro do

material ainda permanece em um estado viscoelástico (KARLSSON; JONSON; STÅLHANDSKE, 2010).

Essa diferença de retração tende a provocar tensões de tração na superfície e compressivas no centro. Todavia, materiais com alto percentual de fase vítrea não apresentam um comportamento elástico em altas temperaturas. Por conseguinte, as tensões são relaxadas enquanto a temperatura do material estiver acima da sua temperatura de transição vítrea e, quanto maior a temperatura, maior a velocidade de relaxação.

Reafirma-se, então, que grande parte das tensões induzidas em altas temperaturas são relaxadas, ao passo que a maioria das tensões induzidas, durante o resfriamento, em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea, permanece no material quando está à temperatura ambiente (NARAYANASWAMY; GARDON, 1969). A figura 9 mostra a sequência de geração das tensões residuais¹ em uma seção transversal de um vidro homogêneo (DAL BÓ, 2012).

Figura 9 - Mecanismo de geração de tensões residuais, (a) resfriamento inicial da superfície, (b) retração na superfície e relaxação no centro, (c) estado rígido na superfície e retração no centro e (d) estado de tensões residuais.



Fonte: Dal Bó, (2012, p. 16)

¹ Na próxima seção, 2.3.3, discorre-se sobre tensões residuais.

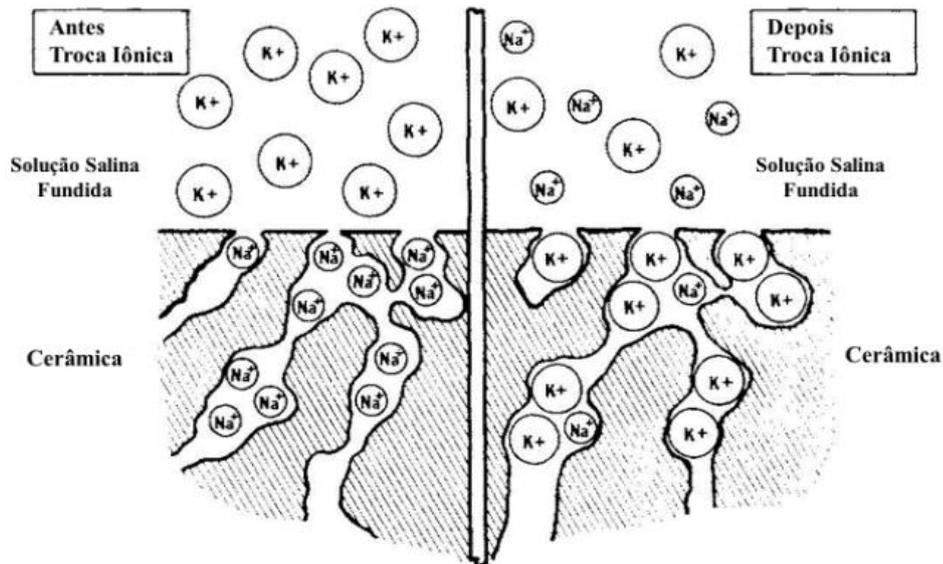
2.3.2. Princípios da têmpera química em materiais cerâmicos

Como já mencionado no primeiro capítulo, a têmpera química é um processo de intercâmbio catiônico no qual íons monovalentes de pequeno raio, inicialmente existentes no material, são substituídos por íons monovalentes de maior raio. Em virtude dessa substituição, ocorre um estado de tensão residual de compressão na superfície desse material. Por conseguinte, isso pode mudar consideravelmente as propriedades mecânicas do material cerâmico como a resistência à flexão, tenacidade à fratura e a dureza do material (KARLSSON, 2012; SVENSON *et al.*, 2016; VARSHNEYA, 2010).

Nesse tratamento, os íons alcalinos presentes no material são removidos e substituídos por outros íons maiores, provenientes de uma fonte externa (geralmente um sal fundido), a partir de uma temperatura suficientemente alta para promover um alto coeficiente de interdifusão iônica. O par de íons alcalinos mais aplicado para aumentar a resistência mecânica é o Na^+/K^+ , mas outros pares são também utilizados como Li^+/Na^+ e K^+/Rb^+ , dependendo da composição inicial do material (YOSHIMURA; CESAR, 2015).

Segundo Yoshimura e Cesar (2015), uma prática usual é fazer um tratamento de troca iônica com sal fundido de KNO_3 , em uma temperatura entre o ponto de fusão do sal e a temperatura de transição vítrea (T_g) do material (porcelana odontológica feldspática). Nessa faixa de temperatura, o material se apresenta em estado rígido. Essa temperatura é bastante alta para promover a difusão iônica, porém apenas íons alcalinos apresentam coeficiente de difusão suficientemente alto para se difundir até distâncias mínimas necessárias para que seja desenvolvido um estado de compressão na camada da superfície incrementando, assim, a resistência à flexão do material (DUNN; LEVY; REISBICK, 1977). Na Figura 10 pode-se observar essa troca iônica.

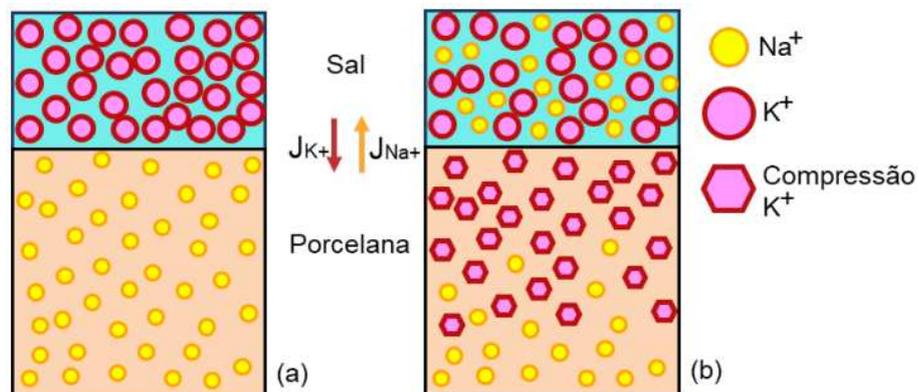
Figura 10 - Troca iônica entre Na^+ e K^+ em uma porcelana.



Fonte: Dunn, Levy e Reisbick (1977).

Durante o processo de difusão, o íon Na^+ sai do interior da microestrutura da cerâmica e migra para o sal e, simultaneamente, o íon K^+ migra do sal para dentro da microestrutura da cerâmica, com igual e acoplado fluxo iônico contra difusivo ($J_{\text{Na}^+} = J_{\text{K}^+}$), para manter a eletroneutralidade (YOSHIMURA; CESAR, 2015), conforme Figura 11.

Figura 11 - Fluxo iônico esquemático do processo de troca iônica: (a) antes e (b) após o processo de troca iônica em porcelana odontológica feldspática.



Fonte: Adaptação de Yoshimura e Cesar (2015).

Importa trazer o conceito de tensões residuais que são aquelas que permanecem no material mesmo após cessadas as forças externas, anteriormente aplicadas. Elas, ainda, podem ser classificadas em três tipos, quais sejam: tensões residuais macroscópicas, tensões residuais microscópicas e tensões residuais microlocalizadas.

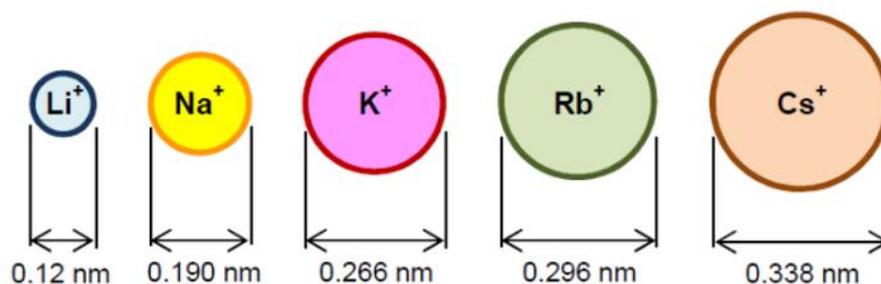
a) As tensões residuais macroscópicas estendem-se ao longo do material por vários grãos ou por grande parte da espessura, podendo ser provenientes de condições mecânicas, térmicas ou químicas (ALMEN; BLACK, 1963).

b) Já as tensões microestruturais são aquelas presentes em um grão ou em parte dele, equilibradas em alguns grãos vizinhos e originadas de deformações microscópicas. Por último, as tensões residuais microlocalizadas que se estendem por pequenas distâncias interatômicas dentro de uma pequena porção de um grão e têm sua origem em defeitos cristalinos de discordâncias (ALMEN; BLACK, 1963).

c) As tensões residuais, na superfície do material, podem ser de compressão, representadas por valores negativos, e de tração, representadas por valores positivos. As tensões de tração, na superfície, reduzem a resistência à flexão do material, já as tensões residuais de compressão, na superfície, aumentam a resistência mecânica à flexão.

A Figura 12 mostra o tamanho de diferentes íons alcalinos, usualmente empregados na têmpera química.

Figura 12 - Relação de tamanho dos raios dos íons dos metais alcalinos.



Fonte: Kistler (1962), Yoshimura e Cesar, (2015).

Durante o processo de troca iônica são formados gradientes de concentração na região próxima da superfície do vidro, que podem ser descritos pela segunda lei de Fick em estado não estacionário (YOSHIMURA; CESAR, 2015). Vide:

$$C_x = (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} \right) \right] + C_0 \quad (1)$$

onde C_x é a concentração de íon na profundidade “x” (da superfície), após a troca iônica; t é o tempo da troca iônica; C_o é a concentração inicial de íon no material; $\text{erf}(z)$ é a função do erro Gaussiano; e D^* é o coeficiente de interdifusão dado por:

$$D^* = \frac{D_{Na}D_K}{D_{Na}N_{Na} + D_KN_K} \quad (2)$$

onde N_i é a fração da concentração de íon alcalino; “i” e “ D_i ” é o coeficiente de autodifusão da composição da mistura alcalina do material, que aumenta exponencialmente com a temperatura segundo a equação:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \quad (3)$$

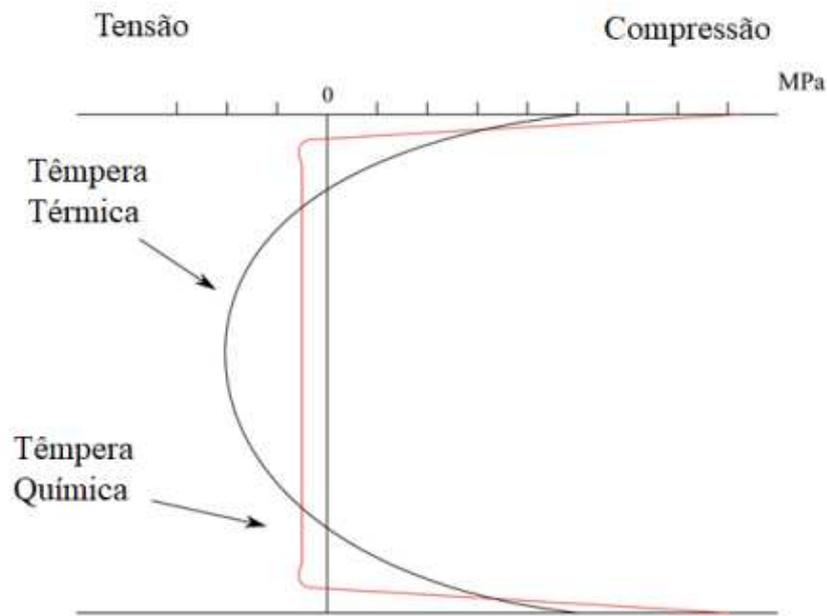
onde D_o é o fator pré-exponencial, Q_d é a energia de ativação para a difusão, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura (YOSHIMURA; CESAR, 2015).

2.3.3. Têmpera térmica *versus* têmpera química

O processo de têmpera cria um perfil de tensões residuais de compressão, na superfície do material. Na têmpera térmica, o resfriamento rápido e contínuo provoca uma diferença na velocidade de resfriamento entre a superfície e o interior da peça, produzindo um efeito parabólico do perfil de tensão, pela rápida contração da superfície, enquanto o centro do material ainda permanece em um estado viscoelástico (KARLSSON; JONSON; STÅLHANDSKE, 2010).

Para o tratamento por têmpera química, é sugerido que toda a superfície que se deseja tratar deva estar em contato com o sal e que a sua composição química e microestrutura sejam homogêneas, assim a interdifusão ocorrerá homogeneamente em toda a sua superfície. A interdifusão ocorre em camadas muito finas da espessura do material e o perfil de tensões gerado leva a uma forte compressão na superfície, enquanto o interior da peça fica submetido a um leve estado de tração (KARLSSON, 2012; KARLSSON; JONSON; STÅLHANDSKE, 2010). A Figura 13 ilustra a diferença do perfil de tensão gerado entre os dois processos de têmpera.

Figura 13 - Perfil de tensão residual em um material temperado térmica e quimicamente.



Fonte: Adaptação de Karlsson (2012).

2.4. DIFUSÃO: TRANSPORTE DE MASSA

A difusão é o fenômeno de transporte de massa através do movimento dos átomos. Este fenômeno ocorre em um sistema quando nele existe uma diferença de potencial termodinâmico, que pode ser uma diferença de concentração química quando o sistema está em equilíbrio térmico (SHEWMON, 2016).

2.4.1. Mecanismos de difusão

Os átomos nos materiais sólidos estão em movimento constante e mudando suas posições no retículo cristalino. Para que esse movimento e troca de posição ocorra é necessário que exista um sítio adjacente vazio e o átomo possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que mantem esse átomo unido aos seus vizinhos e então causar distorção na rede cristalina durante o deslocamento. O aumento da temperatura fornece energia vibracional e uma pequena fração do número total de átomos se movimentará por difusão por conta das magnitudes das suas energias vibracionais. O aumento da temperatura aumenta também essa fração de átomos que se movimenta por difusão. A difusão intersticial envolve a migração de átomos de uma posição intersticial para outra posição vizinha e o

mecanismo que envolve o deslocamento de um átomo de uma posição normal da rede cristalina para um sítio vago no retículo é conhecido como difusão por lacuna. O processo no qual os átomos de um sal fundido se difundem para o interior de um outro material sólido é chamado de interdifusão ou difusão de impurezas (SHEWMON, 2016).

2.4.2. Coeficiente de difusão

A constante de proporcionalidade ou coeficiente de difusão (D) indica a taxa de dissolução do soluto pelo solvente. Um dos fatores que influenciam na magnitude do coeficiente de difusão é o tamanho dos átomos. Átomos de tamanhos próximos a difusão é elevada, quando o mecanismo é substitucional e quando os átomos apresentam tamanhos muito diferentes o mecanismo apropriado é o intersticial. Outro fator importante é a temperatura, quanto mais elevada a temperatura maior será a energia dos átomos e consequentemente maior o coeficiente de difusão. O tipo de estrutura cristalina do solvente também interfere na difusão, estruturas cristalinas compactas dificultam a difusão assim como o tipo e a quantidade de imperfeições presentes na rede cristalina. Portanto os defeitos microestruturais, as discordâncias e os vazios aumentam a intensidade da difusão (SHEWMON, 2016). Na prática o coeficiente de difusão efetivo representa a eficiência da reação de troca iônica, isto é, a taxa de troca iônica. Os coeficientes de difusão efetivos são calculados a partir da concentração versus os dados de perfil de profundidade de penetração do íon trocado (KARLSSON *et al.*, 2017).

Assim sendo, o presente trabalho estuda a modificação química, na superfície de porcelanas odontológicas feldspáticas, submetendo-as posteriormente ao processo de têmpera química, visando incrementar as propriedades mecânicas desses materiais. Estuda-se, também, a influência do processo de têmpera química sobre as propriedades ópticas do material odontológico mediante análise colorimétrica. Expõe-se, em seguida, o processo de difusão dos íons envolvidos, no processo de têmpera química, em porcelana odontológica feldspática.

O capítulo seguinte trata dos materiais e procedimentos gerais, para o estudo da influência da têmpera química, nas propriedades colorimétricas de porcelanas feldspáticas para fins odontológicos.

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS

Levando em consideração que a porcelana odontológica feldspática, em se tratando de estética, é considerada a melhor e que o processo de têmpera química pode incrementar as propriedades mecânicas desse material, esse capítulo tem o objetivo de estudar a influência da têmpera química nas propriedades colorimétricas de porcelanas feldspáticas para fins odontológicos.

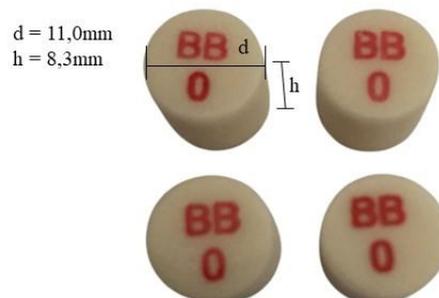
Dessa forma, é estudado o comportamento óptico de amostras de uma porcelana odontológica feldspática, antes e após o processo de têmpera química. A estabilidade de cor, luminosidade, croma, matiz e o parâmetro de translucidez foram investigados.

Nesse sentido, apresentam-se a confecção dos corpos de prova; modificação química da superfície: processo de pré-têmpera; têmpera química; colorimetria; caracterização química e mecânica.

3.1. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A matéria-prima selecionada para este trabalho foi a porcelana odontológica feldspática (*Vision Low BB0* de baixa fusão 950 °C, fabricado por Wohlwend AG – Principado de Liechtenstein, fornecido pela Bradent Imports), comercializada como uma pastilha de porcelana feldspática reforçada com leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), apresentado na figura 14. Elas estão dentro do rol de materiais utilizados pelos protéticos, para a confecção de facetas e lentes de contato odontológicas.

Figura 14 - Pastilhas *Vision Low BB0* com opacidade de 40-50% com alta translucidez.



Fonte: Autor, 2021.

Na figura 15, apresenta-se um fluxograma com a sequência das operações de confecção das amostras usadas nos ensaios.

Figura 15 - Fluxograma do processo de preparação dos corpos de prova.



Fonte: Autor, 2022.

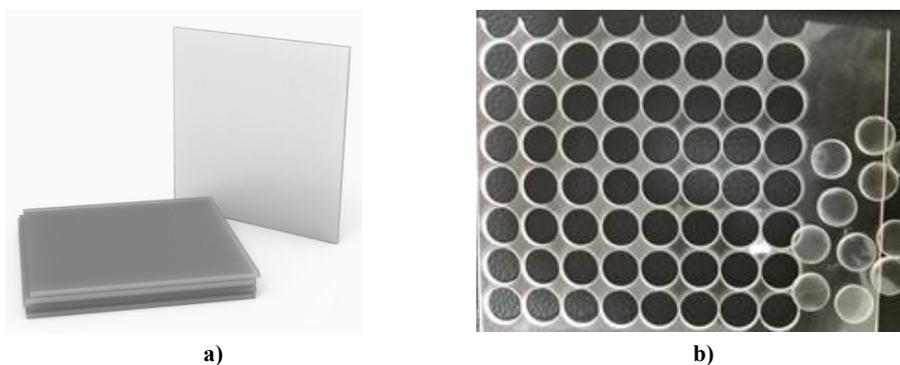
A norma ABNT NBR/ISO 6872 estipula que, para a medição da resistência à flexão biaxial, os corpos de prova de materiais odontológicos devem apresentar 14 ± 2 mm de diâmetro com uma espessura de $1,2 \pm 0,2$ mm (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016). Para a confecção dos corpos de prova com essas dimensões, foi usada a técnica tradicional da cera perdida, representando o mesmo procedimento utilizado atualmente por protéticos para a elaboração de próteses odontológicas. Os passos do procedimento estão descritos na Figura 15.

Nas seções seguintes descrevem-se: a preparação dos modelos de corpo de prova; a fixação dos modelos na base do anel de fundição; a preparação da suspensão; a colocação da base com os modelos no anel de fundição; o preenchimento do anel de fundição; a retirada do refratário do anel de fundição; a preparação da superfície do refratário; a queima e eliminação dos modelos; a fusão e prensagem da cerâmica; o processo de desinclusão; a extração do corpo de prova do refratário; e a limpeza dos corpos de prova de cerâmica.

3.1.1. Preparação dos modelos de corpo de prova

Para a confecção dos modelos foram usadas placas em copolímero etileno acetato de vinila (AF do Brasil), mostradas na Figura 16, com espessura de 1,5 mm. Os modelos foram confeccionados com auxílio de uma máquina de corte a laser, em uma indústria de perfil de alumínio, no diâmetro de 14 ± 2 mm, conforme apresenta-se na Figura 16.

Figura 16 - Placas em copolímero etileno acetato de vinila (a) e (b) placa cortada a laser e confecção dos modelos.



Fonte: (a) AF do Brasil, 2021; (b) Autor, 2021.

3.1.2. Fixação dos modelos na base do anel de fundição

Os modelos de copolímero foram fixados sobre a base de um suporte de silicone, Figura 17 (a), com uso de canais de alimentação *sprues* (confeccionados com fios de cera) de 2 a 2,5 mm de espessura e com comprimento de 4 a 7 mm (Ceraflex, Pradópolis/SP), Figura 17 (b). Os modelos de copolímero e os *sprues* foram fixados no suporte com cera fundida de forma inclinada, permitindo a confecção de um número maior de amostras.

Figura 17 - (a) Suporte de fixação dos modelos de copolímero e (b) anel de alimentação *sprues*.



a)



b)

Fonte: Autor, 2021.

3.1.3. Preparação da suspensão

No recipiente do misturador elétrico (Renfert), previamente umedecido, foram colocados 17,5 mL de líquido Begosol HE (produto comercial), 5,0 mL de água destilada e 90 g do pó Bellavest (produto comercial). Quantidade suficiente para o preenchimento do anel de fundição de 100 mL. O material em suspensão (pasta) foi misturado manualmente, com uso de espátula, durante 1 min e 40 s e levado ao misturador elétrico (modelo: *espatulador twister*

à vácuo Renfert), sob vácuo com pressão de -12,9 psi e velocidade de 300 rpm por 40 s como mostra a Figura 18.

Figura 18 - Misturador elétrico a vácuo Renfert.



Fonte: Autor, 2021.

3.1.4. Colocação da base com os modelos no anel de fundição

Com os modelos fixados na base do anel de fundição foram pulverizados de 1 a 2 mL de umectante (composto por álcool etílico 96%, álcool isopropílico, tensoativo, água, corante e thinner - fornecedor: Kota Indústria e Comércio LTDA, São Paulo/SP), para evitar a formação de bolhas de ar na interface entre os discos de copolímero e a parede do refratário (Figura 19).

Figura 19 - Pulverização do umectante sobre os discos de copolímero.



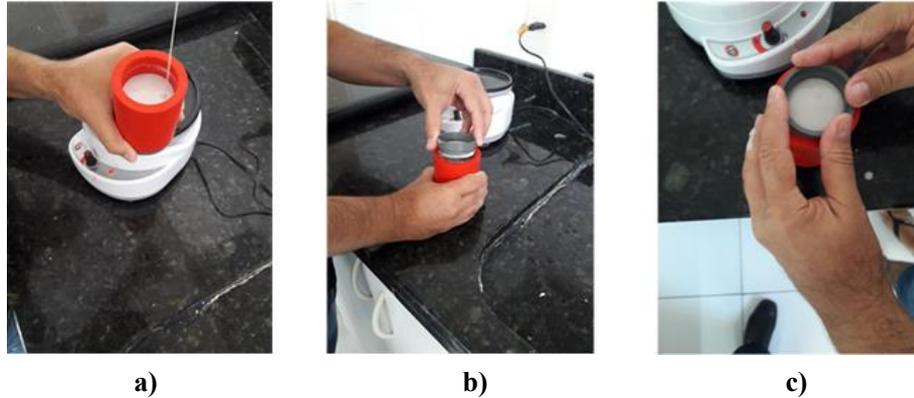
Fonte: Autor, 2021.

3.1.5. Preenchimento do anel de fundição

Apoiou-se o anel de fundição sobre o vibrador elétrico a 40 Hz (Marca: Vibramax VH *Essence Dental*), em seguida, preenchendo-o com o revestimento líquido (suspensão) até cobrir totalmente os modelos de copolímero. O revestimento líquido foi vertido dentro do anel de fundição, mantendo uma distância de 3 a 5 mm entre a cuba (recipiente do misturador Renfert) e o topo do anel de fundição. Vide Figura 20 (a).

Deixou-se essa distância com o objetivo de eliminar o ar aprisionado no líquido refratário. Após preenchido o anel de injeção, interrompeu-se a vibração. Uma tampa foi ajustada na parte superior até que ocorresse o transbordamento do líquido pelo orifício superior da mesma, Figura 20 (b) e (c).

Figura 20 - (a) Preenchimento do anel de fundição com o líquido refratário, (b) Colocação da tampa no anel de fundição e (c) pressão sobre a tampa no anel de fundição até vazamento do líquido pelo orifício.



Fonte: Autor, 2021.

Após a colocação da tampa no anel de injeção e deixado em repouso por 50 a 60 min para tomar presa (ficar rígido).

3.1.6. Retirada do refratário do anel de fundição

O refratário foi retirado do anel de fundição após removidas as tampas superior e inferior. A Figura 21 mostra como o refratário é extraído do anel de fundição de forma manual.

Figura 21 - Extração do refratário do anel de fundição.



Fonte: Autor, 2021.

3.1.7. Preparação da superfície do refratário

As imperfeições na superfície foram corrigidas. Para isso, retirou-se o excesso de revestimento com auxílio de uma espátula metálica com corte (Figura 22). Objetivou-se com esse procedimento tornar a base plana e evitar possíveis rachaduras no refratário, durante a prensagem.

Figura 22 - Preparação da superfície, correção de imperfeições.

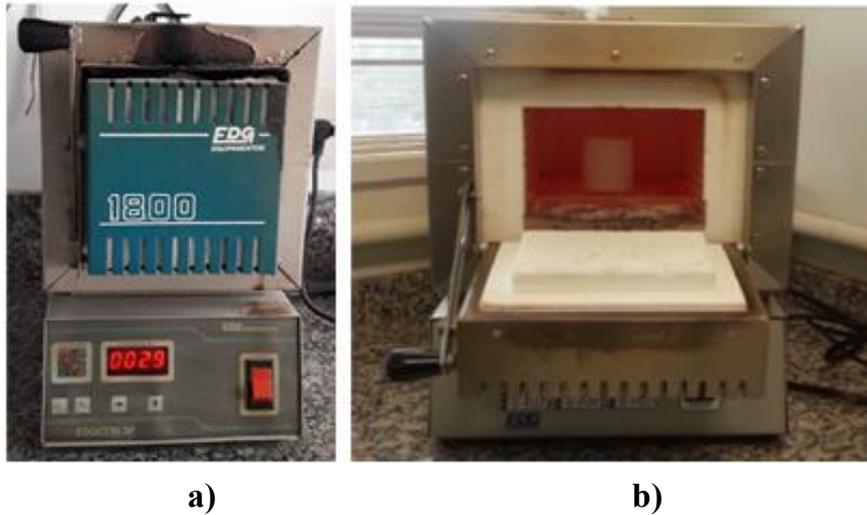


Fonte: Autor, 2021.

3.1.8. Queima e eliminação dos modelos

Após 25 a 30 min da retirada do refratário do anel de fundição, ele foi colocado dentro do forno (forno mufla, modelo EDG 1800), Figura 23 (a) e (b), seguindo uma curva de aquecimento que iniciou na temperatura ambiente até 500 °C, em uma taxa de aquecimento de 60 °C/min. Essa temperatura foi mantida por 15 min. Posteriormente, seguiu-se o aquecimento com 60 °C/min até 950 °C, permanecendo nessa temperatura por 20 min (ciclo térmico determinado pelo fabricante). No mesmo forno e nas mesmas condições, foi colocado o êmbolo a ser usado na prensagem.

Figura 23 - (a) Forno para pré-aquecimento (forno mufla EDG 1800), (b) Forno aberto para remoção do bloco de revestimento.



Fonte: Autor, 2021.

3.1.9. Fusão e prensagem da cerâmica

O refratário foi retirado do forno à 950 °C com auxílio de uma pinça e apoiado sobre a base do suporte do forno de fusão (*Full-ceram press*, Talmax). Vide Figura 24 (a).

As pastilhas de cerâmica foram colocadas na cavidade do refratário e posicionado o êmbolo de zircônia pré-aquecido (mesma temperatura do refratário) sobre as pastilhas de cerâmica (Figura 25). A base foi levantada para o interior do forno sob vácuo de 29 Pa.

A fusão foi realizada, usando uma curva desde 700 até 950 °C, usando uma taxa de aquecimento de 60 °C/min, permanecendo na temperatura máxima por 20 min (ciclo térmico determinado pelo fabricante).

Logo após, ocorreu a prensagem a 4,5 bar (pistão de 15 mm de diâmetro sobre o êmbolo com diâmetro de 13 mm de diâmetro) que corresponde a uma pressão específica de 5,9 bar, conforme dados termomecânicos apresentados na Tabela 2.

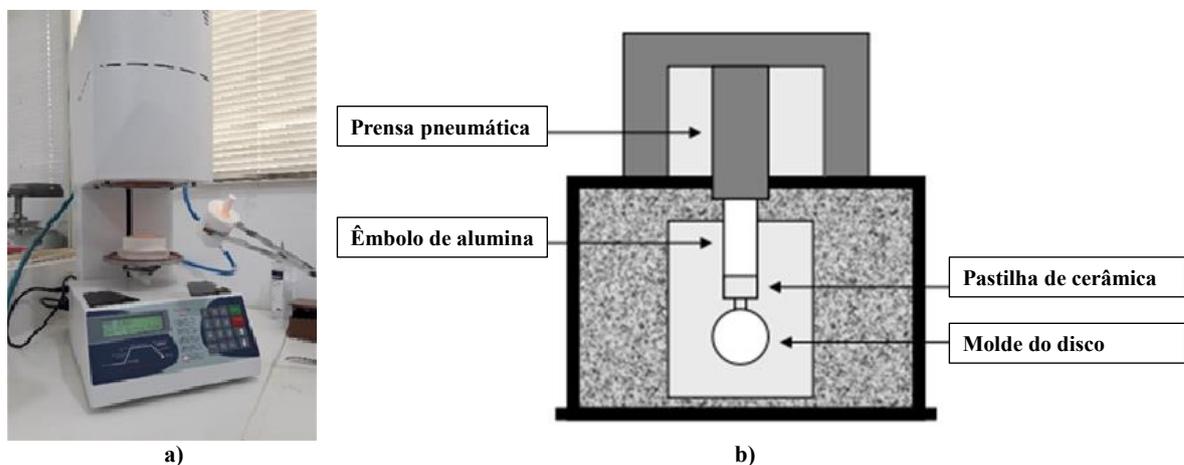
Tabela 2 - Dados termomecânicos da injeção e prensagem a quente.

Variável	Valor
Temperatura inicial	700 °C
Taxa de aquecimento	60 °C/min
Temperatura final	950 °C
Tempo de injeção	20 min
Pressão de injeção	4,5 bar (específica de 5,9 bar)
Temperatura de início do vácuo	500 °C
Temperatura de fim de vácuo	950 °C

Fonte: Autor, 2021.

O resfriamento seguiu a uma taxa de 60 °C/min até 250 °C e deixado até atingir a temperatura ambiente, conforme mostra a Figura 24. Depois do ciclo completo de fusão, injeção e prensagem, os corpos de prova da cerâmica ganham o formato dos espaços deixados pelos modelos de copolímero, que foram eliminados pela queima no primeiro forno. Completado o ciclo, o refratário é retirado do forno para resfriar (Figura 25).

Figura 24 - (a) Refratário com a cerâmica e êmbolo sendo levado para apoiar na base do forno para fusão e prensagem e (b) Representação esquemática da técnica de prensagem a quente.



Fonte: (a) Autor, 2021; (b) Gorman, Mcdevitt e Hill, 2000.

Figura 25 - Refratário sendo retirado do forno, após fusão, prensagem e resfriamento até 250 °C, para resfriamento final à temperatura ambiente.



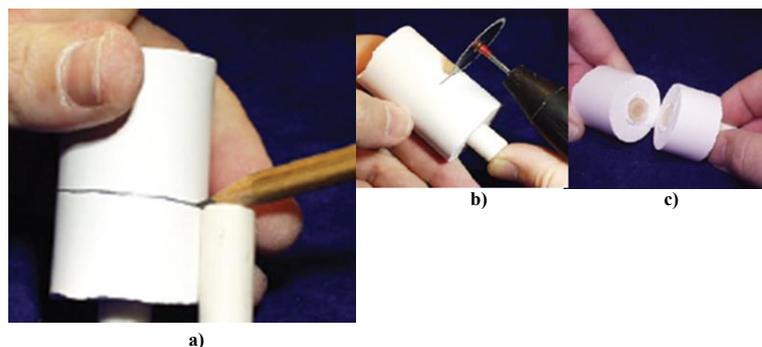
Fonte: Autor, 2021.

3.1.10. Processo de desinclusão

Após o refratário atingir a temperatura ambiente, iniciou-se o processo de desinclusão. Marca-se uma linha em toda a circunferência do refratário com auxílio de outro êmbolo e um lápis (Figura 26).

Com uma fresa (micromotor, Talmax) e um disco de carbeto de silício (carborundum, Talmax) 22×0,12 mm, usando uma velocidade de 10000 rpm, realiza-se o corte em volta do refratário, para extração do corpo de prova de cerâmica. Vide Figura 26 (a), (b) e (c).

Figura 26 - (a) Marcação com lápis do local do corte, (b) Corte do refratário com fresa e disco de carbeto de silício e (c) refratário cortado com o corpo de prova de cerâmica aparente.

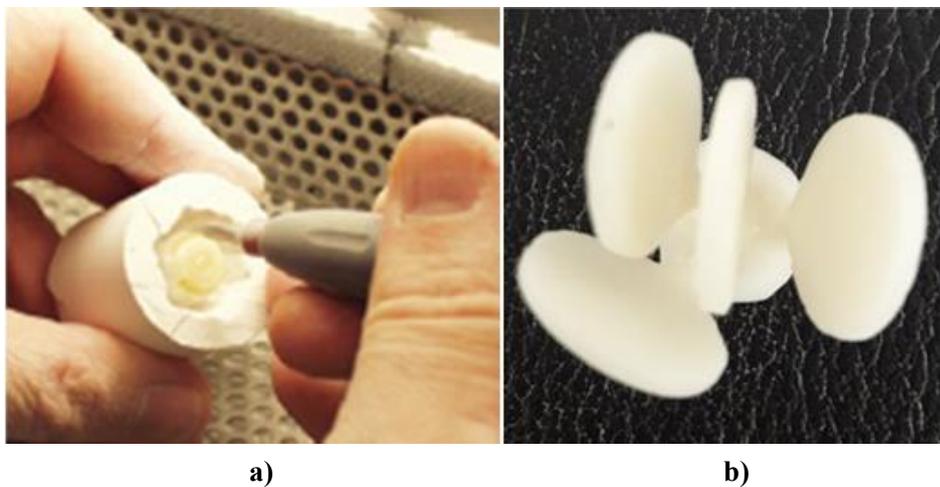


Fonte: Autor, 2021.

3.1.11. Extração do corpo de prova do refratário

Concluído o processo de corte, inicia-se a remoção do corpo de prova do refratário. Para isso, foi utilizada uma fresa (micromotor, Talmax) e ponteira pera de tungstênio, fazendo o desgaste de todo o refratário, até chegar à superfície da cerâmica e extração dos corpos de prova. Vide Figura 27 (a) e (b).

Figura 27 - (a) Desgaste do refratário e (b) corpos de prova (discos de cerâmica) após extração.



Fonte: Autor, 2021.

3.1.12. Limpeza dos corpos de prova de cerâmica

Posteriormente à remoção do corpo de prova de cerâmica do refratário, os modelos foram separados com auxílio de uma fresa (micromotor, Talmax) e um minidisco diamantado. Cada modelo de cerâmica (amostra), após separação, passou por um processo de limpeza com jato de alumina (grãos de 50 μm – 270 mesh), com pressão do jato de 3,5 bar (mono-jato, Renfert). Em seguida, as amostras foram colocadas dentro de um limpador ultrassônico (HL-800, 35 W) com água destilada, numa frequência de 40 Hz para limpeza final.

3.2. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE: PROCESSO DE PRÉ-TÊMPERA

Para a modificação química de superfície, foram utilizados os processos de pré-têmpera, enriquecidos com nitrato de lítio e com nitrato de potássio, para posterior tratamento de têmpera química. Seguem, nas seções seguintes.

3.2.1. Pré-têmpera com nitrato de lítio

Para promover o enriquecimento superficial das amostras com íons de baixo raio, foi utilizado nitrato de lítio (LiNO_3 >95%, Dinâmica Química Contemporânea). A fusão do LiNO_3 foi realizada em forno mufla Jung (Modelo LF2313) a uma taxa de 10 °C/min até 400 °C. Foram confeccionadas 20 amostras. Todas as 20 amostras foram previamente mantidas na temperatura do tratamento químico por 10 min, antes de serem submersas no banho fundido a fim de evitar sua fratura por choque térmico.

Com o auxílio de um suporte metálico, as amostras foram submersas e mantidas no banho de sal fundido durante 4 h. Após o tratamento químico de pré-têmpera, as amostras foram removidas do forno mufla, limpas em água corrente, para remover o excesso de sal e secas em estufa por 24 h, para retirar a umidade superficial. Posteriormente, 10 amostras foram encaminhadas para o teste de resistência mecânica à flexão biaxial, conforme Norma ABNT NBR/ISO 6872 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016), e as outras 10 amostras, separadas para o tratamento químico (têmpera) com nitrato de potássio.

Convém reafirmar que foram produzidas essas amostras para que fossem enriquecidas com Li^+ em sua superfície, primeiramente, para posterior troca catiônica com os íons K^+ , presentes no banho de KNO_3 fundido

3.2.2. Pré-têmpera com nitrato de potássio

Utilizou-se o nitrato de potássio (KNO_3 >99% PA, Química Moderna), a fim de se obter o enriquecimento superficial com íons potássio. A fusão do KNO_3 foi realizada em forno mufla Jung (Modelo LF2313) a uma velocidade de 10 °C/min até 480 °C. Foram confeccionadas 20 amostras. Essas amostras foram previamente mantidas na temperatura do tratamento químico por 10 min, antes de serem submersas no banho fundido, para evitar a ocorrência de fraturas por choque térmico.

Utilizou-se, também, um suporte metálico para o banho de sal fundido a que foram submetidas as amostras ficando submersas durante 5 h. Depois do tratamento químico de pré-têmpera, as amostras foram removidas do forno mufla. Foi necessária a limpeza delas em água corrente para a remoção do excesso de sal e secas em estufa por 24 h, para retirar a umidade superficial.

Posteriormente, 10 amostras foram encaminhadas para o teste de resistência mecânica à flexão biaxial, em consonância com a Norma ABNT NBR/ISO 6872 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016), e as outras 10 amostras separadas destinaram-se ao tratamento químico de têmpera com nitrato de rubídio.

Posto isso, as amostras passaram por esse processo para serem enriquecidas com K^+ , em sua superfície, antes da troca catiônica com os íons Rb^+ , presentes no banho fundido de $RbNO_3$.

3.3. TÊMPERA QUÍMICA

Explicitadas as modificações químicas de superfície, nas seções seguintes são descritos os tratamentos de têmpera química.

3.3.1. Têmpera com nitrato de potássio

Para o tratamento de têmpera química foi utilizado nitrato de potássio ($KNO_3 > 99\%$ PA, Química Moderna). O aquecimento e a fusão do KNO_3 foram realizados em forno mufla Jung (Modelo LF2313) a uma velocidade de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $480\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram previamente mantidas na temperatura do tratamento químico por 10 min antes de serem submersas no banho fundido, para que se evitasse sua fratura por choque térmico.

Utilizou-se um suporte metálico para que as amostras ficassem submersas em banho de sal fundido, por um período de 5 h. Após o tratamento químico de têmpera, as amostras foram removidas do forno mufla, fez-se a limpeza em água corrente no intuito de retirar o excesso de sal. Em seguida, foram levadas à estufa por 24 h para retirar a umidade superficial. Posteriormente, as amostras foram encaminhadas para o teste de resistência mecânica à flexão biaxial, de acordo com a Norma ABNT NBR/ISO 6872 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016).

Ressalta-se que as amostras, produzidas nessa parte do trabalho, têm o objetivo de serem submetidas à troca catiônica com íons Na^+ , inicialmente presentes na cerâmica feldspática BB0 com os íons K^+ , presentes no banho de KNO_3 fundido.

3.3.2. Têmpera com nitrato de rubídio

Para o tratamento de têmpera química foi utilizado nitrato de rubídio (RbNO_3 >95% PA, Química Moderna). O aquecimento e fusão do RbNO_3 foram realizados em forno mufla Jung (Modelo LF2313) a uma velocidade de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $450\text{ }^\circ\text{C}$. Cabe mencionar que as amostras foram previamente mantidas na temperatura do tratamento químico por 10 min antes de serem submersas no banho fundido com a finalidade de evitar fraturas, em decorrência de choque térmico.

Foi utilizado um suporte metálico para que as amostras ficassem submersas no banho de sal fundido durante 24 h. As amostras foram removidas do forno mufla após o tratamento químico de têmpera; lavadas em água corrente para que o excesso de sal fosse removido. Em seguida, colocadas em estufa por 24 h para retirar a umidade superficial. As amostras, posteriormente, foram encaminhadas para o teste de resistência mecânica à flexão biaxial, segundo a Norma ABNT NBR/ISO 6872 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016).

Assim sendo, foram desenvolvidas essas amostras para, posteriormente, serem submetidas à troca catiônica com íons monovalentes que estão, inicialmente, na cerâmica feldspática BB0 com os íons Rb^+ , presentes no banho de RbNO_3 fundido.

3.4. COLORIMETRIA

Utilizou-se a colorimetria para medir nas amostras as diferenças de cor, luminosidade, croma e matiz, bem como para os cálculos do parâmetro de translucidez (PT) e razão de contraste (RC) que são apresentados nas seções seguintes.

3.4.1. Mensuração das coordenadas $L^*a^*b^*$

Todas as amostras foram mensuradas em um espectrofotômetro de esfera de integração (Minolta CM 3600d, Konica Minolta, Tóquio, Japão) antes e após os tratamentos

de superfície e da têmpera química. As amostras limpas e secas foram posicionadas sobre fundos branco (padrão de calibração CIE $L^* = 92,717$; $a^* = -1,391$; $b^* = 4,184$) e preto (padrão de calibração CIE $L^* = 6,789$; $a^* = -0,055$; $b^* = 1,451$), absolutos e mensurados, consecutivamente, no seu centro por três vezes.

Utilizou-se o propileno glicol (LabSynth, Diadema, São Paulo, Brasil) entre as amostras e os fundos, para garantir a continuidade óptica e reduzir o efeito de *edge-loss*. (DOZIĆ *et al.*, 2003). Foram selecionados para esse estudo: modo de refletância, com geometria de medição $d/8^\circ$; observador padrão 2° ; comprimento de onda de 360-740 nm (intervalo de 10 nm); área de iluminação/medição, em área pequena (3 mm), componente especular exclusiva (SCE) e iluminante padrão D65. As coordenadas $L^*a^*b^*$ (Sistema CIE $L^*a^*b^*$) e xyz (Sistema CIE XYZ) foram registradas no *software* do sistema (OnColor QC, Konica Minolta, Tóquio, Japão).

3.4.2. Cálculo das diferenças de cor, luminosidade, croma e matiz

Para os cálculos das diferenças de cor, luminosidade, croma e matiz, os valores das coordenadas $L^*a^*b^*$, antes e após o processo de têmpera química, foram avaliados pelo sistema CIEDE2000, empregando a seguinte fórmula:

$$\Delta E_{00} = \left[\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H} \right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C} \right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H} \right) \right]^{1/2} \quad (4)$$

Onde, $\Delta L'$, $\Delta C'$ e $\Delta H'$ são os valores correspondentes às diferenças de luminosidade, croma e matiz, respectivamente. R_T é a função de rotação; S_L , S_C e S_H são as funções de ponderação; e os fatores paramétricos K_L , K_C e K_H são os termos a serem ajustados que, nesse estudo, foram definidos para 1 (RAGAIN; JOHNSTON, 2001; SHARMA; WU; DALAL, 2005). Para avaliar as diferenças de cor (ΔE_{00}), ANOVA, foram empregados dois critérios (tratamento de superfície e sem tratamento). As diferenças de luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$), matiz ($\Delta H'$) foram analisadas por ANOVA de medidas repetidas. Comparações múltiplas foram feitas pelo teste de Tukey HSD ($\alpha \leq 0,05$). Para realização dos testes estatísticos foi utilizado *software Statistica 10*. (Stat Soft Inc., EUA).

3.4.3. Cálculos do parâmetro de translucidez (PT) e razão de contraste (RC)

O parâmetro de translucidez (PT) foi determinado a partir das diferenças entre as coordenadas $L^*a^*b^*$ sobre os fundos branco e preto. Quanto mais alto o valor obtido, maior a translucidez do material. Para calcular o PT, foi empregada a fórmula CIELab, B e W referem-se, respectivamente, aos fundos preto e branco:

$$PT = \left[(L^*_B - L^*_W)^2 + (a^*_B - a^*_W)^2 + (b^*_B - b^*_W)^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Para o cálculo da razão de contraste (RC), embasou-se nas mensurações do sistema CIE XYZ. Os valores de matiz (x), croma (y) e intensidade luminosa (Z) foram obtidos a partir de medidas espectrofotométricas sob fundos branco e preto absolutos. Para o cálculo do RC, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$RC = \left(\frac{Y_b}{Y_w} \right) \quad (6)$$

Os valores de PT (parâmetro de translucidez) e razão de contraste (RC) foram avaliados por ANOVA a dois critérios (tratamento de superfície e sem tratamento). Foram feitas comparações múltiplas com o uso do teste de Tukey HSD ($\alpha \leq 0,05$).

3.5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MECÂNICA

Para a caracterização química da amostra de porcelana odontológica foram utilizadas: análise química por fluorescência de raio X (FRX) e análise de fases cristalinas por difração de raio X (DRX); Microscopia eletrônica de varredura MEV. Para a caracterização mecânica utilizou-se resistência à flexão biaxial. Abaixo descreve-se cada um desses processos.

3.5.1. Análise química por fluorescência de raio X (FRX)

A amostra de porcelana odontológica feldspática obtida comercialmente (*vision low BB0*) *in natura* foi seca, em estufa à 150 °C, até massa constante, triturada com rolo de ágata, homogeneizada e quarteada. A amostra quarteada foi moída em moinho anelar de carbetto de

tungstênio, para chegar à granulometria adequada ao FRX e melhor homogeneização. Uma alíquota da amostra foi colocada em estufa novamente, à 150 °C, para secagem até massa constante, resfriada em dessecador e pesada para confecção da pérola. A pérola é um disco de vidro, preparado pela mistura da amostra com um fundente. Paralelamente, foi feita a determinação da perda ao fogo por calcinação (PF) à 1000 °C, cujo resultado apresenta-se junto aos óxidos analisados.

3.5.2. Análise de fases cristalinas por difração de raio X (DRX)

Foi utilizado um difratômetro (Bruker Theta-Theta, modelo D8 Advance), para a determinação das fases cristalinas. Os parâmetros de medida dependeram de cada amostra; a voltagem variou entre 30 e 40 kV; a intensidade, entre 40 e 45 mA; a constante de tempo, entre 0,5 e 1,2 s; o tamanho do passo variou entre 0,015 e 0,02° e o ângulo desde $2\theta = 5^\circ$ até $2\theta = 90^\circ$.

Para a análise de DRX, a amostra foi macerada em almofariz, passante em malha 325 mesh, colocada no porta-amostra e levada à leitura no difratômetro de raio X. Depois da leitura realizada, os dados foram tratados em *software* de identificação de fases (EVA – Escala Visual Analógica) e quantificado em outro *software* chamado Topas (ambos Bruker).

O equipamento utilizado no ensaio, para a cerâmica odontológica feldspática, foi um Difratômetro Bruker AXS – D8 com goniômetro 2θ (2-theta). A radiação $K\alpha$ em tubo de cobre, nas condições de tensão de 40 kV, e corrente de 40 mA, sistema ótico primário de grelhas *Soller*, uma abertura fixa de 0,5 mm, detector de estado sólido PSD (VANTEK, BRUKER), padrão interno de coríndon 1976-NIST, velocidade e intervalo de varredura do goniômetro de 4 g/s para 0,02° do goniômetro de 2° a 72° (2θ), respectivamente.

Para a cerâmica odontológica de dissilicato de lítio, a velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 1,0 g/s para 0,02° do goniômetro de 2° a 72° (2θ), respectivamente. Foi realizada a quantificação das fases cristalinas identificadas na amostra pelo Método de Rietveld com GOF = 2,38 e Rwp = 15,47, quantificação orientativa devido à presença de fase amorfa e picos não identificados em $2\theta = 4,3$ e $24,8^\circ$.

3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise microestrutural das amostras foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV, JEOL JSM 6390), em modo de elétrons secundários (SE), potencial de 15 kV e ampliação entre 20 e 500×. A amostra foi cortada na espessura/altura desejada, em torno de 1 mm, com uso da Isomet, e a superfície polida com lixadeira politriz (lixa disco grão 1000). Em seguida, foi realizado o recobrimento com ouro (recobridora Danton Vacuum IV) e colocada na superfície uma fita condutora de forma a conduzir as cargas elétricas da amostra até o porta-amostra.

Em relação à análise química microestrutural, foi usado um espectrofotômetro de raios X de energia dispersiva (EDS, microsonda EDS Thermo Noran Six) acoplado ao MEV, possibilitando uma análise semiquantitativa da composição, na seção transversal das amostras.

3.5.4. Resistência à flexão biaxial

A resistência mecânica à flexão foi medida usando o ensaio de flexão biaxial. Para isso, utilizou-se o flexímetro de bancada Servitech (CT-12624), adaptado à Norma ABNT NBR/ISO 6872 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016), com taxa de incremento de carga 2,9 N/mm²·s (5 Hz). Para cada tratamento, foram ensaiadas 10 amostras, como pode ser visualizado na Figura 28.

As amostras em formato de disco com 14 ± 2 mm de diâmetro e espessura de 1,2 ± 0,2 mm foram posicionadas sobre três esferas de aço temperado, separadas a 120° de distância, formando um suporte de apoio circular com diâmetro de 11 ± 1 mm (Figura 28a). No centro da amostra a pressão foi aplicada por um pino com diâmetro de 1,4 ± 0,2 mm. A tensão máxima de tração no centro foi calculada empregando-se as equações 7, 8 e 9, de acordo com Huang e Hsueh (2011) e a NBR ISO 6872:2016 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016):

$$\sigma = \frac{-0,2387P(x-y)}{b^2} \quad (7)$$

$$x = (1+\nu) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\frac{1-\nu}{2} \right] \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \quad (8)$$

$$y = (1+\nu) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right) \right] + (1-\nu) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \quad (9)$$

onde:

σ = Tensão máxima de tração no centro (MPa)

P = Força de falha (N)

r_1 = Raio do círculo do suporte (mm)

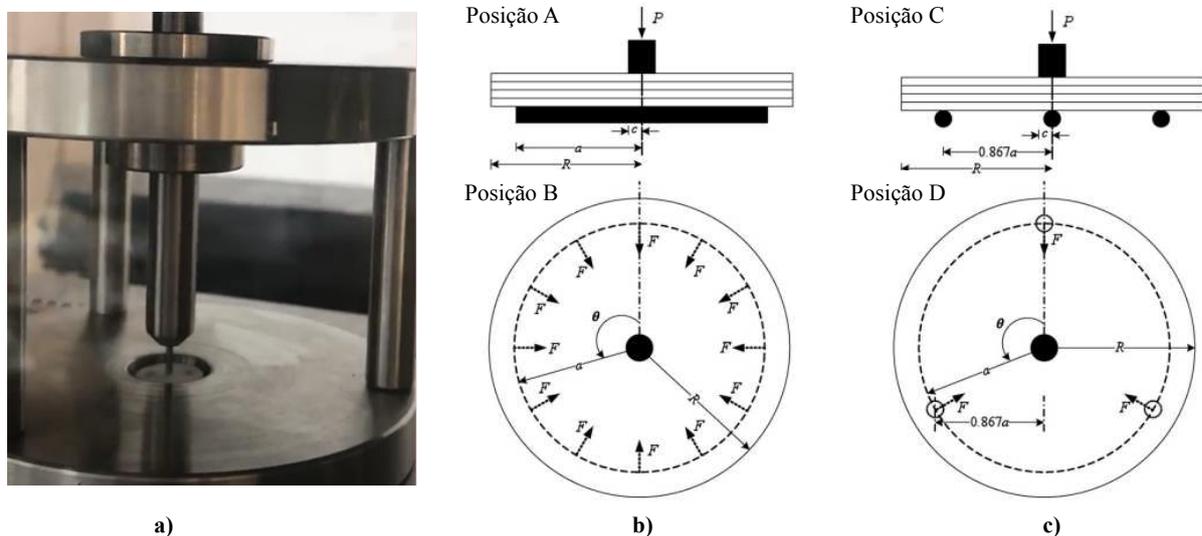
r_2 = Raio da área da carga (mm)

r_3 = Raio da amostra (mm)

b = Espessura da amostra na origem da fratura (mm)

ν = Coeficiente de Poisson (usado 0,25, conforme especificado pela Norma ABNT NBR/ISO 6872).

Figura 28 - (a) Flexímetro de bancada usado para medir a resistência à flexão biaxial; (b) e (c) diagramas do ensaio de resistência à flexão biaxial.



Fonte: (a) Autor, 2021; (b) e (c) Adaptação de Huang e Hsueh (2011).

Onde P é a carga aplicada e F é a força de atrito entre a superfície de apoio e o dispositivo de carregamento: posição A, vista frontal do pistão sobre o anel; posição B, vista

superior do pistão sobre o anel; posição C, vista frontal do pistão em três esferas e posição D, vista superior do pistão em três esferas.

Neste capítulo apresentou-se a metodologia utilizada para o desenvolvimento do experimento, objeto desta tese.

O capítulo a seguir trata sobre a influência da modificação química na superfície de porcelanas odontológicas com posterior têmpera química sobre a resistência mecânica à flexão e o módulo de Weibull.

4. INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA SUPERFÍCIE DE PORCELANAS ODONTOLÓGICAS COM POSTERIOR TÊMPERA QUÍMICA SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO E O MÓDULO DE WEIBULL

As cerâmicas são materiais inorgânicos, constituídas por elementos metálicos e não metálicos que apresentam elevada estabilidade química. Isso resulta em alta biocompatibilidade, alta resistência à compressão e ao desgaste, são isolantes térmicos e apresentam uma excelente estética, por possuírem estabilidade de cor e translucidez a longo prazo (KELLY; BENETTI, 2011).

As cerâmicas são materiais frágeis, ou seja, apresentam pouca ou nenhuma capacidade de deformação plástica, são sensíveis à concentração de tensões em volta de defeitos pré-existentes. Os defeitos são gerados durante o processamento (poros, inclusões) ou após a manipulação, acabamento ou uso (QUINN; GETTINGS; KBLER, 2008).

De acordo com Absi, Fournier e Glandus (1999), a fratura de materiais frágeis à temperatura ambiente é um fenômeno que exhibe caráter aleatório, sendo a lei de comportamento entre tensões e deformações limitada a uma zona elástica não pré-definida. Em virtude disso, a análise estatística de Weibull é uma das metodologias mais empregadas para se estudar o comportamento mecânico de materiais frágeis (WEIBULL, 1951). Essa análise supõe uma distribuição unimodal de falhas que rege a fratura e, no caso particular desse estudo, a cerâmica odontológica feldspática, um sólido submetido a uma tensão uniforme σ , expressa a probabilidade de sobrevivência desse material à tensão σ . Na lei conhecida como “lei de Weibull de três parâmetros”, m é o módulo de Weibull, σ_u a tensão uniforme igual a zero e σ_0 é uma constante de padronização. Por conveniência, o valor limite σ_u é frequentemente considerado nulo, então a lei de Weibull deixa de ser de três parâmetros, para ser de dois, regida por m e σ_0 (ABSI; FOURNIER; GLANDUS, 1999; CRAIG *et al.*, 2016).

Os materiais de cerâmica odontológica como as cerâmicas feldspáticas, o dissilicato de lítio e as cerâmicas óxidas apresentam comportamento frágil em temperatura ambiente, quando expostas a esforços mecânicos provocados pelo processo mastigatório. Esses materiais são rotineiramente empregados para a reconstituição dos dentes naturais.

Para Sakaguchi e Powers (2012), a substituição de estruturas dentárias deve levar em consideração a forma e as funções das estruturas naturais perdidas. Embora a forma e a aparência dos dentes sejam os aspectos mais visíveis, a função dos dentes e dos tecidos de suporte contribui muito para a qualidade de vida. A saúde bucal e física é amplamente aceita como interligadas, existe uma sincronização dos elementos da cavidade bucal, incluindo os dentes e os tecidos internos da boca, pois são necessários para comer, falar, engolir e respirar adequadamente (SAKAGUCHI; POWERS, 2012).

Esses mesmos autores atribuem à aplicação da ciência e engenharia dos materiais a velocidade do desenvolvimento e o progresso dos materiais odontológicos, por ser o ambiente bucal de alta complexidade pelas constantes mudanças de pH, temperatura, esforços mecânicos e a presença de bactérias que tornam esse ambiente agressivo aos materiais utilizados. Além disso, os pacientes esperam que os materiais usados superem os dentes naturais que estão sendo substituídos.

Como alternativa de materiais com propriedades mecânicas superiores, a zircônia tem atraído a atenção de pesquisadores e clínicos (MIYAZAKI *et al.*, 2013). Contudo, uma superioridade mecânica não é suficiente para atender tudo que é esperado em uma restauração odontológica. As cerâmicas de alta resistência são, em sua maioria, resistentes a ácidos, devido à ausência de sílica ou de uma fase vítrea em sua composição. A estética também é prejudicada, por serem materiais policristalinos, com pouca ou quase nenhuma fase vítrea. Esses materiais se tornam opacos e perdem a translucidez, importante característica de combinação com os dentes naturais (RUALES-CARRERA *et al.*, 2019).

Durante as últimas três décadas, pesquisadores estudaram o comportamento mecânico de diferentes materiais cerâmicos para uso odontológico. Entre os mais estudados estão as cerâmicas feldspáticas e as de dissilicato de lítio. Ao longo dos últimos anos, a porcelana feldspática tem apresentado evolução quanto à resistência à flexão. Entretanto, bem menos significativa ao se comparar à cerâmica de dissilicato de lítio (ANUSAVICE; SHEN; LEE, 1992; FISCHER *et al.*, 2005; FISCHER; MAIER; MARX, 2000; ROSA *et al.*, 2010; WHITE; SEGHI, 1992). A cerâmica odontológica de dissilicato de lítio teve uma evolução considerável, na resistência à flexão, passando de 140 MPa na década de 1990 a valores de até 400 MPa, nos últimos anos (APEL *et al.*, 2007; WAGNER; CHU, 1996).

Não se pode deixar de citar a zircônia que tem ocupado um lugar de destaque entre as cerâmicas odontológicas. Introduzida no final dos anos de 1990, ela tem, desde então, revolucionado o mercado de cerâmicas odontológicas devido às suas propriedades mecânicas

superiores, superando os 1000 MPa de resistência à flexão. A despeito disso, não oferece uma aparência estética tão próxima aos dentes naturais, ao se comparar com as porcelanas feldspáticas (CARRABBA *et al.*, 2017).

Por sua vez, as cerâmicas feldspáticas são consideradas o que há de melhor, no mercado dos materiais odontológicos, quando o quesito é a estética. Por sua alta qualidade estética, as porcelanas feldspáticas são usadas geralmente nas restaurações dos dentes frontais, como restaurações (*inlays*, *onlays* e *veneers* - facetas e lentes de contato) ou como materiais de recobrimento de núcleo em coroas bicamadas e próteses parciais fixas (CESAR *et al.*, 2008).

Entretanto, trata-se de um material frágil com pouca ou nenhuma deformação plástica que apresenta resistência à flexão de 60 a 70 MPa, à compressão de 149 a 340 MPa, e à tração de 25 a 40 MPa (JOHNSTON; O'BRIEN, 1980). Os dentistas, muitas vezes, deparam-se com falhas mecânicas inesperadas da restauração com cerâmica feldspática, provavelmente causadas pela propagação de trincas de falhas de superfície, inerentes ao tipo de material e falhas de processamento (poros, inclusões) ou após a manipulação, acabamento ou uso (QUINN; GETTINGS; KBLER, 2008).

Uma maneira prática de fortalecer a cerâmica é introduzir um estado de tensões de compressão, na superfície, por meio de têmpera física (térmica) ou química (troca iônica) (ANUSAVICE *et al.*, 1989; KELLY *et al.*, 1990). Yoshimura e Cesar (2015) sugerem o método pela troca iônica como estratégia para aumentar as propriedades mecânicas das cerâmicas feldspáticas.

Neste capítulo apresenta-se um estudo sobre a influência do tratamento por têmpera química, também conhecido como troca iônica, para obtenção de uma camada superficial compressiva, visando o incremento da resistência mecânica à flexão e do módulo de Weibull a níveis próximos às propriedades do dissilicato de lítio.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas: a preparação dos corpos de prova; caracterização microestrutural; caracterização química e mecânica; modificação na superfície e têmpera química; e medida da resistência mecânica à flexão.

4.1.1. Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados em formato de discos, de 14 ± 2 mm de diâmetro e espessura de $1,2 \pm 0,2$ mm (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS, 2006), pelo processo de cera perdida, por compactação e prensagem a quente de pastilhas de porcelana feldspática e blocos de dissilicato de lítio. As pastilhas comerciais utilizadas foram as *Vision Low BB0* de baixa fusão 950 °C, fabricado por Wohlwend AG – Principado de Liechtenstein, fornecido pela Bradent Imports, pastilha de porcelana feldspática reforçada com leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$). Os blocos comerciais utilizados foram IPS e-max HT BL3 - Ivoclar Vivadent (Alemanha), sobras do processo de preparação de prótese pelo processo CAD/CAM de um laboratório odontológico de Santa Catarina.

O processo de preparação das amostras está descrito no terceiro capítulo, seção 3.1.1, com indicação de todos os parâmetros de temperatura, pressão, velocidade de aquecimento e resfriamento, bem como a descrição dos materiais utilizados. Para os ensaios foram confeccionadas 63 amostras de cerâmica feldspática e 10 amostras de dissilicato de lítio. Mediante a análise da microestrutura dos corpos de prova (Figuras 31 a 33), foi possível validar o método utilizado na preparação dos corpos de prova que foram utilizados nos experimentos.

Após a confecção das amostras, elas foram nomeadas em grupos, de acordo com o tratamento químico recebido, sendo elas:

- STD: Padrão sem têmpera (amostra de controle);
- STD + KNO₃: Amostras padrão que receberam uma têmpera com banho com nitrato de potássio (KNO₃) fundido, durante 5 h à 480 °C;
- LiNO₃: Amostras do padrão (STD) que receberam um enriquecimento na superfície (pré-têmpera) com banho de nitrato de lítio (LiNO₃) fundido, à 400 °C durante 4 h;
- LiNO₃ + KNO₃: Amostras que receberam pré-têmpera com LiNO₃ e com posterior têmpera com nitrato de potássio (KNO₃) fundido, durante 5 h à 480 °C;
- STD + RbNO₃: Amostras do STD que foram temperadas em um banho de nitrato de rubídio (RbNO₃) fundido, a 450 °C durante 24 h;
- KNO₃ + RbNO₃: Amostras do STD que receberam uma pré-têmpera com KNO₃ e com posterior têmpera com nitrato de rubídio (RbNO₃) fundido, a 450 °C durante 24 h.
- Li₂Si₂O₅: Amostras de dissilicato de lítio, elaboradas pelo mesmo processo das amostras de porcelana feldspática, sem nenhum tratamento, para fins comparativos das propriedades mecânicas.

Em todos os tratamentos as amostras foram levadas ao forno a uma temperatura de 250 °C antes de serem mergulhadas nos banhos para evitar o surgimento de trincas térmicas e preservar a sua integridade. Para todos os grupos temperados, antes do ensaio de resistência à flexão, os corpos de prova foram levados ao espectrofotômetro, para ensaio de colorimetria com avaliação da cor e translucidez, em comparação com os dados colorimétricos do grupo de controle. A Tabela 3 resume a nomenclatura das amostras, bem como as condições de tempo e temperatura usadas neste trabalho.

Tabela 3 - Condições de tempo e temperatura usadas nos tratamentos químicos.

Nomenclatura da amostra	Modificação na superfície (Pré-têmpera)			Têmpera química (troca iônica)		
	Reagente	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Reagente	Tempo (h)	Temperatura (°C)
STD	---	---	---	---	---	---
STD + KNO ₃	---	---	---	KNO ₃	5	480
LiNO ₃	---	---	---	LiNO ₃	4	400
LiNO ₃ + KNO ₃	LiNO ₃	4	400	KNO ₃	5	480
STD + RbNO ₃	---	---	---	RbNO ₃	24	450
KNO ₃ + RbNO ₃	KNO ₃	5	480	RbNO ₃	24	450
Li ₂ Si ₂ O ₅	---	---	---	Li ₂ Si ₂ O ₅	---	---

Fonte: Autor, 2021.

As temperaturas usadas nos processos de troca iônica foram estipuladas visando não ultrapassar a temperatura de decomposição térmica dos respectivos sais. Portanto, como a temperatura de degradação do KNO₃ é maior que 500 °C, a do LiNO₃ está na faixa de 383-420 °C e o sal de nitrato de rubídio (RbNO₃) é estável até 600 °C (STERN, 1972), justifica-se a utilização das temperaturas apresentadas na tabela 3. Os tempos foram selecionados de acordo com trabalhos anteriores resumidos em um *review* (RUALES-CARRERA *et al.*, 2022), no intuito também se adequar ao tamanho do raio iônico de cada metal alcalino. Neste caso, tempos menores para íons de menor raio e tempos maiores para íons de maior raio, levando em consideração que o coeficiente de difusão diminui com o aumento do raio iônico (KARLSSON *et al.*, 2017).

4.1.2. Caracterização microestrutural

Analisou-se a microestrutura da porcelana feldspática usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV, JEOL JSM 6390) com modo de elétrons secundários (SE), potencial de 15 kV e ampliação entre 20 e 500 ×. Os parâmetros estão descritos no capítulo 3, na seção 3.5.3. Por fim, foi construído um perfil de concentração dos elementos Na, K e Rb com auxílio de um *software* de análise de imagens (ImageJ, INH).

4.1.3. Caracterização química e mecânica

As caracterizações químicas da porcelana odontológica feldspática e dissilicato de lítio foram realizadas por fluorescência de raio X (FRX), conforme descrito no capítulo 3, seção 3.5.1. A determinação de B₂O₃ foi realizada via análise titrimétrica e a determinação do Li₂O foi realizada via espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP – OES. A análise química foi realizada para identificação dos íons presentes na porcelana feldspática que poderiam ser trocados entre o sal fundido. Também foi realizado um estudo da composição mineralógica da porcelana feldspática e a de dissilicato de lítio, usando a técnica de difração de raio X (DRX), conforme método descrito no capítulo 3, seção 3.5.2.

A resistência à flexão biaxial foi determinada em todas as 63 amostras de cerâmica feldspática e outras 10 amostras de dissilicato de lítio

4.1.4. Modificação na superfície e têmpera química

Para o tratamento de pré-têmpera foi usado o nitrato de lítio (LiNO₃ >95%, ponto de fusão 255 °C e decomposição 873 °C, Dinâmica Química Contemporânea). O sal foi fundido em uma mufla e mantido na temperatura de 400 °C. As amostras de porcelana odontológica feldspática foram imersas no banho de LiNO₃ fundido com auxílio de um suporte e mantidas à 400 °C por 4 h. Depois do tratamento de pré-têmpera as amostras foram recolhidas para a limpeza de sua superfície em água corrente, posteriormente levadas à estufa à 150 °C por 2 h para a remoção da umidade da superfície.

Para o processo de têmpera química foi utilizado nitrato de potássio anidro (KNO₃, >99% PA, ponto de fusão 334 °C, Química Moderna, Brasil) e nitrato de rubídio (RbNO₃, >90% PA, ponto de fusão 310 °C, temperatura de decomposição 578 °C, Química Moderna,

Brasil). Os sais foram fundidos em uma mufla e mantidos à temperatura de 480 °C para o KNO_3 e 450 °C para o RbNO_3 . As amostras de porcelana odontológica feldspática foram imersas no banho de KNO_3 fundido com o auxílio de um suporte e mantidas a 480 °C por 5 h e no banho de RbNO_3 a 450 °C por 24 h. Após a têmpera química, as amostras foram retiradas e sua superfície foi limpa em água corrente. Em seguida, foram secas em estufa à 150 °C por 2 h para remover a umidade da superfície.

4.1.5. Medida da resistência mecânica à flexão

A resistência à flexão biaxial foi mensurada usando os dispositivos indicados pela Norma ABNT NBR/ISO 6872 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS, 2016), adaptado ao flexímetro de bancada Servitech (CT-12624), com taxa de incremento de carga $2,9 \text{ N/mm}^2 \cdot \text{s}$ (5 Hz). Para cada tratamento, foram ensaiadas um mínimo de 10 amostras, conforme estabelece a Norma ABNT/ISO 6872 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS, 2016). A amostra em forma de disco com $14 \pm 2 \text{ mm}$ de diâmetro e a espessura de $1,2 \pm 0,2 \text{ mm}$ foi posicionada sobre três esferas de aço temperado, separadas à 120° de distância, formando um suporte de apoio circular com diâmetro de $11 \pm 1 \text{ mm}$ (Figura 28a). No centro da amostra, a pressão foi aplicada por um pino com diâmetro de $1,4 \pm 0,2 \text{ mm}$. A tensão máxima de tração no centro foi calculada usando as equações 7, 8 e 9.

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As seções seguintes tratam da análise química e microestrutural; propriedades mecânicas; e estudo do processo de difusão iônica.

4.2.1. Análise química e microestrutural

Na Tabela 4 pode-se verificar os resultados da análise química por espectroscopia de fluorescência de raio X (FRX) da porcelana feldspática (BB0) e da porcelana de dissilicato de lítio (IPS e-max).

Tabela 4 - Análise química da porcelana odontológica feldspática (BB0) e da cerâmica de dissilicato de lítio (IPS e-max).

Óxidos	Porcelana feldspática BB0 (wt.%)	Dissilicato de lítio (wt.%)
SiO ₂	69,91	69,79
Al ₂ O ₃	15,00	1,31
K ₂ O	9,50	4,63
Na ₂ O	8,69	0,09
BaO	1,44	0,01
Li ₂ O	0,73	17,88
CaO	0,72	0,00
MgO	< 0,05	0,10
Fe ₂ O ₃	< 0,05	0,25
MnO	< 0,05	0,01
TiO ₂	< 0,05	0,01
Co ₂ O ₃	< 0,01	0,08
Cr ₂ O ₃	< 0,01	0,01
PbO	< 0,01	0,04
ZnO	< 0,01	1,06
SrO	0,07	0,51
ZrO ₂	0,00	1,66
B ₂ O ₃	N.D.	0,00
P ₂ O ₅	0,00	3,03
PF _{1000°C}	0,52	0,00

Fonte: Autor, 2021.

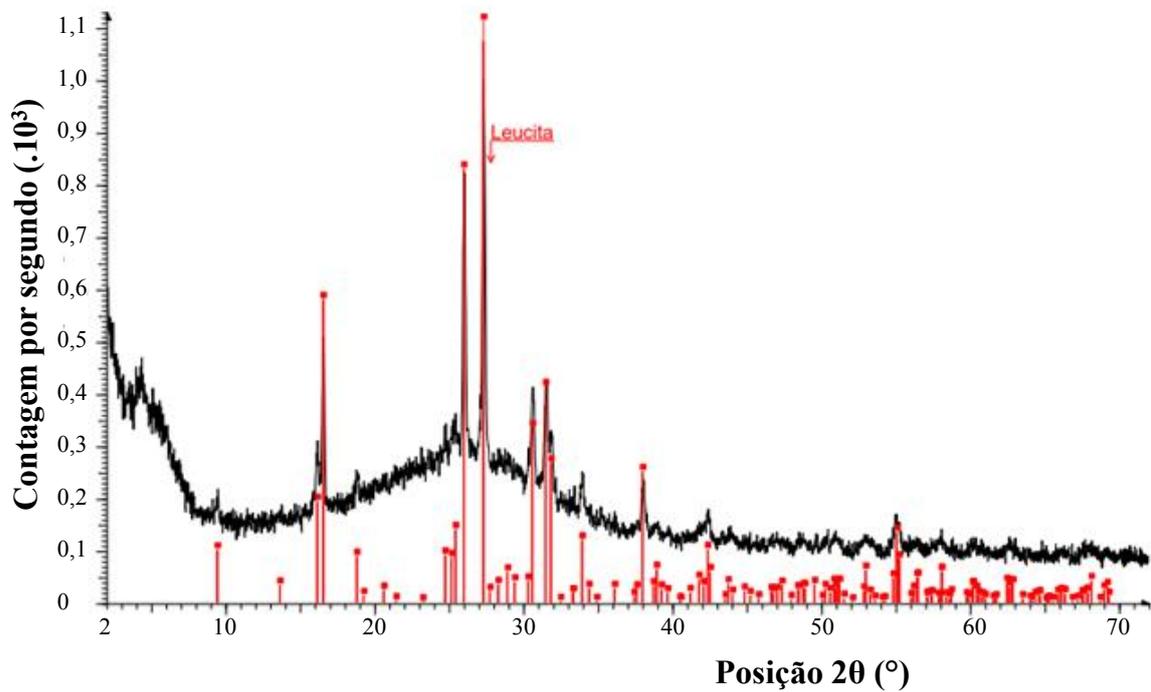
De acordo com a composição química apresentada na Tabela 4, a porcelana feldspática é constituída por aluminossilicato rico em elementos alcalinos (Na, K). Esses elementos atuam como fundentes, reduzindo a sua temperatura de fusão. Como a quantidade de Na₂O e K₂O são próximas, sugere-se tratar de um feldspato duplo sódico e potássico presente na composição dessa porcelana.

O processo de têmpera química é caracterizado pela substituição de íons de menor raio por íons de maior raio. Nesse sentido, o objetivo da têmpera química é a substituição de cátions de sódio (Na⁺, raio iônico 0,190 nm) e/ou cátions de potássio (K⁺, raio iônico 0,266

nm) (KISTLER, 1962; YOSHIMURA; CESAR, 2015) que estão presentes, inicialmente, na porcelana feldspática, por cátions de potássio (K^+) e/ou rubídio (Rb^+) disponíveis nos banhos de KNO_3 e $RbNO_3$ fundidos, respectivamente.

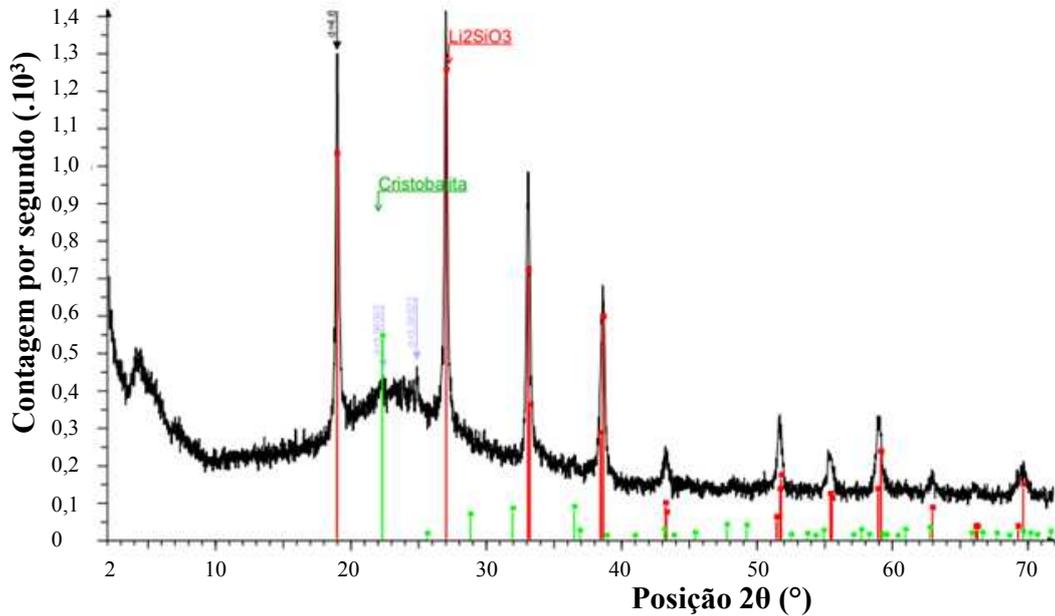
As Figuras 29 e 30 apresentam a análise mineralógica das fases cristalinas presentes nas porcelanas feldspática e no dissilicato de lítio, realizadas por difração de raio X (DRX).

Figura 29 - Difratoograma da porcelana feldspática.



Fonte: Relatório emitido pelo difratômetro (Bruker Theta-Theta, modelo D8 Advance).

Figura 30 - Difratoograma do dissilicato de lítio.

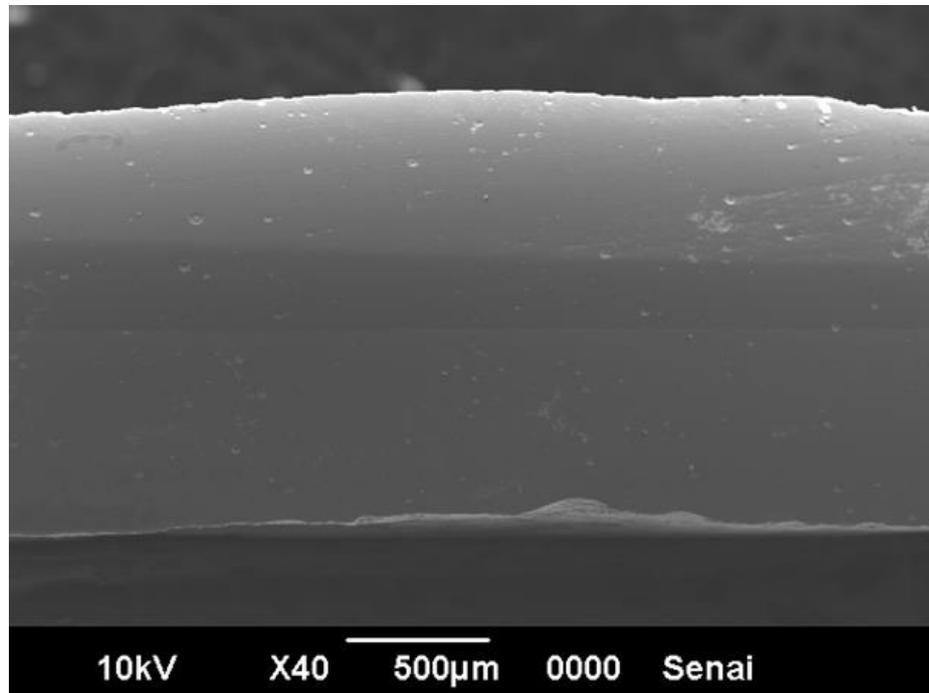


Fonte: Relatório emitido pelo difratômetro (Bruker Theta-Theta, modelo D8 Advance).

Os resultados dos DRX mostram que a porcelana feldspática, usada neste trabalho, é constituída de uma fase cristalina de leucita, imersa em fase vítrea (fase amorfa). Por outro lado, a composição mineralógica do dissilicato de lítio, usado neste trabalho como parâmetro comparativo, é constituída pelas fases cristalinas de metassilicato de lítio e cristobalita, dispersas em fase vítrea (amorfa).

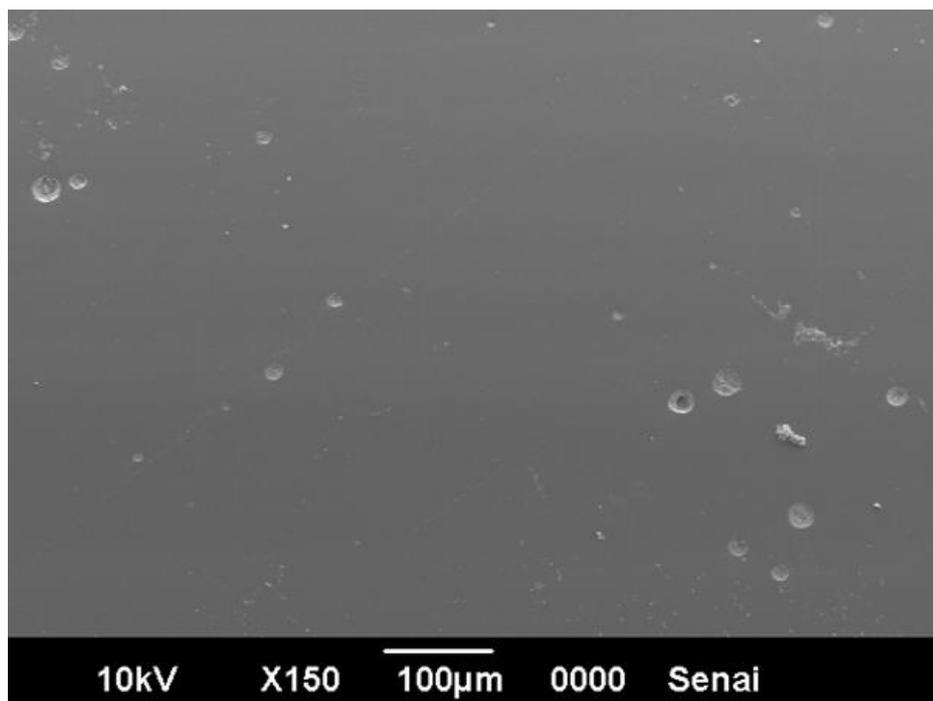
Nas Figuras 31 a 33 são apresentadas as microestruturas dos corpos de prova, preparadas pelo método da cera perdida, descrito no capítulo três, seção 3.1, usadas nos ensaios de têmpera química neste trabalho.

Figura 31 - Microestrutura dos corpos de prova da cerâmica feldspática fundida a 950 °C, ampliação 40×.



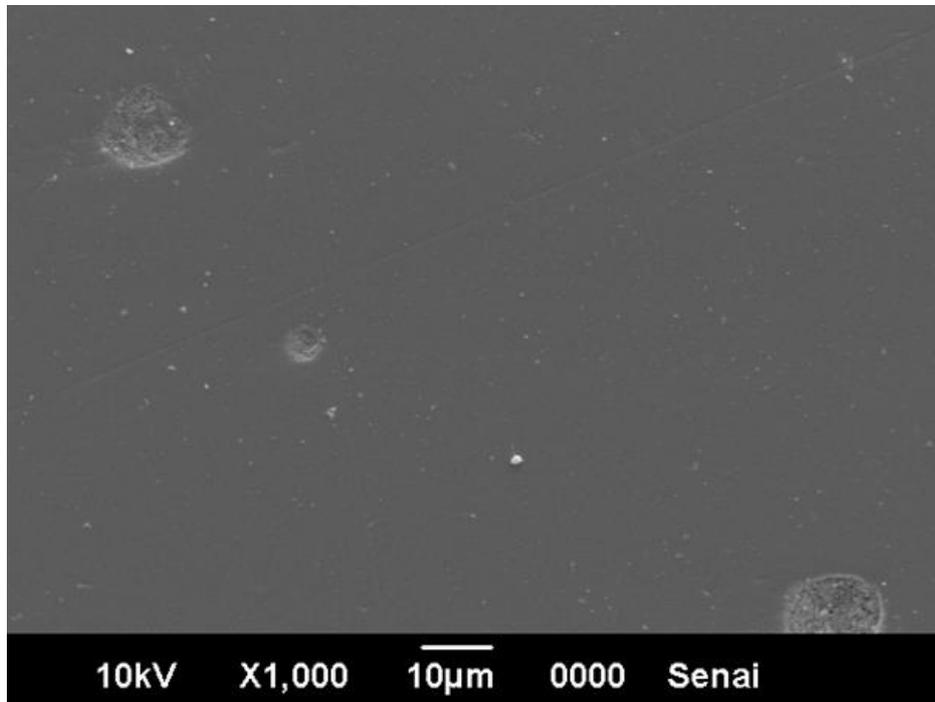
Fonte: Autor, 2020.

Figura 32 - Microestrutura dos corpos de prova da cerâmica feldspática fundida a 950 °C, ampliação 150×.



Fonte: Autor, 2020.

Figura 33 - Microestrutura dos corpos de prova da cerâmica feldspática fundida a 950 °C, ampliação 1000×.



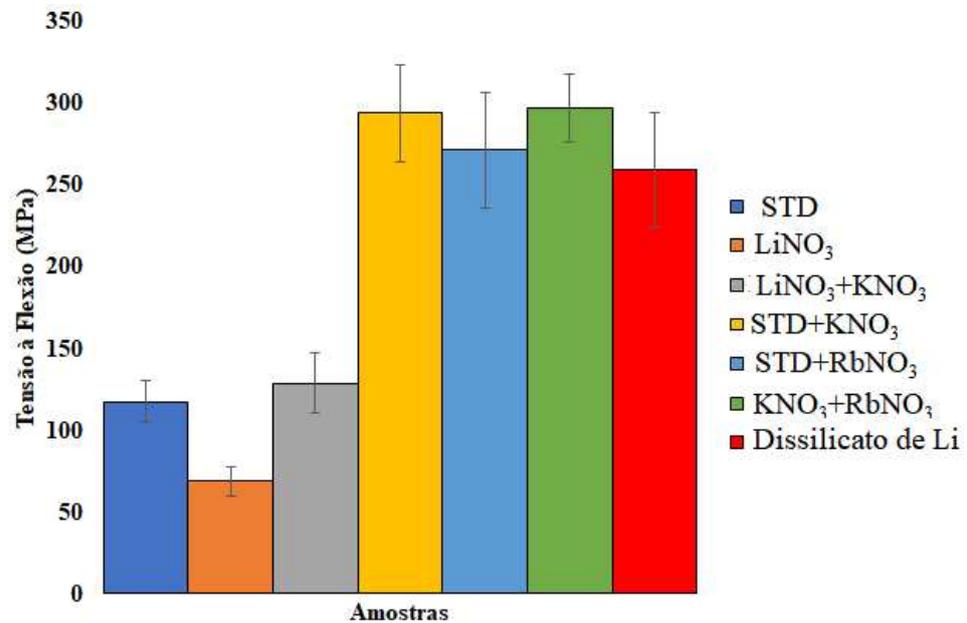
Fonte: Autor, 2020.

A análise das microestruturas, na seção transversal dos corpos de prova, mostra a presença de microporos em baixa concentração, indicando que a técnica utilizada para a preparação das amostras é confiável. Por isso, foi utilizada para a preparação dos corpos de prova usados nos experimentos de têmpera química e medição de propriedades mecânicas. Não foram identificadas fases cristalinas na amplitude usada.

4.2.2. Propriedades mecânicas

Na Figura 34 estão apresentados os resultados da resistência à flexão biaxial das amostras de porcelana odontológica estudadas neste trabalho. Para fins comparativos, apresenta-se, também, a resistência mecânica à flexão das amostras de dissilicato de lítio.

Figura 34 - Resistência à flexão dos materiais estudados.



Fonte: Autor, 2021

Para comparar a influência dos tratamentos químicos realizados sobre a resistência à flexão das amostras foi realizada a análise estatística de Tukey, apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do teste de Tukey para os diferentes materiais.

Amostras	STD	LiNO ₃	STD + KNO ₃	LiNO ₃ + KNO ₃	KNO ₃ + RbNO ₃	RbNO ₃	Dissilicato de Li
	117,7	69,2	293,7	129,3	298,5	275,3	259,4
STD		0,001525	0,000128	0,950049	0,000128	0,000128	0,000128
LiNO ₃	0,001525		0,000128	0,000145	0,000128	0,000128	0,000128
STD+KNO ₃	0,000128	0,000128		0,000128	0,999396	0,601916	0,045871
LiNO ₃ +KNO ₃	0,950049	0,000145	0,000128		0,000128	0,000128	0,000128
KNO ₃ +RbNO ₃	0,000128	0,000128	0,999396	0,000128		0,269318	0,008749
RbNO ₃	0,000128	0,000128	0,601916	0,000128	0,269318		0,751955
Dissilicato de Li	0,000128	0,000128	0,045871	0,000128	0,008749	0,751955	

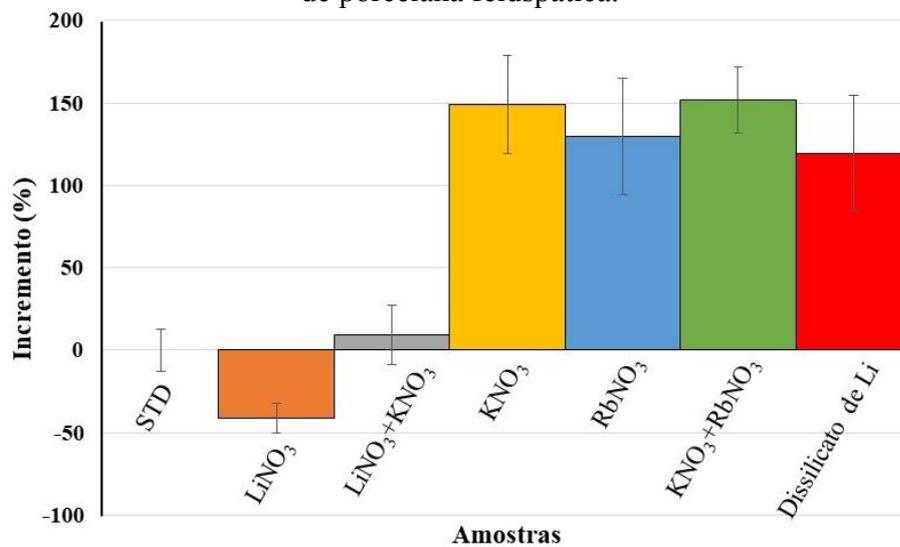
Fonte: Autor, 2022.

A partir dos resultados da resistência à flexão, é possível concluir, pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$; 95% de confiabilidade), que existe diferença significativa entre os diversos tipos de

tratamentos químicos implementados nas amostras. Não houve diferença estatística, nos tratamentos com KNO_3 , RbNO_3 e $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$, ou seja, apresentaram similaridade quanto ao incremento na resistência mecânica. Esses tratamentos de têmpera química foram os que proporcionaram os maiores incrementos na resistência mecânica à flexão.

A Figura 35 mostra o incremento/redução da resistência mecânica à flexão das cerâmicas estudadas, neste trabalho, em comparação ao padrão (STD).

Figura 35 – Incremento/redução da resistência mecânica à flexão com relação a amostra STD de porcelana feldspática.



Fonte: Autor, 2021.

A porcelana odontológica feldspática sem tratamento (STD) apresentou uma resistência à flexão de $117,7 \pm 13,1$ MPa, conforme Figura 35. O pré-tratamento com LiNO_3 reduziu a resistência à flexão para $69,2 \pm 8,6$ MPa, o que representa uma redução de 41,17%. Esse fato pode estar relacionado com a troca iônica entre os íons Na^+ e K^+ (presentes, inicialmente, no material) por íons Li^+ , de menor raio iônico, levando a um estado de tração na superfície e, por isso, redução na resistência à flexão.

As amostras, que receberam o pré-tratamento com nitrato de lítio (LiNO_3), reduziram a resistência à flexão para $69,2 \pm 8,6$ MPa. Quando temperadas com nitrato de potássio (KNO_3), tiveram uma recuperação da sua resistência à flexão, chegando a $129,3 \pm 18,2$ MPa, o que representa um incremento de 9,8%, em relação à amostra sem tratamento (STD). Pode-se relacionar esse fato com a troca iônica entre íons Li^+ (presentes na superfície do material, como resultado do pré-tratamento com nitrato de lítio) e Na^+ (presentes, inicialmente, no material como parte de sua composição química) por íons K^+ , de maior raio iônico, levando a

um estado de compressão na superfície e, conseqüentemente, recuperando sua resistência à flexão.

No que diz respeito ao tratamento (têmpera química) com KNO_3 , verificou-se um incremento na resistência à flexão para $293,7 \pm 30,4$ MPa, o que representa um incremento de 149,6%. Pode ser que esse resultado esteja relacionado com a troca iônica entre íons Na^+ (presentes inicialmente na cerâmica feldspática, vide Tabela 4) por íons K^+ , de maior raio iônico, levando a um estado de compressão na superfície e, por essa razão, aumento na resistência à flexão.

Já o tratamento (têmpera química) com RbNO_3 aumentou a resistência à flexão para $271,5 \pm 35,2$ MPa. Isso representou um incremento de 133,9%. Pressupõe-se que esse resultado decorre da troca iônica entre íons Na^+ e K^+ (presentes, inicialmente, no material) por íons Rb^+ , de maior raio iônico, levando a um estado de compressão na superfície e, conseqüentemente, incremento na sua resistência à flexão.

As amostras pré-temperadas com KNO_3 , ao serem temperadas com RbNO_3 , apresentaram $297,3 \pm 20,5$ MPa de resistência mecânica, representando um incremento de 152,7%, quando comparado à amostra sem tratamento (STD). Vale destacar que esse incremento foi somente de 1,23%, se comparado à amostra tratada apenas com KNO_3 . Com isso, não houve alteração na resistência mecânica à flexão das amostras pré-temperadas com KNO_3 e que foram submetidas a uma têmpera com RbNO_3 .

Em materiais cerâmicos com comportamento frágil, o tamanho do defeito natural pode ser um limitante para o incremento da sua resistência mecânica, mesmo que a superfície do material esteja em estado de compressão (DAL BÓ, 2012; DE NONI *et al.*, 2008). Esse fator pode ter relação com os valores máximos de incremento de resistência mecânica à flexão obtidos neste trabalho (~ 300 MPa).

Com a finalidade de comparar os resultados obtidos neste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica em que foram coletados valores da resistência à flexão, obtidos após a têmpera química, em materiais para cerâmica odontológica. Esses dados são apresentados na Tabela 6 e na Figura 36.

Tabela 6 - Incremento na resistência à flexão promovido pela troca iônica em porcelana odontológica feldspática em experimentos realizados por diferentes pesquisadores.
(continua)

Ano	Autor	Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo	MRF (MPa)	Desvio padrão (MPa)
1990	Seghi, R.; Crispin, B. e Mito, W.	S/ Tratamento	-	-	74,0	4,4
		KNO ₃	450	30 min	113,0	23,6
1992	Anusavice, K.J.; Shen, C.; Vermost, B. e Chow, B.	S/ Tratamento	-	-	143,2	13,8
		K ₂ HPO ₄	450	30 min	168,9	16,9
1992	Anusavice, K.J.; Shen, C. e Lee, R.B.	S/ Tratamento	-	-	53,5	-
		K ₂ HPO ₄	450	30 min	74,4	-
1992	White, S.N. e Seghi, R.R.	S/ Tratamento	-	-	73,7	5,5
		K ₂ HPO ₄	450	50 min	125,7	17,6
1993	Denry, I.L.; Rosenstiel, S.F.; Holloway, J.A. e Niemiec, M.S.	S/ Tratamento	-	-	60,3	8,6
		K ₂ HPO ₄	450	30 min	109,6	14,5
1994	Giodano II, R.; Camphell, S. e Pober, R.	S/ Tratamento	-	-	60,6	10,1
		K ₂ HPO ₄	450	30 min	86,9	11,9
2000	Fisher, H.; Maier, H.R. e Marx, R.	S/ Tratamento	-	-	95,0	-
		KNO ₃	450	11 h	204,0	-
2001	Fisher, H. e Marx, R.	S/ Tratamento	-	-	86,0	15,7
		KNO ₃	450	11 h	203,6	31,5
2003	Fisher, H. e Marx, R.	S/ Tratamento	-	-	88,7	-
		KNO ₃	450	11 h	226,5	-
2005	Fisher, H.; Brehme, M.; Telle, R. e Marx, R.	S/ Tratamento	-	-	164,8	-
		KNO ₃	450	11 h	213,3	-
2005	Seha Mirkelam, M.; Pamuk, S.; Balkaya M.C. e Akgungor, G.	S/ Tratamento	-	-	130,7	8,4
		K ₂ HPO ₄	450	30 min	138,8	7,7
2009	Rosa, V.; Yoshimura, H.N.; Pinto, M.M.; Fredericci, C. e Cesar, P.F.	S/ Tratamento	-	-	60,4	-
		KNO ₃	470	15 min	136,8	-
2010	Rosa, V.; Yoshimura, H.N.; Pinto, M.M.; Fredericci, C. e Cesar, P.F.	S/ Tratamento	-	-	56,7	9,6
		KNO ₃	510	15 min	134,9	17,0

Fonte: Adaptação de Ruales-Carrera *et al.* (2022).

Tabela 6 - Incremento na resistência à flexão promovido pela troca iônica em porcelana odontológica feldspática em experimentos realizados por diferentes pesquisadores.

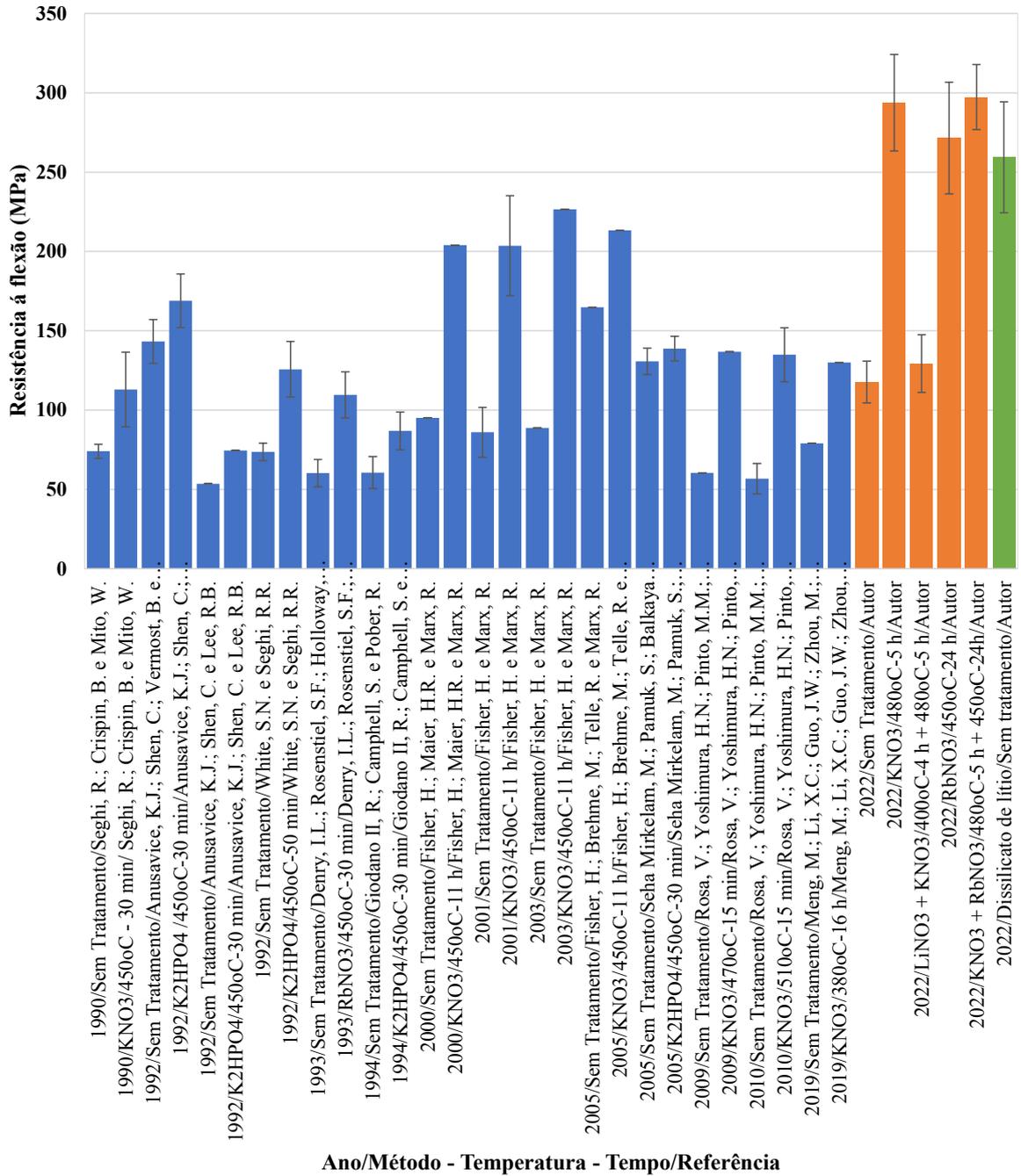
(conclusão)

Ano	Autor	Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo	MRF (MPa)	Desvio padrão (MPa)
2019	Meng, M.; Li, X.C.; Guo, J.W.; Zhou, M.; Niu, L.N.; Tay, F.R.; He, L. e Zhang, S.F.	S/ Tratamento	-	-	79,0	-
		KNO ₃	380	16 h	130,0	-
2022	Este trabalho	S/ Tratamento	-	-	117,7	13,1
		KNO ₃	480	5 h	293,7	30,4
		LiNO ₃ +KNO ₃	400 e 480	4 h e 5 h	129,3	18,7
		RbNO ₃	450	24 h	271,5	35,2
		KNO ₃ +RbNO ₃	480 e 450	5 h e 24 h	297,3	20,5
		Dissilicato de lítio	-	-	259,4	34,9

Fonte: Adaptação de Ruales-Carrera *et al.* (2022).

A Figura 36 mostra que, nos experimentos desta pesquisa, os tratamentos com têmpera química com KNO₃, RbNO₃ e KNO₃ + RbNO₃ apresentaram resistência à flexão maiores que os encontrados nos experimentos realizados por outros pesquisadores. Isso se deve, muito provavelmente, pela combinação de temperatura e tempo de permanência no banho, durante o tratamento (têmpera química) usado e, também, possivelmente pela microestrutura obtida por meio da metodologia usada neste trabalho. De acordo com estudos anteriores, sabe-se que o processo de difusão depende da temperatura e do tempo de tratamento, entre outros fatores relacionados com a microestrutura do material (BOGUSLAVSKII.; ABROSIMOV; MAKELOVA, 1968). No entanto, quando os materiais cerâmicos são submetidos a altas temperaturas por muito tempo, o relaxamento do estado de tensão também requer atenção especial. (TOOL, 1945). Pesquisas comprovam que a têmpera química tem relação direta com o tempo e a temperatura entre outros fatores como: a composição química do material e sua microestrutura (DAL BÓ *et al.*, 2016a; DAL BÓ; MEDINA, 2018).

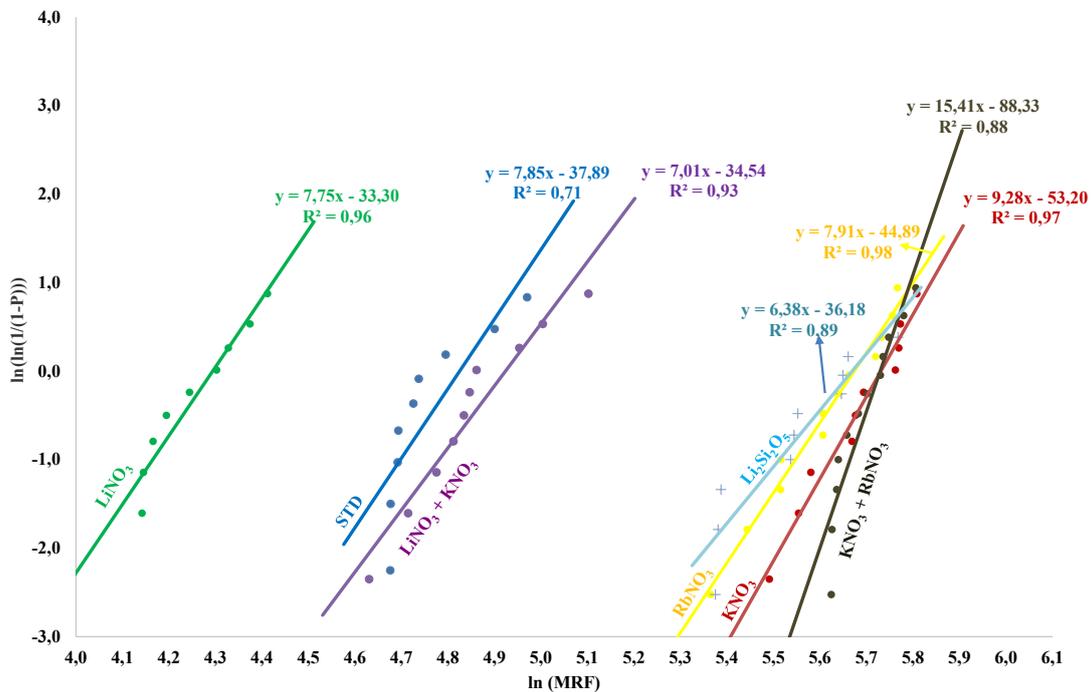
Figura 36 - Resistência à flexão promovida pela troca iônica em porcelana feldspática para aplicações odontológicas.



Fonte: Adaptação de Ruales-Carrera *et al.* (2022).

Com o propósito de melhor estudar a influência do enriquecimento superficial e posterior têmpera química, nos materiais odontológicos, empregou-se a metodologia estatística de Weibull para descrever a resistência à fratura (resistência à flexão MRF). A distribuição de Weibull das amostras ensaiadas pode ser visualizada na Figura 37.

Figura 37 - Distribuição de Weibull (m) da resistência mecânica à flexão (σ_f).



Fonte: Autor, 2001.

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados dos coeficientes angulares da melhor reta, que representam os coeficientes de Weibull (m) das amostras estudadas.

Tabela 7 - Coeficientes de Weibull (m) das amostras ensaiadas.

Amostras	Coefficiente de Weibull (m)
$\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$	7,0
LiNO_3	7,8
STD	7,9
RbNO_3	7,9
KNO_3	9,3
$\text{KNO}_3 + \text{RbNO}_3$	15,4
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	6,4

Fonte: Autor, 2022.

Com relação ao coeficiente de Weibull (m), observa-se uma diferença entre os valores de “m” das amostras tratadas com KNO_3 e $\text{KNO}_3 + \text{RbNO}_3$ ao compará-las com as demais. As amostras com maior valor do coeficiente de Weibull (m) apresentaram uma reta mais inclinada, em relação às amostras com menor valor do coeficiente de Weibull (m) e, portanto,

menor variabilidade nos valores dos resultados. As curvas das amostras que apresentaram maiores valores de resistência mecânica (tensão), como as tratadas com KNO_3 , RbNO_3 e $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$, localizam-se mais à direita, quando comparadas com as curvas das amostras com pré-tratamento com LiNO_3 , sem tratamento (STD) e as tratadas com $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3$, que apresentaram valores mais baixos de resistência mecânica, com um valor de correlação (R^2) menor que 0,95, indicando a necessidade de um número maior de amostras para validação dos resultados em função da possível presença de mais de uma família de defeitos que podem ter causado a falha.

De modo geral, pelos valores do módulo de Weibull (m) entre os tratamentos a que as amostras foram submetidas (Tabela 7), pode-se observar tendências de aumento no valor de “ m ” para os tratamentos com KNO_3 , RbNO_3 e $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$. O aumento nos valores de “ m ” para esses tratamentos é atribuído, possivelmente, pelo incremento na resistência à flexão, como resultado da troca de íons sódio de menor raio iônico (Na^+), presentes no material, por íons de potássio de maior raio iônico (K^+), presentes no banho do sal de KNO_3 . Efeito semelhante também pode ser observado nos tratamentos com RbNO_3 e $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$, o incremento na resistência à flexão é o resultado da troca de íons potássio de menor raio iônico (K^+), presentes no material, por íons de maior raio iônico (Rb^+), presentes no banho do sal de RbNO_3 .

O tratamento com $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$ levou a um incremento na resistência à flexão. Inicialmente, pela troca de íons sódio de menor raio iônico (Na^+), presentes no material, por íons potássio de maior iônico (K^+), presentes no banho do primeiro tratamento. Posteriormente, ocorreu uma nova troca iônica, a troca de íons sódio (Na^+) e de potássio (K^+) de menor raio iônico, presentes no material, oriundos da composição e, também, íons potássio presentes na superfície, resultado do primeiro tratamento realizado com sal fundido de KNO_3 e que foram trocados por íons de rubídio de maior raio iônico (Rb^+), presentes no banho de sal fundido de RbNO_3 . Pela análise, um valor mais alto de “ m ” (módulo de Weibull) sugere que os tratamentos com KNO_3 e $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$ asseguram um erro menor na estimativa de resistência, conseqüentemente maior confiabilidade mecânica (DELLA BONA; ANUSAVICE; DEHOFF, 2003; WEIBULL, 1951).

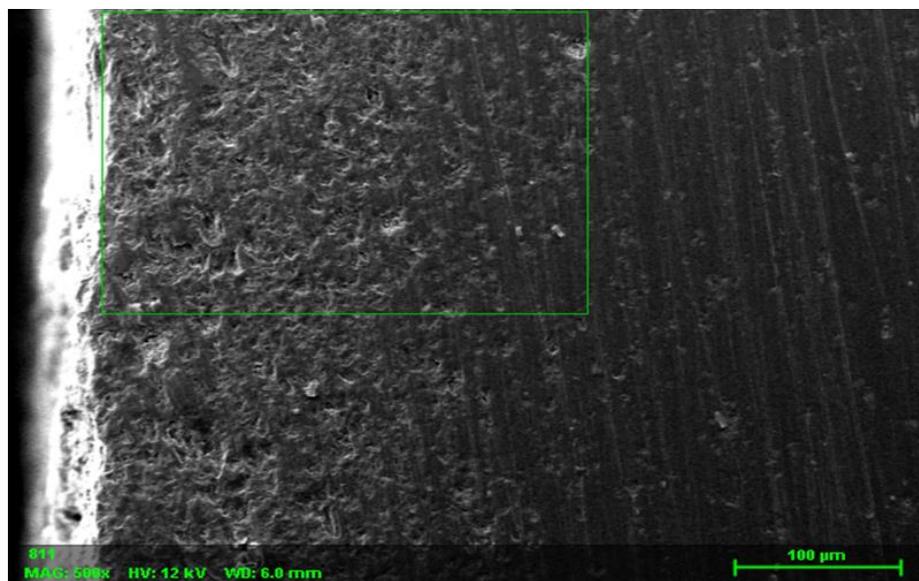
4.2.3. Estudo do processo de difusão iônica

Para o estudo do processo de difusão iônica foram feitas três análises: têmpera química com KNO_3 ; têmpera química com RbNO_3 ; e pré-têmpera com KNO_3 e têmpera química com RbNO_3 .

4.2.3.1. Têmpera química com KNO_3

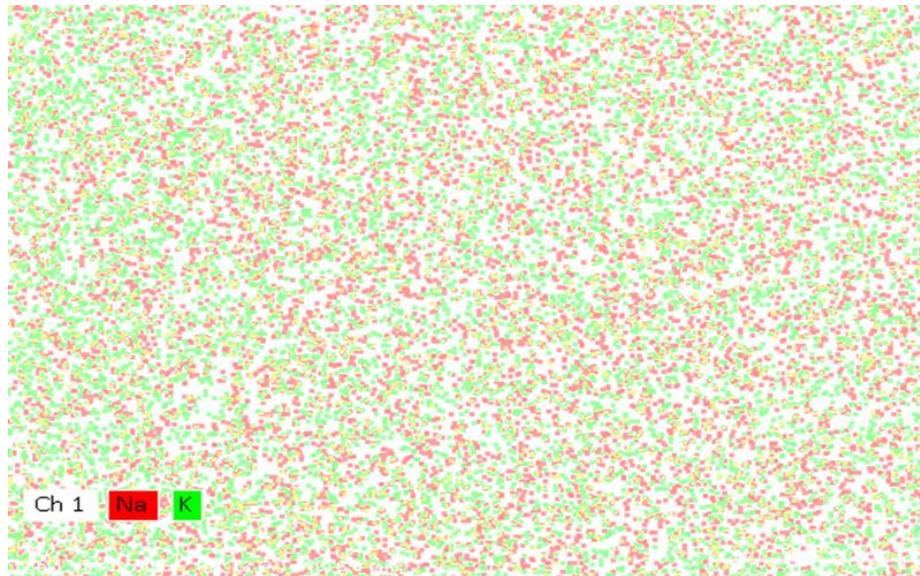
A Figura 38 apresenta a microestrutura da seção transversal, que identifica a profundidade da área próxima à superfície onde foi realizada a análise de EDS (espectroscopia por energia dispersiva), para visualização do perfil de concentração de Na^+ e K^+ . A Figura 39 mostra o perfil de concentração de Na^+ e K^+ , na seção transversal da porcelana feldspática temperada quimicamente com KNO_3 .

Figura 38 - Microestrutura da seção transversal da porcelana feldspática temperada quimicamente com KNO_3 (500 \times).



Fonte: Autor, 2022.

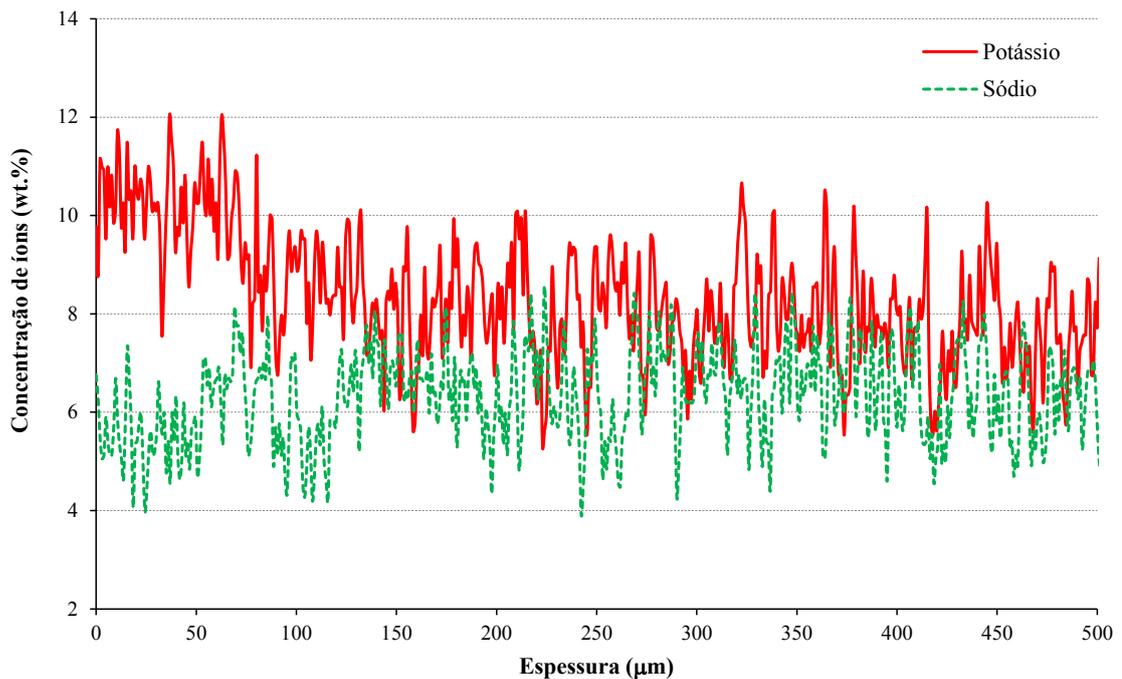
Figura 39 - Mapeamento elemental por EDX da seção transversal próxima à superfície da porcelana feldspática temperada quimicamente com KNO_3 .



Fonte: Autor, 2022.

Para uma melhor visualização do perfil de interdifusão do íon potássio (K^+), apresentado na Figura 39, realizou-se uma análise de imagem usando o *software ImageJ*.

Figura 40 - Análise de imagem da amostra temperada quimicamente com KNO_3 . Perfil de concentração de íon potássio (K^+) e íon sódio (Na^+) para a cerâmica feldspática na profundidade da superfície selecionada.



Fonte: Autor, 2022.

A figura 40 apresenta a análise de imagem da amostra temperada quimicamente com KNO_3 , com o perfil de concentração de íon potássio (K^+) e íon sódio (Na^+), para a cerâmica feldspática, na profundidade da superfície selecionada.

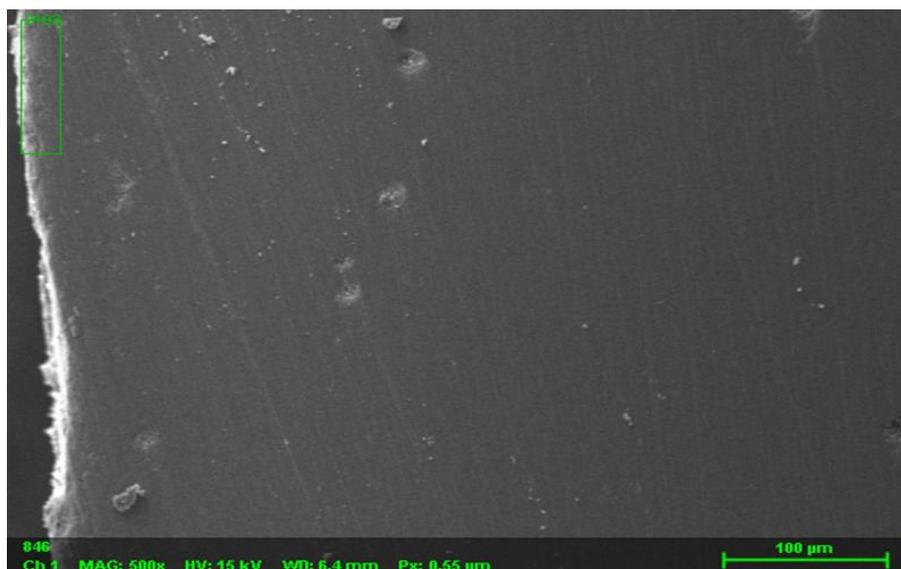
Com a análise de imagem realizada, na superfície da amostra, é possível observar que houve troca iônica entre o Na^+ e o K^+ . Por outro lado, nota-se que o perfil de concentração de ambos os íons variou até $\sim 150 \mu\text{m}$. Conseqüentemente, a análise microestrutural do estudo da difusão dos íons K^+ corrobora os resultados de resistência mecânica em que se obteve um incremento de 149,6% na resistência à flexão das amostras temperadas quimicamente com KNO_3 em relação às amostras de controle (STD).

4.2.3.2. Têmpera química com RbNO_3

Na Figura 41 apresenta-se a microestrutura da seção transversal que identifica a profundidade da área, próxima à superfície em que se realizou a análise de EDS (espectroscopia por energia dispersiva), para visualização da concentração de Rb^+ e K^+ .

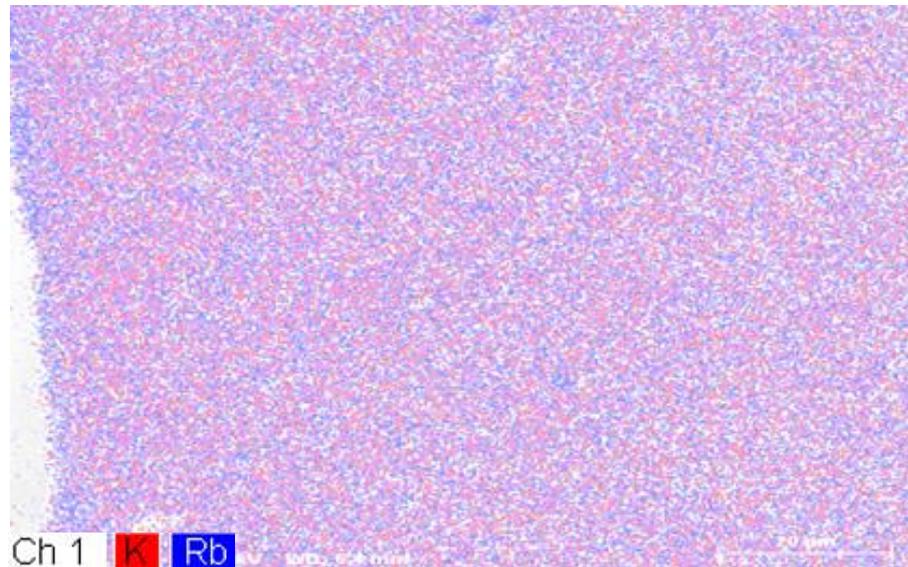
Pode-se observar, na Figura 42, o perfil de concentração de Rb^+ e K^+ na seção transversal da porcelana feldspática temperada com RbNO_3 .

Figura 41 - Microestrutura da seção transversal da porcelana feldspática temperada quimicamente com RbNO_3 (500 \times).



Fonte: Autor, 2022.

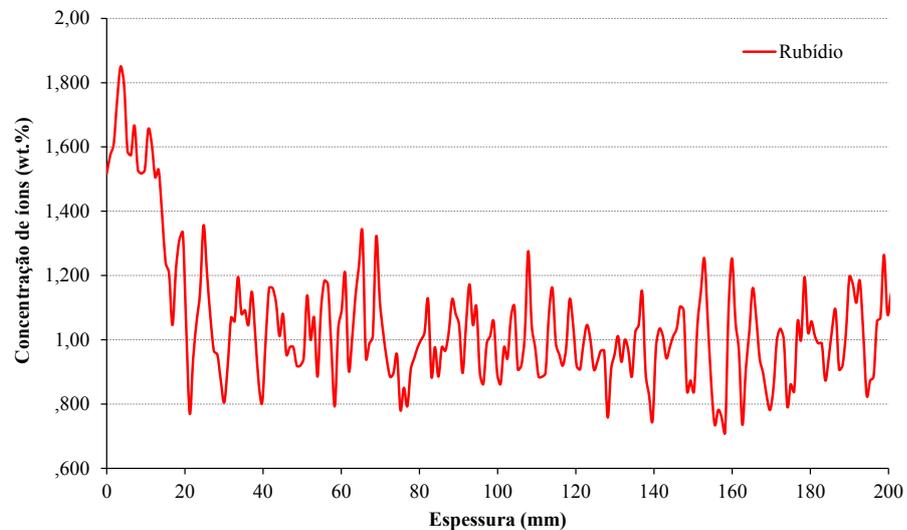
Figura 42 - Mapeamento elementar por EDX da seção transversal próxima à superfície da porcelana feldspática temperada quimicamente com RbNO_3 .



Fonte: Autor, 2022.

Para visualizar melhor o perfil de interdifusão do íon rubídio (Rb^+), apresentado na Figura 42, foi realizada uma análise de imagem usando o *software ImageJ*. Pelo gráfico apresentado a seguir (Figura 43), pode-se perceber que a interdifusão ocorreu até, aproximadamente, 40 μm da superfície da porcelana feldspática.

Figura 43 - Análise de imagem da amostra temperada quimicamente com RbNO_3 . Perfil de concentração de íons rubídio (Rb^+) para a cerâmica feldspática, na profundidade da superfície selecionada.



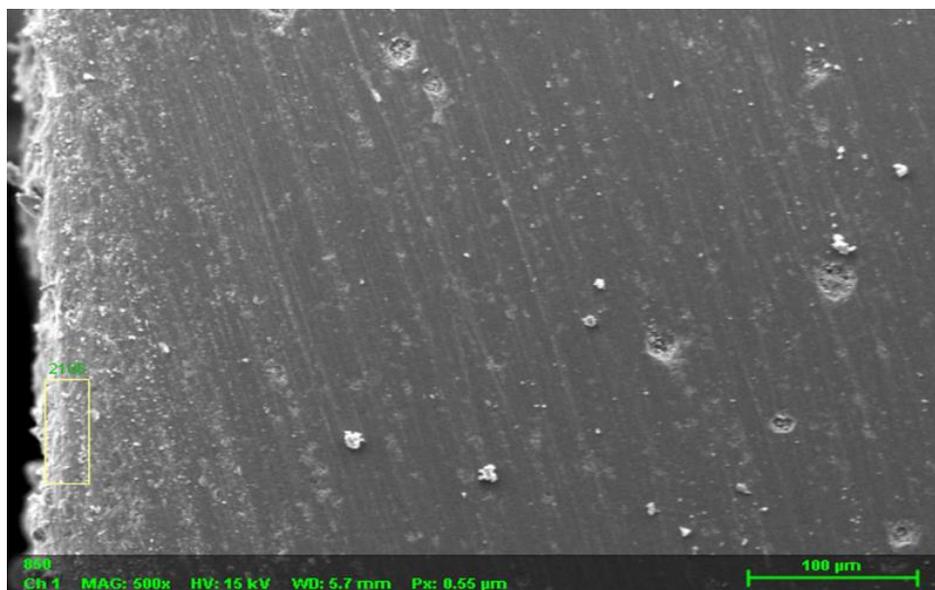
Fonte: Autor, 2022.

Constata-se, por meio da análise de imagem realizada na superfície da amostra, que houve a troca iônica entre o Rb^+ e o K^+ . Nota-se, contudo, que o perfil de concentração de íon Rb^+ variou até $\sim 20 \mu\text{m}$ a partir da superfície. Dessa forma, a análise microestrutural do estudo da difusão dos íons Rb^+ corrobora os resultados de resistência mecânica, em que se obteve um incremento de 133,9%, na resistência à flexão das amostras temperadas quimicamente com RbNO_3 em relação à amostra de controle (STD).

4.2.3.3. Pré-têmpera com KNO_3 e têmpera química com RbNO_3

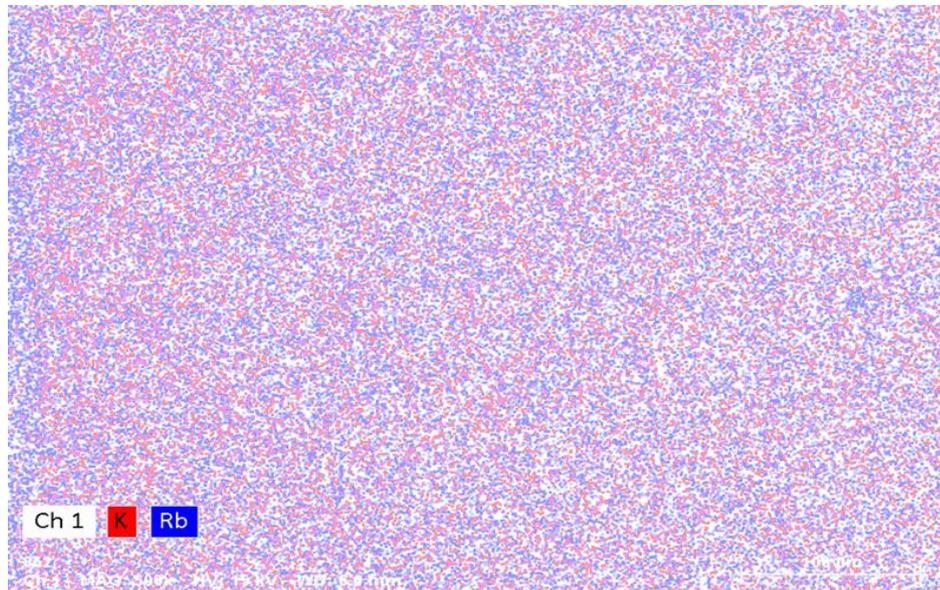
Pode-se observar na Figura 44 a microestrutura da seção transversal que identifica a profundidade da área próxima à superfície em que se realizou a análise de EDS (espectroscopia por energia dispersiva) para visualização da concentração de Rb^+ e K^+ . A Figura 46 mostra o perfil de concentração dos íons Rb^+ e K^+ na seção transversal da porcelana feldspática pré-temperada com KNO_3 e têmpera posteriormente com RbNO_3 .

Figura 44 - Microestrutura da seção transversal da porcelana feldspática pré-temperada com KNO_3 e posteriormente temperada com RbNO_3 (500 \times).



Fonte: Autor, 2022

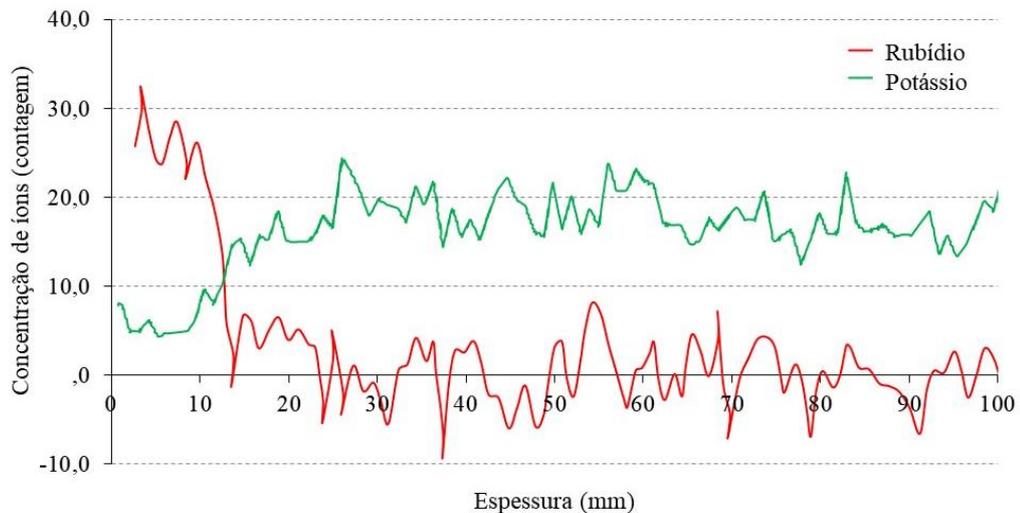
Figura 45 - Espectroscopia da seção transversal próxima à superfície da porcelana feldspática pré-tratada com KNO_3 e posterior têmpera química com RbNO_3 .



Fonte: Autor, 2022.

O perfil de interdifusão do íon rubídio (Rb^+) pode ser visualizado na Figura 45. Para a análise de imagem utilizou-se o *software ImageJ*. Pelo gráfico da Figura 46 constata-se que a interdifusão ocorreu até $\sim 30 \mu\text{m}$ da superfície da porcelana feldspática.

Figura 46 - Perfil de concentração de íon rubídio (Rb^+) e íon potássio (K^+) para a cerâmica feldspática pré-temperada com KNO_3 e posterior temperada quimicamente com RbNO_3 .



Fonte: Autor, 2022.

A análise de imagem, realizada na superfície da amostra, evidencia a troca iônica entre o Rb^+ e o K^+ . Cumpre enfatizar que o perfil de concentração de íon Rb^+ variou até $\sim 30 \mu\text{m}$ a partir da superfície. Dessa forma, a análise microestrutural do estudo da difusão dos íons Rb^+ corrobora os resultados de resistência mecânica, em que foi obtido um incremento de 153,7% na resistência à flexão das amostras pré-tratadas com KNO_3 e, posteriormente, temperadas quimicamente com RbNO_3 em relação às amostras de controle (STD).

Neste capítulo estudou-se a influência da modificação superficial de cerâmicas odontológicas na resistência mecânica à flexão e no módulo de Weibull após submeter as amostras ao processo de têmpera química. A aplicação da técnica de fundição por cera perdida, para a confecção das amostras, mostrou-se adequada, possibilitando o estudo de propriedades mecânicas em materiais com comportamento frágil.

Quanto ao incremento da resistência à flexão, em função da têmpera química, observou-se que o tratamento com pré-têmpera, para enriquecimento superficial com íons de menor raio iônico, na superfície da cerâmica odontológica feldspática, não levou a um incremento significativo da resistência mecânica. Em contrapartida, o processo de têmpera química com o intercâmbio de íons de menor raio iônico (presentes no material) por íons de maior raio iônico (presentes no banho de sal fundido) criaram um estado de tensão de compressão na superfície dos materiais, proporcionando um incremento na resistência à flexão.

Os melhores resultados obtidos com têmperas, envolvendo íons K^+ e Rb^+ , mostraram que pode ultrapassar a resistência mecânica do dissilicato de lítio. Assim, torna-se viável o uso de porcelana feldspática para tratamentos odontológicos com facetas e lentes de contato, mantendo as propriedades mecânicas do dissilicato de lítio, conforme dados apresentados nesta pesquisa.

O perfil de concentração dos íons K^+ e Rb^+ , na microestrutura da seção transversal das amostras, confirma que ocorreu a troca iônica na superfície do material até, aproximadamente, $150 \mu\text{m}$, no caso da têmpera com KNO_3 , e de até $30 \mu\text{m}$, no caso da têmpera com RbNO_3 . A troca catiônica provocada pelo processo de têmpera química desenvolveu tensões residuais de compressão na superfície. Fato esse relacionado à diferença entre os raios dos íons trocados, durante o processo de têmpera química.

A análise do módulo de Weibull mostrou que o intercâmbio de íons K^+ e Rb^+ , por meio da têmpera química com KNO_3 e RbNO_3 , apresentou menor dispersão dos valores de

resistência mecânica à flexão. Indicando, por conseguinte, uma melhor confiabilidade mecânica para os materiais tratados quimicamente com KNO_3 e RbNO_3 .

5. EFEITO DA TÊMPERA QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES COLORIMÉTRICAS DE PORCELANAS ODONTOLÓGICAS FELDSPÁTICAS

A porcelana feldspática para fins odontológicos é um material que apresenta excelentes propriedades colorimétricas, dentre elas a translucidez, o que permite a passagem da luz e confere resultados ópticos muito próximos aos do dente natural (AWAD *et al.*, 2015; TURGUT; BAGIS, 2011). Contudo, esse material apresenta resistência mecânica à flexão considerada insuficiente para muitas aplicações odontológicas (60-70 MPa), limitando seu uso a áreas de grande esforço mastigatório e em elementos odontológicos de baixa espessura, como facetas e lentes de contato (KELLY; BENETTI, 2011; SAILER *et al.*, 2015; SARI *et al.*, 2018).

Há muitas pesquisas desenvolvidas a fim de melhorar as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos. Uma dessas linhas de pesquisas tem sido a adição de partículas de preenchimento na matriz vítrea. Nesse sentido, nos últimos anos, a leucita foi incorporada à matriz cerâmica feldspática, incrementando, por conseguinte, sua resistência à flexão a valores entre 160-250 MPa (MONTAZERIAN; ZANOTTO, 2017). Isso proporcionou o uso das cerâmicas vítreas ricas em leucita em restaurações posteriores, coroas unitárias e próteses fixas com até três elementos.

As cerâmicas ultrafinas de porcelana (facetas e lentes de contato) representam uma abordagem mais conservadora, em comparação com as restaurações de cerâmica pura e permitem translucidez superior (TURGUT; BAGIS, 2013; HEFFERMAN *et al.*, 2002). O desafio com as facetas e as lentes de contato de porcelana é alcançar a estética ideal que, frequentemente, inclui alterações de cores, com preparo limitado do esmalte (TUNG *et al.*, 2002). Estudos anteriores mostraram que os cimentos, para aderência das restaurações de porcelana (facetas e lentes de contato ultrafinas), com diferentes tonalidades, podem influenciar a cor final das restaurações (YILMAZ *et al.*, 2008).

As facetas e lentes de contato de porcelana são próteses de espessura fina, coladas sobre a superfície dos dentes naturais e/ou estruturas de metalocerâmica ou cerâmica pura. Elas restauram a superfície facial e parte da face proximal de dentes anteriores que requerem um tratamento estético. Normalmente, consistem em conchas finas de porcelana, aderidas na superfície em que se gravou com ácido fluorídrico para permitir a adesão mecânica. As

facetos e as lentes de contato ultrafinas são coladas ao esmalte do dente, previamente preparado com um ataque de ácido fluorídrico, usando, posteriormente, um cimento à base de resina (BURKE, 2012; EL-MOWAFY; EL-AAWAR; EL-MOWAFY, 2018).

As facetos (com espessuras de $\sim 0,6$ mm) e lentes de contato (com espessuras $\leq 0,4$ mm) (GUESS *et al.*, 2013) compostas por porcelana feldspática são usadas atualmente por seu apelo estético, sendo consideradas o suprassumo odontológico nesse quesito. Ainda, a cerâmica feldspática possui comprovada biocompatibilidade e previsibilidade a longo prazo, tornando um procedimento de restauração confiável para o tratamento de dentes na área frontal da boca (AYKOR; OZEL, 2009).

Apesar dos aspectos positivos, muitos vinculados à parte estética, a porcelana odontológica à base de feldspatos apresenta resistência mecânica, muitas vezes, considerada insuficiente para muitas aplicações. Por esse motivo, a porcelana feldspática vem sendo rotineiramente substituída pelo dissilicato de lítio que apresenta maior resistência mecânica. Embora tenha essa característica, o dissilicato de lítio não apresenta propriedades colorimétricas tão similares aos dentes naturais, se comparado à porcelana feldspática.

A porcelana odontológica feldspática é um material capaz de incrementar sua resistência mecânica mediante tratamentos como a têmpera química, que se baseia na substituição iônica entre íons. Como já citado, os íons presentes na porcelana feldspática são substituídos pelos íons que estão nos banhos de sais fundidos. Esse processo leva ao desenvolvimento de tensões residuais de compressão na superfície do material, incrementando, por essa razão, algumas propriedades mecânicas, como a resistência à flexão. Porém, as características estéticas, como cor e translucidez, devem ser mantidas (RUALES-CARRERA *et al.*, 2019).

Silva (2021), em seu estudo realizado com materiais odontológicos à base de dissilicato de lítio, evidenciou que o processo de têmpera química não alterou, significativamente, a translucidez do material, uma importante característica estética. Também observou a estabilidade de cor; dentro do mesmo grupo foram encontrados valores de $0,69$ e $0,64\Delta E_{00}$, antes e após a têmpera, respectivamente. Com isso, a variação de cor encontrada após a têmpera química, em dissilicato de lítio, foi inferior à diferença de cor encontrada, quando a cerâmica à base de dissilicato de lítio foi submetida à queima de esmalte estendida e convencional (recomendada pelo fabricante) em estudo anterior ($0,81\Delta E_{00}$), que foram comprovados serem clinicamente imperceptíveis (AURÉLIO; DORNELES; MAY, 2017).

Ainda que a manutenção da cor e translucidez das cerâmicas odontológicas sejam relevantes para a estética, não se encontrou nenhum estudo acerca da influência do processo de têmpera química sobre as propriedades colorimétricas de porcelanas odontológicas feldspáticas.

Em razão disso, o presente capítulo teve como objetivo estudar a influência do processo de têmpera química com nitrato de potássio (KNO_3) e com nitrato de rubídio (RbNO_3) sobre as propriedades colorimétricas como cor e translucidez de porcelanas odontológicas feldspáticas, tendo como foco estudar a influência desses tratamentos químicos sobre o comportamento da porcelana odontológica feldspática para uso em facetas e lentes de contato (cerâmicas ultrafinas).

Nas seções seguintes disserta-se sobre propriedades colorimétricas; têmpera química; materiais e métodos; resultados e discussão.

5.1. PROPRIEDADES COLORIMÉTRICAS

As propriedades colorimétricas, em relação às cerâmicas odontológicas, podem ser classificadas em cor e translucidez. A seguir, trata-se dessas duas classificações.

5.1.1. Cor

A cor é um fenômeno físico que depende da presença da luz. A cor não é uma característica apenas do objeto, mas também da luz que incide sobre ele (O'BRIEN; GROH; BOENKE, 1989).

Em conformidade com Ozcelik *et al.* (2008), a cor é um dos determinantes mais importantes da aparência estética das restaurações odontológicas que se percebe por meio da absorção e reflexão dos vários comprimentos de onda da luz visível. A principal preocupação com a correspondência de cores surge, inicialmente, de diferenças estruturais que existem entre as restaurações metalocerâmicas e os dentes naturais.

Essa diferença deve-se à presença da subestrutura metálica. A subestrutura metálica é uma parte essencial de uma restauração metalocerâmica, fornece resistência e rigidez necessárias para a função clínica. No entanto, sua presença tem um efeito negativo sobre a estética da restauração (O'BRIEN; GROH; BOENKE, 1989; WATAHA, 2002).

A cor dos materiais dentários é frequentemente expressa usando o sistema CIELab. No sistema de cores CIELab, cada cor é definida por três coordenadas, no espaço de cores (OZCELIK *et al.*, 2008; STAVRIDAKIS *et al.*, 2004).

Essas coordenadas são expressas como L^* que representa a luminosidade (que vai do preto ao branco), a^* coordenada cromática (eixo verde-vermelho) e b^* (eixo amarelo-azul). A diferença de cor (ΔE) entre dois objetos ou duas medidas pode ser calculada, usando a equação (YIMING, 2003):

$$\Delta E_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (10)$$

$$\Delta E_{ab} = [(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2]^{1/2} \quad (11)$$

Entretanto, estudos mostraram que há uma variação na sensibilidade das coordenadas $L^*a^*b^*$, no espaço de cor CIELab (GHINEA *et al.*, 2010; KANG *et al.*, 2018; PEREZ *et al.*, 2011). Por esse motivo, a CIE desenvolveu uma fórmula (CIEDE2000) que apresenta maior ajuste na análise das diferenças de cor e emprega funções de ponderação, para avaliar as imprecisões encontradas (KANG *et al.*, 2018; PEREZ *et al.*, 2011).

Com isso, a fórmula CIEDE2000 fornece uma avaliação mais precisa nos limiares de diferenças de cor (PEREZ *et al.*, 2011). Ela incorpora as funções de ponderação S_L , S_C e S_H , um termo de rotação (RT) que explica a interação entre matiz e croma, na região azul, uma modificação da coordenada a^* , e fatores paramétricos (K_L , K_C e K_H) responsáveis pela influência das condições de iluminação (PEREZ *et al.*, 2011).

A fórmula CIEDE2000 é representada por:

$$\Delta E_{00} = \left[\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H} \right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C} \right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H} \right) \right]^{1/2} \quad (12)$$

Os valores ΔE são usados para descrever se as mudanças na tonalidade geral são perceptíveis ao observador humano. Essa magnitude da diferença de cores baseia-se na percepção humana da cor; diferenças de cor maiores que a unidade no ΔE são visualmente detectáveis por 50% dos observadores humanos (BERNS; REIMAN, 2002).

Para os autores Turgut e Bagis (2011), a diferença de cor (ΔE) indica se uma mudança na tonalidade geral pode ser percebida por um observador humano. A correspondência de cores clínica pode ser classificada de acordo com esses valores de ΔE . Com base em estudos clínicos, valores de ΔE de 3,5 unidades são inaceitáveis (O'BRIEN, 2002). Vários outros estudos (OZCELIK *et al.*, 2008; TURGUT; BAGIS, 2011) também consideraram clinicamente aceitáveis diferenças de cor superiores a 3,5 entre facetas e os dentes.

Esses autores supramencionados afirmam que a correspondência clínica de cores pode ser classificada de acordo com os valores de ΔE . Uma variedade de valores de limiares visuais foi relatada em diversos estudos relacionados a dentes. Inúmeras fórmulas de diferença de cores estão em uso; há mais de 30 anos de pesquisa sobre o limiar em odontologia.

Estudos recentes relataram que a nova fórmula de diferença de cor CIEDE2000 proporciona um ajuste melhor do que a fórmula CIELAB na avaliação das tolerâncias visuais. Nessa fórmula (CIEDE2000), valores de $<0,8\Delta E_{00}$ são interpretados como excelentes, ou seja, não são detectadas diferenças por nenhum observador; e $0,8 \leq \Delta E_{00} \leq 1,8$ pode ser detectada por algum dos observadores, porém são considerados clinicamente aceitáveis (GHINEA *et al.*, 2010; PARAVINA; PÉREZ; GHINEA, 2019).

O'Brien (2002) e Ozcelik *et al.* (2008) também classificaram os valores de ΔE em termos de aceitação clínica, e concluíram que, sob condições clínicas descontroladas, pequenas diferenças de cor não seriam perceptíveis, porque as diferenças médias de cor abaixo de 3,7 foram classificadas como correspondência no ambiente oral.

5.1.2. Translucidez

O mercado odontológico hoje oferece grande variedade de materiais, sistemas cerâmicos e resinas, trazendo uma diversidade de opções, acompanhada de muitas dúvidas sobre a escolha de que material usar. Dada a importância de uma restauração dentária totalmente integrada, que cumpra tanto suas funções mecânicas quanto as exigências estéticas, é necessário um conhecimento profundo sobre o comportamento de tecidos dentários e a relação desses materiais restauradores com os fenômenos físicos e ópticos (VILLARROEL *et al.*, 2011).

A translucidez é enfatizada como um dos fatores primordiais no controle do resultado estético (KELLY; BENETTI, 2011), porque faz com que as restaurações à base de cerâmica e

resina se pareçam mais com os dentes naturais (PIRES-DE-SOUZA *et al.*, 2009). Por sua capacidade de permitir a passagem e dispersão de luz, a translucidez pode ser descrita como um estado entre total opacidade e transparência. Translucidez quando a luz é difundida em vez de refletida ou absorvida (TURGUT *et al.*, 2014).

A translucidez é determinada pelo parâmetro de translucidez (PT), que é calculado a partir da diferença das coordenadas $L^*a^*b^*$, medidas sobre um fundo preto e outro branco (PERRONI *et al.*, 2017; WANG; TAKAHASHI; IWASAKI, 2013). Se o material for completamente opaco, o valor do parâmetro de translucidez (PT) é zero. À medida que a translucidez do material aumenta, o valor do PT também aumenta (POROJAN *et al.*, 2020). A seguinte fórmula é empregada, no cálculo do parâmetro de translucidez:

$$PT = \left[(L_B^* - L_W^*)^2 + (a_B^* - a_W^*)^2 + (b_B^* - b_W^*)^2 \right]^{1/2} \quad (13)$$

onde:

PT – Parâmetro de translucidez

L_B^* – Luminosidade no fundo preto (em inglês *black*)

L_W^* – Luminosidade no fundo branco (em inglês *white*)

a_B^* – Coordenada vermelho/verde no fundo preto (em inglês *black*).

a_W^* – Coordenada vermelho/verde no fundo branco (em inglês *white*).

b_B^* – Coordenada amarelo/azul no fundo preto (em inglês *black*).

b_W^* – Coordenada amarelo/azul no fundo branco (em inglês *white*).

De forma complementar, a razão de contraste (RC) é uma maneira de comparar a opacidade de materiais restauradores translúcidos (DELLA BONA; NOGUEIRA; PECHO, 2014; SHONO; AL NAHEDH, 2012). O resultado de RC pode variar entre 0,0 (um material transparente) a 1,0 (um material totalmente opaco) (DELLA BONA; NOGUEIRA; PECHO, 2014).

Para avaliação da RC, amostras são mensuradas no espectrofotômetro usando o sistema CIEXYZ sobre fundos branco e preto absolutos. Os valores obtidos são calculados com a fórmula representada pela razão entre a reflectância, no fundo preto, e a reflectância, no fundo branco Y_B/Y_W (SKYLLOURIOTIS; YAMAMOTO; NATHANSON, 2017):

$$RC = \frac{Y_B}{Y_W} \quad (14)$$

onde:

RC – Razão de contraste

Y_B – Reflectância no fundo preto (em inglês *black*).

Y_W – Reflectância no fundo branco (em inglês *white*).

A espessura do material é um dos fatores que mais influenciam os valores de cor e translucidez. Wang, Takahashi e Iwasaki (2013) compararam o parâmetro de translucidez de materiais cerâmicos como IPS e.max Press, IPS e.max CAD e zircônia, em diversas espessuras, e verificaram que os valores da translucidez do dissilicato de lítio variaram de 2,2 a 25,3. O aumento no valor da translucidez estava diretamente relacionado à diminuição na espessura e ao material cerâmico analisado. As cerâmicas vítreas foram as que alcançaram os valores de translucidez mais próximos aos dos dentes naturais, com variações de 14,9 a 19,6 (WANG; TAKAHASHI; IWASAKI, 2013).

5.2. TÊMPERA QUÍMICA

Dá-se o nome ao processo de intercâmbio catiônico de têmpera química, já tratado inicialmente na introdução desta pesquisa. Esse processo é bastante utilizado na área odontológica, no que se refere à cerâmica odontológica. Em razão de que as facetas ultrafinas podem apresentar trincas. Guess *et al.* (2013) divulgaram um estudo sobre isso e chegaram ao resultado de que 75% das facetas, em testes com espessuras diversas, apresentaram formação de trincas longitudinais de 12,5%, que se estendem até a raiz do dente.

Diante de dados como estes, há um método que pode ser aplicado para aumentar a resistência à tração da cerâmica, criando uma camada compressiva na superfície (DUNN; LEVY; REISBICK, 1977).

Como foi amplamente estudado nesta pesquisa, esse método pode ser físico ou químico. Adota-se para este trabalho o processo de têmpera química. Trata-se de um método prático que consiste na troca catiônica, íons monovalentes de pequeno raio (estão no material cerâmico) são substituídos por íons monovalentes de maior raio (provenientes de uma fonte externa, geralmente um sal fundido).

Essa troca promove um estado de tensão residual de compressão na superfície da cerâmica, ocorrendo uma alteração substancial em suas propriedades mecânicas, como a resistência à flexão, tenacidade à fratura e a dureza do material (MARTIN *et al.*, 1964; KARLSSON; JONSON; STÅLHANDSKE, 2010; VARSHNEYA, 2010).

Posto isso, a partir de uma temperatura alta o suficiente para promover a difusão iônica, o álcali inicial, presente no material, é eliminado e substituído por um álcali com maior raio, proveniente de uma fonte externa (tipicamente um sal). O par iônico mais comum usado em têmperas químicas é o Na^+/K^+ , enquanto pares alternativos, como Li^+/Na^+ e K^+/Rb^+ são usados ocasionalmente, dependendo da composição do material (YOSHIMURA; CESAR, 2015).

Geralmente a têmpera é realizada em temperaturas acima da temperatura de fusão do sal e abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Dessa forma, o material ainda se encontra no estado rígido nessa faixa de temperatura. Mesmo que apenas os íons alcalinos sejam suficientemente móveis para percorrer as distâncias necessárias, a temperatura é adequada para que o movimento iônico ocorra de forma relativamente rápida (DUNN; LEVY; REISBICK, 1977).

Os íons Na^+ difundem-se do interior da microestrutura do material cerâmico e deslocam-se para o sal durante o processo ao mesmo tempo que os íons K^+ difundem-se do sal para o interior da microestrutura do material cerâmico ($J_{\text{Na}^+} = J_{\text{K}^+}$), mantendo a eletroneutralidade do processo.

5.3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção subdivide-se em: confecção das amostras; têmpera química; mensuração das coordenadas $L^*a^*b^*$; cálculo das diferenças de cor, luminosidade, croma e matiz; e cálculos do parâmetro de translucidez (PT) e razão de contraste (RC).

5.3.1. Confecção das amostras

As amostras, discos de porcelana odontológica feldspática com 14 ± 2 mm de diâmetro e $1,2 \pm 0,2$ mm de espessura, foram confeccionadas pelo método da cera perdida, conforme descrito no capítulo três, seção 3.1 e apresentado no fluxograma da figura 15 deste trabalho.

5.3.2. Têmpera química

As amostras ($n = 63$) foram divididas em seis grupos: 1) o grupo STD (padrão – sem tratamento) são as amostras que não receberam nenhum tratamento (grupo de controle); 2) o grupo LiNO_3 : as amostras que receberam um tratamento de pré-têmpera com nitrato de lítio fundido a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h para adição de íons Li^+ ; 3) o grupo KNO_3 : as amostras que receberam uma têmpera química com nitrato de potássio fundido a $480\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h; 4) o grupo $\text{LiNO}_3+\text{KNO}_3$ foi o grupo que, após receber a pré-têmpera com nitrato de lítio, receberam uma têmpera química com nitrato de potássio a $480\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h; 5) o grupo RbNO_3 : as amostras receberam têmpera química com nitrato de rubídio a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h; e 6) o grupo $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$: grupo que após receber pré-têmpera com KNO_3 a $480\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, foram submetidos a uma nova têmpera química com nitrato de rubídio fundido a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

O nitrato de potássio (KNO_3 , Química Moderna, PA ACS, 99%, Brasil) foi fundido à $480\text{ }^\circ\text{C}$; as amostras foram imersas nele, durante 5 h. O nitrato de rubídio (RbNO_3 , Química Moderna, PA, $>90\%$), foi fundido a $450\text{ }^\circ\text{C}$, onde as amostras foram imersas no mesmo durante 24 h. Optou-se pela utilização do KNO_3 e RbNO_3 devido ao raio do íon potássio ser maior, quando comparado ao íon sódio; e o raio do íon rubídio ser maior, quando comparado ao íon potássio, ambos presentes na porcelana odontológica feldspática. Foram selecionados os tempos de 5 h para o nitrato de potássio e de 24 h para o nitrato de rubídio pela viabilidade das condições, em laboratórios odontológicos e, também, levando em consideração o tamanho de cada um dos íons e, conseqüentemente, sua difusividade em materiais vítreos.

Realizou-se a têmpera com nitrato de potássio (KNO_3), em forno mufla Jung (Modelo LF2313) a uma velocidade de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $480\text{ }^\circ\text{C}$. Antes da imersão, no banho fundido, as amostras foram previamente mantidas na temperatura do tratamento químico por 10 min a fim de se evitar a sua fratura por choque térmico. Utilizou-se um suporte metálico para que as amostras fossem imersas e mantidas no banho de sal fundido durante 5 h. Posteriormente ao tratamento químico de têmpera, elas foram removidas do forno mufla, lavadas em água corrente para a remoção do excesso de sal e secas em estufa por 24 h para retirar a umidade superficial.

A têmpera com nitrato de rubídio (RbNO_3) foi realizada em forno mufla Jung (Modelo LF2313) a uma velocidade de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $450\text{ }^\circ\text{C}$. Foram seguidos os mesmos

procedimentos descritos anteriormente, excetuando o tempo de duração do banho de imersão de sal fundido que foi de 24 h e o tempo da secagem em estufa, que também foi de 24h.

5.3.3. Mensuração das coordenadas $L^*a^*b^*$

As coordenadas $L^*a^*b^*$ das amostras de porcelana odontológica feldspática foram mensuradas antes da têmpera (STD) e após as têmperas com nitrato de potássio (KNO_3) e com nitrato de rubídio ($RbNO_3$). As amostras limpas e secas foram posicionadas sobre fundos branco absoluto (padrão de calibração CIE $L^* = 92,72$; $a^* = -1,39$; $b^* = 4,18$) e preto absoluto (padrão de calibração CIE $L^* = 6,79$; $a^* = -0,05$; $b^* = 1,45$). Uma gota de propileno glicol (LabSynth, Diadema, São Paulo, Brasil) foi utilizada entre o fundo e a amostra para garantir a continuidade óptica e reduzir o efeito de *edge-loss*. Esse fenômeno ocorre quando há perda de luz entre a amostra e o fundo no momento da mensuração espectrofotométrica. (DOZIĆ *et al.*, 2003).

Todas as amostras foram mensuradas em um espectrofotômetro de esfera de integração (Minolta CM 3600d, Konica Minolta) para a obtenção das coordenadas $L^*a^*b^*$ e mensuradas no seu centro com 3 (três) réplicas, sempre pelo mesmo operador. Foram selecionados para este estudo: modo de refletância, com geometria de medição $d/8^\circ$, observador padrão 2° , comprimento de onda de 360-740 nm (intervalo de 10 nm), área de iluminação/medição em área pequena (3mm), componente especular excluída (SCE) e iluminante padrão D65. As coordenadas $L^*a^*b^*$ (Sistema CIEL $^*a^*b^*$) e xyz (Sistema CIE XYZ) foram registradas no *software* do sistema (OnColor QC, Konica Minolta, Tóquio, Japão).

5.3.4. Cálculo das diferenças de cor, luminosidade, croma e matiz

Para os cálculos das diferenças de cor, luminosidade, croma e matiz os valores das coordenadas $L^*a^*b^*$, antes e após o processo de têmpera química, foram avaliados pelo sistema CIEDE2000, empregando-se a Eq. 12.

Para avaliar as diferenças de cor (ΔE_{00}) foi utilizada a ANOVA de dois critérios (antes e após o processo de têmpera química). As diferenças de luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$), matiz ($\Delta H'$) foram analisadas por ANOVA de medidas repetidas. Comparações múltiplas

foram feitas pelo teste de Tukey HSD ($\alpha \leq 0,05$). Para realização dos testes estatísticos foi utilizado o *software Statistica 10* (Stat Soft Inc., EUA).

5.3.5. Cálculos do parâmetro de translucidez (PT) e razão de contraste (RC)

Como explicitado anteriormente, determinou-se o parâmetro de translucidez (PT) a partir das diferenças entre as coordenadas $L^*a^*b^*$ sobre os fundos branco e preto. O valor obtido, quanto mais alto, significa maior a translucidez do material. Empregou-se a fórmula CIELab para calcular o PT, (Eq. 13), em que B e W referem-se, respectivamente, aos fundos preto e branco.

O cálculo da razão de contraste (RC) foi embasado nas mensurações do sistema CIE XYZ. Os valores de matiz (x), croma (y) e intensidade luminosa (Y) foram obtidos a partir de medidas espectrofotométricas sobre fundos branco e preto absoluto. O RC foi calculado usando a Eq. 14.

Os valores de PT (parâmetro de translucidez) e razão de contraste (RC) foram avaliados por ANOVA a dois critérios (antes e após o processo de têmpera química). Foram feitas comparações múltiplas pelo teste de Tukey HSD ($\alpha \leq 0,05$).

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção apresentam-se os resultados e, juntamente, a análise das coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$ da cor e da translucidez.

5.4.1. Coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$

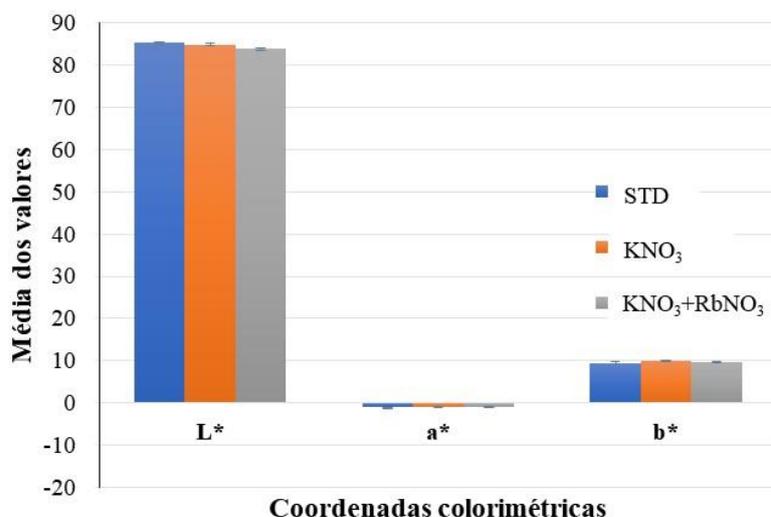
Os valores médios e os desvios-padrão das coordenadas $L^*a^*b^*$, medidas das amostras da porcelana odontológica feldspática antes da têmpera, após a têmpera com nitrato de potássio (KNO_3) e após a têmpera com nitrato de potássio e nitrato de rubídio (KNO_3+RbNO_3) estão apresentados na Tabela 8 e nas Figuras 47 e 48.

Tabela 8 - Médias das coordenadas L*a*b* obtidas para as amostras de porcelana odontológica feldspática antes da têmpera, após a têmpera com KNO₃ e após a têmpera com KNO₃+RbNO₃ (fundos branco e preto).

Amostras	STD			STD+KNO ₃			KNO ₃ +RbNO ₃		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Fundo branco									
1	85,0	-1,1	9,7	84,9	-1,0	10,0	83,8	-0,9	9,9
2	85,1	-1,1	9,4	84,8	-1,1	10,1	83,5	-0,9	9,5
3	85,1	-1,1	9,5	84,5	-1,0	10,0	83,6	-0,9	9,7
4	85,2	-1,2	9,6	84,7	-1,1	9,8	83,7	-0,9	9,5
5	85,4	-1,1	9,1	85,3	-1,1	9,5	83,1	-0,8	9,4
6	85,0	-1,1	9,5	84,9	-1,0	9,9	84,0	-0,9	9,6
7	84,5	-0,9	9,2	84,8	-1,1	9,8	83,8	-1,0	9,9
8	85,2	-1,1	9,8	85,1	-0,9	10,0	84,2	-0,9	9,6
9	85,1	-1,1	9,6	84,7	-1,0	10,1	84,2	-0,9	9,8
10	85,8	-1,0	9,3	85,1	-0,9	9,9	83,9	-0,7	9,7
11	85,2	-1,1	9,5	84,8	-1,0	9,9	84,0	-0,9	9,8
12	85,5	-1,1	9,8	84,7	-1,0	10,0	84,1	-1,0	9,7
M	85,2±0,3	-1,1±0,1	9,5±0,2	84,9±0,2	-1,0±0,1	9,9±0,2	83,8±0,3	-0,9±0,1	9,7±0,2
Fundo preto									
1	79,8	-1,5	4,6	79,6	-1,4	5,0	78,9	-1,4	5,3
2	79,7	-1,5	4,3	79,5	-1,5	4,9	79,1	-1,4	5,1
3	79,9	-1,5	4,4	79,1	-1,5	4,9	78,9	-1,4	5,0
4	79,9	-1,6	4,5	79,5	-1,5	4,8	79,0	-1,4	5,0
5	80,4	-1,5	4,4	80,4	-1,5	4,5	78,9	-1,3	5,1
6	80,5	-1,5	4,8	80,0	-1,5	4,9	79,6	-1,4	5,2
7	79,9	-1,6	4,8	79,8	-1,5	4,7	79,2	-1,5	5,1
8	80,2	-1,5	5,0	80,1	-1,4	5,0	79,8	-1,4	5,1
9	80,0	-1,5	4,6	79,6	-1,5	5,0	79,4	-1,4	5,2
10	81,0	-1,4	4,9	80,7	-1,4	5,2	80,0	-1,3	5,7
11	80,1	-1,6	4,7	79,8	-1,5	5,0	79,4	-1,5	5,2
12	79,9	-1,5	4,7	79,6	-1,5	4,9	79,6	-1,5	5,0
M	80,1±0,4	-1,5±0,1	4,6±0,2	79,8±0,4	-1,5±0,1	4,9±0,2	79,3±0,4	-1,4±0,1	5,2±0,2

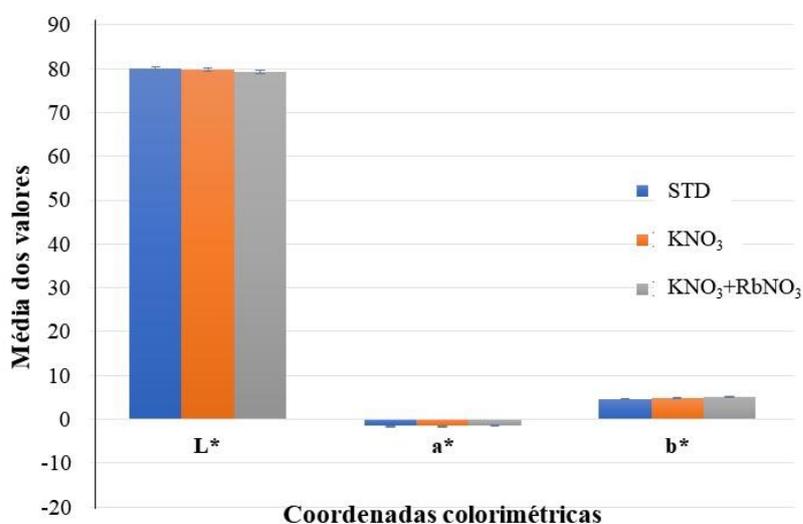
Fonte: Autor, 2022

Figura 47 - Média dos valores das coordenadas L*a*b* no fundo branco.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 48 - Média dos valores das coordenadas L*a*b* no fundo preto.



Fonte: Autor, 2022.

Análise estatística das coordenadas colorimétricas L*a*b*: Os valores de L*a*b* são dados colorimétricos que foram usados para calcular a diferença de cor (ΔE). Suas diferenças estatísticas foram comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha=0,05$) e estão apresentadas nas Tabelas 12, 13 e 14.

Nos dados da Tabela 8 é possível observar que as amostras apresentaram uma leve tendência para o vermelho e azul e ao escurecimento (aumento dos valores de a* e b* e

redução no valor de L^*) após os tratamentos de têmpera química com KNO_3 e KNO_3+RbNO_3 , respectivamente.

5.4.2. Análise de cor

Para calcular as diferenças de cor (ΔE_{00}), luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$), as médias-padrão das amostras antes da têmpera foram utilizadas como referência $L^*=85,2$; $a^*=-1,1$, $b^*=9,5$, de acordo com a Tabela 8.

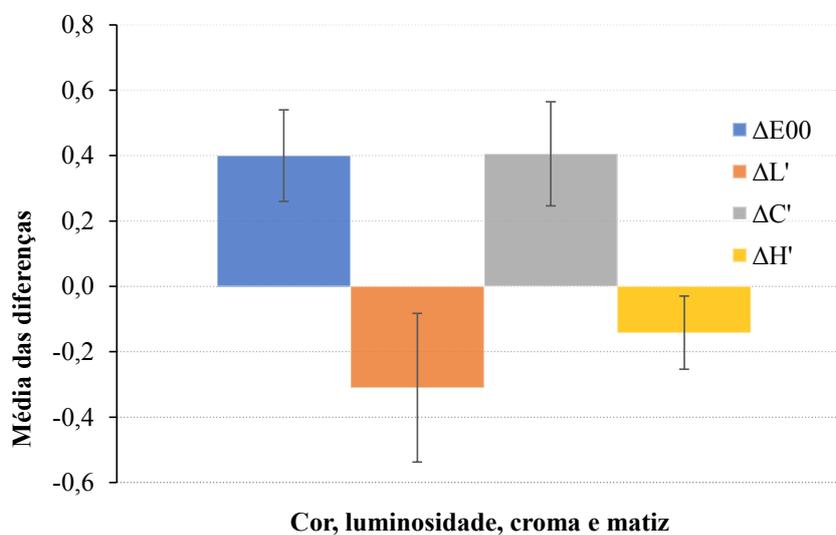
Os valores médios e os desvios-padrão das diferenças de cor (ΔE_{00}), luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$) estão apresentados na Tabela 9 e nas Figuras 49 e 50.

Tabela 9 - Médias das diferenças de cor (ΔE_{00}), luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$) para as têmperas com KNO_3 e KNO_3+RbNO_3 .

Amostras	Têmpera com KNO_3				Pré-têmpera KNO_3 + Têmpera $RbNO_3$			
	ΔE_{00}	$\Delta L'$	$\Delta C'$	$\Delta H'$	ΔE_{00}	$\Delta L'$	$\Delta C'$	$\Delta H'$
1	0,45	-0,30	0,52	-0,21	0,99	-1,37	0,37	-0,34
2	0,49	-0,36	0,60	-0,10	1,12	-1,65	-0,04	-0,29
3	0,58	-0,68	0,49	-0,15	1,05	-1,54	0,14	-0,27
4	0,38	-0,47	0,31	-0,08	1,01	-1,50	-0,02	-0,23
5	0,07	0,11	0,02	0,02	1,46	-2,13	-0,17	-0,37
6	0,30	-0,18	0,36	-0,13	0,83	-1,19	0,10	-0,30
7	0,33	-0,34	0,34	0,01	0,97	-1,39	0,34	-0,18
8	0,41	-0,11	0,45	-0,29	0,71	-1,01	0,07	-0,26
9	0,54	-0,45	0,59	-0,21	0,73	-0,98	0,32	-0,28
10	0,42	-0,07	0,39	-0,35	0,95	-1,25	0,15	-0,51
11	0,38	-0,35	0,41	-0,13	0,85	-1,21	0,25	-0,23
12	0,50	-0,51	0,50	-0,15	0,74	-1,09	0,15	-0,17
M	0,4 ± 0,1	-0,3 ± 0,2	0,4 ± 0,2	-0,2 ± 0,1	0,9 ± 0,2	-1,4 ± 0,3	0,1 ± 0,1	-0,3 ± 0,1

Fonte: Autor, 2022.

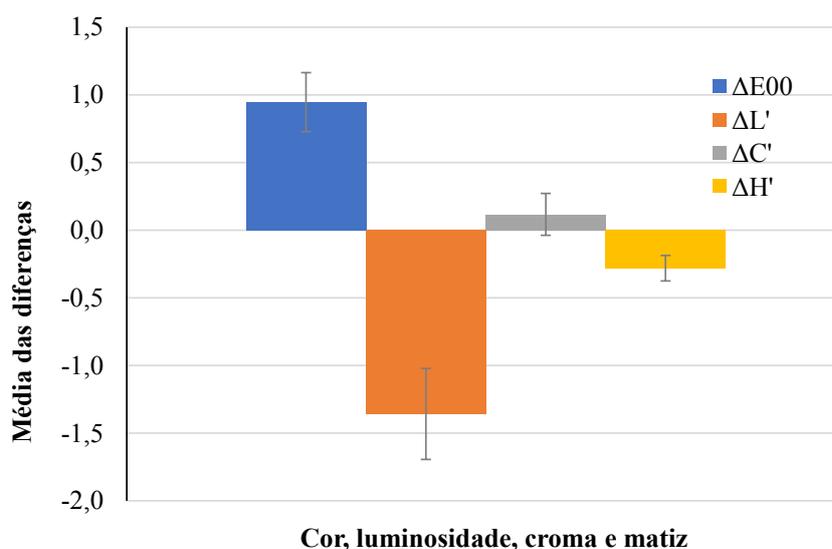
Figura 49 - Diferenças de cor (ΔE_{00}), luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$) para os materiais temperados quimicamente com KNO_3 .



Fonte: Autor, 2022.

Como demonstrado na Figura 49, a variação de cor (ΔE) encontrada nos materiais temperados com KNO_3 foi mais influenciada pela variação da luminosidade (ΔL) e pela variação do croma (ΔC).

Figura 50 - Diferenças de cor (ΔE_{00}), luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$) para os materiais temperados quimicamente com KNO_3+RbNO_3 .



Fonte: Autor, 2022.

Pelos dados apresentados na Figura 50, pode-se notar que a variação de cor (ΔE), encontrada nos materiais temperados com $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$, foi mais influenciada pela variação da luminosidade (ΔL).

As diferenças de cor (ΔE_{00}) foram analisadas pela ANOVA, usando o tipo de têmpera como fator. Vide Tabela 10. As diferenças estatísticas encontradas foram comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha=0,05$).

Tabela 10 – Tabela ANOVA para as diferenças de cor (ΔE_{00}) em relação aos tipos de têmpera empregados.

Fator de variação	SS	df	MS	F	<i>p</i>
Tipos de têmpera	1,79243	1	1,79243	58,6424	<0,001
Erro	0,67244	22	0,03057	-	
Total	2,46487	23	-	-	

Fonte: Autor, 2022.

Em relação às diferenças de cor (ΔE_{00}), os tipos de têmpera empregados mostraram-se significantes. Portanto, pode-se afirmar com 95% de confiança que os processos de têmpera química alteraram a cor da cerâmica feldspática. As medidas de cor (ΔE_{00}) são realizadas, partindo da amostra STD (sem tratamento) e a variação entre as amostras STD (sem tratamento) e as amostras que foram temperadas quimicamente com KNO_3 e $\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$.

A Tabela 11 apresenta os valores da ANOVA, para as diferenças de luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$), em relação aos tipos de têmpera.

Tabela 11 - Teste de comparações múltiplas para as diferenças de cor (ΔE_{00}) encontradas em relação aos tipos de têmpera empregados ($p<0,001$).

Tipos de têmpera	Valores
KNO_3	0,4
$\text{KNO}_3+\text{RbNO}_3$	0,95

Fonte: Autor, 2022.

Na Tabela 12 são apresentados os valores das medidas repetidas para as diferenças de luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$), em relação aos tipos de têmpera testados.

Tabela 12 - ANOVA de medidas repetidas para as diferenças de luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$) em relação aos tipos de têmpera testados.

Fator de varia�o	df	$\Delta L'$				$\Delta C'$				$\Delta H'$			
		SS	MS	F	<i>p</i>	SS	MS	F	<i>p</i>	SS	MS	F	<i>p</i>
Tipos de têmpera	2	6,621	6,621	88,686	<0,001	0,460	0,460	17,900	<0,001	0,115	0,115	11,510	0,0026
Erro	22	1,642	0,075	-	-	0,566	0,026	-	-	0,221	0,01	-	-
Total	23	8,263	-	-	-	1,026	-	-	-	0,336	-	-	-

Fonte: Autor, 2022.

Em rela o às diferenças de luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$), os tipos de têmpera empregados mostraram-se significantes. Utilizou-se o teste de compara es múltiplas de Tukey ($\alpha = 0,05$) para identificar as diferenças encontradas. As diferenças de luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$) encontradas estão nas Tabelas 13, 14 e 15, respectivamente.

Tabela 13 - Teste de compara es múltiplas para as diferenças de luminosidade ($\Delta L'$) encontradas, em rela o aos tipos de têmpera empregados ($p=0,0001$).

Tipos de têmpera	Valores
KNO ₃	-0,31
KNO ₃ +RbNO ₃	-1,36

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 14 - Teste de compara es múltiplas para as diferenças de croma ($\Delta C'$) encontradas, em rela o aos tipos de têmpera empregados ($p=0,0004$).

Tipos de têmpera	Valores
KNO ₃	0,42
KNO ₃ +RbNO ₃	0,14

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 15 - Teste de compara es múltiplas para as diferenças de matiz ($\Delta H'$) encontradas, em rela o aos tipos de têmpera empregados ($p=0,002$).

Tipos de têmpera	Valores
Têmpera KNO ₃	-0,15
Têmpera KNO ₃ + Têmpera RbNO ₃	-0,29

Fonte: Autor, 2022.

Para correlacionar a medida de diferenças de cor com tolerâncias visuais de cor na situação clínica pode-se considerar que todos os valores encontrados de ΔE para luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$) e matiz ($\Delta H'$) encontram-se em níveis aceitáveis ($\Delta E < 3,3$) (HU; JOHNSTON; SEGHI, 2010; RUYTER; NILNER; MÖLLER, 1987).

5.4.3. Análise de translucidez

A translucidez é a propriedade que um material apresenta de permitir a passagem da luz, porém de forma irregular, de modo que os objetos não possam ser vistos com nitidez através deles. (PÉREZ *et al.*, 2010).

Pode-se medir a translucidez por meio do parâmetro de translucidez (PT) (JOHNSTON; MA; KIENLE, 1995).

As diferenças entre as coordenadas $L^*a^*b^*$ foram utilizadas para determinar o padrão de translucidez sobre os fundos branco e preto. A maior translucidez do material é proporcional ao alto valor obtido.

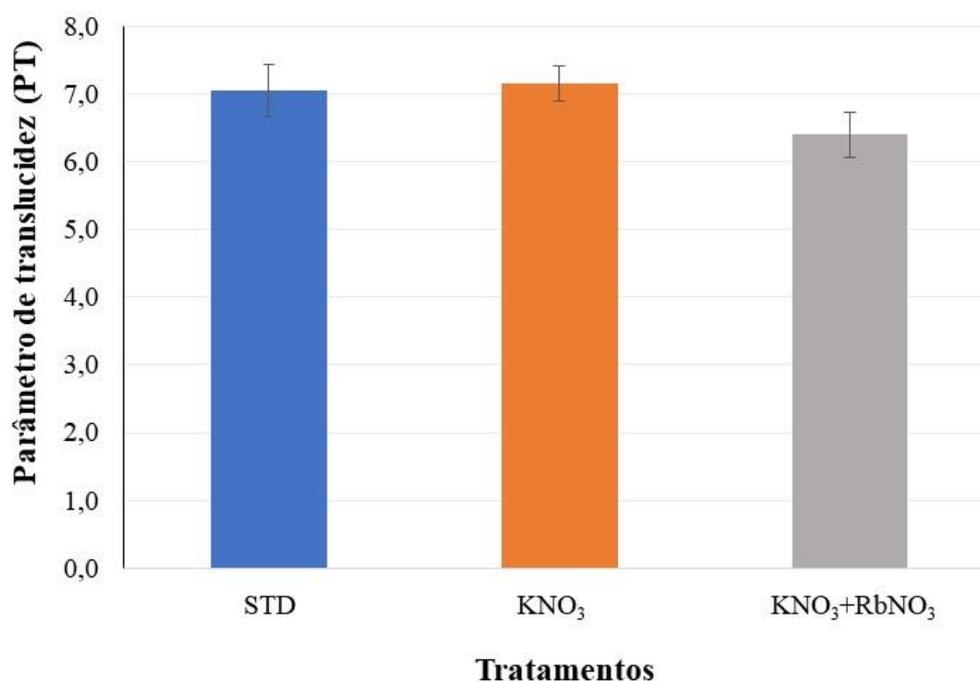
Os valores calculados para os parâmetros de translucidez estão listados na Tabela 16 e mostrados na Figura 51.

Tabela 16 - Parâmetro de translucidez (PT) para as condições testadas.

N	STD	KNO ₃	KNO ₃ +RbNO ₃
1	7,38	7,33	6,77
2	7,43	7,48	6,27
3	7,25	7,46	6,72
4	7,36	7,28	6,52
5	6,95	7,02	6,02
6	6,59	7,01	6,26
7	6,43	7,20	6,60
8	6,94	7,00	6,27
9	7,14	7,27	6,73
10	6,47	6,51	5,65
11	7,03	7,07	6,53
12	7,57	7,28	6,44
M	7,05 ± 0,38	7,16 ± 0,26	6,40 ± 0,33

Fonte: Autor, 2022.

Figura 51 - Médias do parâmetro de translucidez (PT) para as condições testadas.



Fonte: Autor, 2022.

Os valores de parâmetros de translucidez (PT) foram analisados por ANOVA, usando como fator o tipo de têmpera. As diferenças estatísticas encontradas foram comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17 - ANOVA 1 critério para os parâmetros de translucidez (PT) em relação aos tipos de têmpera empregados.

Fator de variação	SS	df	MS	F	<i>p</i>
Tipos de têmpera	4,06	2	2,03	18.84	<0,001
Erro	3,556	33	0,108	-	
Total	7,616	35	-	-	

Fonte: Autor, 2022.

Os tipos de têmpera mostraram-se significantes para os parâmetros de translucidez (PT). Dessa forma, o teste de comparações múltiplas de Tukey ($\alpha=0,05$) foi utilizado para identificar as diferenças encontradas, Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados do teste de Tukey para o parâmetro de translucidez.

Amostras	STD	KNO ₃	KNO ₃ +RbNO ₃
	7,05	7,16	6,40
STD		0,667743	0,000206
KNO ₃	0,667743		0,000131
KNO ₃ +RbNO ₃	0,000206	0,000131	

Fonte: Autor, 2022.

Os dados da Tabela 18 mostram que a têmpera química com KNO₃ não apresenta significância estatística no parâmetro de translucidez. Há significância apenas na têmpera com KNO₃+RbNO₃.

Embora os resultados apresentem uma diferença significativa no parâmetro de translucidez (PT) para as amostras tratadas com KNO₃+RbNO₃, nenhum dos tratamentos foi capaz de apresentar variações no ΔE_{00} acima dos limites, em comparação com a diferença clinicamente aceitável ($\Delta E^* < 3,3$ unidades) (HU; JOHNSTON; SEGHI, 2010; OZCELIK *et al.*, 2008; RUYTER; NILNER; MÖLLER, 1987; TURGUT; BAGIS, 2011).

Os valores médios e os desvios-padrão das diferenças de cor (ΔE_{00}), luminosidade ($\Delta L'$), croma ($\Delta C'$), matiz ($\Delta H'$) e translucidez (PT) estão apresentados na Tabela 12. É possível observar que todas as diferenças de cor encontradas, no presente estudo, foram inferiores a $1,0\Delta E_{00}$. Posto isso, pode-se afirmar que, mesmo que o processo de têmpera química afete as propriedades colorimétricas da porcelana feldspática, a variação encontrada no parâmetro cor (ΔE_{00}) é considerada imperceptível ao olho humano (GHINEA *et al.*, 2010; PARAVINA; PÉREZ; GHINEA, 2019).

Neste capítulo foi possível verificar a influência do processo de têmpera química sobre as propriedades colorimétricas de cerâmicas feldspáticas, para fins odontológicos.

A translucidez das amostras de porcelana odontológica feldspática apresentou diferenças significativas após o processo de têmpera química com KNO₃+RbNO₃. Contudo, na tabela 19 pode ser observado que diferenças dessa magnitude podem ser encontradas dentro do mesmo grupo de amostras sem tratamento (STD) (1,14 a diferença entre o maior e menor valor do parâmetro de translucidez dentro do mesmo grupo). Embora os resultados do teste de Tukey mostrem uma diferença estatística significativa no parâmetro de translucidez (PT) para as amostras tratadas com KNO₃+RbNO₃, pode-se afirmar que a alteração iônica, promovida pelo processo de têmpera química, não deve ter influenciado, na translucidez. É possível atestar isso com base nas diferenças encontradas, no mesmo grupo, que já existem em magnitude semelhante e que seu resultado é decorrente de cálculos usando os dados de

ΔL^* , Δa^* e Δb^* , que também são os mesmos usados para calcular as diferenças de cor (ΔE_{00}), que ficaram abaixo do limiar de aceitabilidade clínica.

Foram observadas diferenças de cor, consideradas significativas pela ANOVA, após a pré-têmpera com nitrato de potássio (KNO_3) e posterior têmpera química com nitrato de rubídio ($RbNO_3$), resultando em $0,95\Delta E_{00}$. Torna-se importante frisar que esse valor ainda é bem menor que o limite considerado aceitável de $1,8\Delta E_{00}$, no contexto de cerâmicas odontológicas. Logo, pode-se considerar que as diferenças de cor encontradas após a têmpera química não são perceptíveis clinicamente, podendo ser classificadas como diferenças aceitáveis.

6. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE TROCA CATIÔNICA EM PORCELANA ODONTOLÓGICA FELDSPÁTICA

As cerâmicas odontológicas à base de feldspato, ocupam um lugar de destaque entre os materiais requisitados pelos profissionais da odontologia como alternativas de uso funcional e estético. Suas características de durabilidade, biocompatibilidade e estética têm despertado o interesse em pesquisas sobre o comportamento clínico de sistemas totalmente cerâmicos (KELLY; BENETTI, 2011).

Importa reafirmar que, pelas características técnicas e estéticas, é possível a realização de próteses fixas em cerâmicas recobertas por porcelanas feldspáticas. Já que, esteticamente, é similar à estrutura dental. Para isso, faz-se necessário um preparo dental (desgaste estratégico) e, em determinadas situações, endodontias intencionais.

Para evitar esses procedimentos mais invasivos, são indicadas as próteses de cerâmicas ultrafinas, conforme já se estudou anteriormente. Conquanto tenha ocorrido avanços nessa área, ainda há necessidade de incrementos para que a resistência mecânica das facetas de porcelana feldspática ultrafina seja semelhante à das porcelanas de dissilicato de lítio.

A alumina e a zircônia apresentam excelentes propriedades mecânicas, contudo, em se tratando de estética, não representam fidedignamente a dentição natural, ao contrário da porcelana feldspática que apresenta essa propriedade. Nas últimas décadas houve grandes avanços tecnológicos relacionados ao incremento das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos. Nesse sentido, alguns tratamentos, na superfície dos materiais cerâmicos, vêm apresentando excelentes resultados (DAL BÓ *et al.*, 2016b; VARSHNEYA, 2010).

A troca iônica tem sido investigada com o intuito de incrementar a resistência à flexão em materiais porcelânicos. Esse processo já é amplamente utilizado em vidros especiais que são submetidos a grande esforço mecânico, como os usados nas telas de smartphones. Dal Bó *et al.* (2016a) aplicaram a têmpera química em corpos de prova de porcelanato para aumentar a resistência à flexão, chegando a incrementos de até 74% em relação aos materiais sem tratamento. A têmpera química também é conhecida por troca catiônica. Nesse processo, o material cerâmico é imerso em um sal fundido que contém íons alcalinos de maior raio atômico que os íons alcalinos presentes inicialmente na superfície do material (VARSHNEYA, 2010).

Dessa forma, ocorre um processo interdifusivo entre os íons alcalinos presentes no material sólido com os íons presentes no sal fundido. A difusão de íons de maior raio para o

interior do material gera uma tensão de compressão na superfície, incrementando, assim, algumas propriedades mecânicas do material (BARBI *et al.*, 2019; CESAR *et al.*, 2007).

As porcelanas odontológicas feldspáticas geralmente apresentam alto percentual de sódio e potássio em sua composição. Usualmente, aplica-se o KNO_3 como fonte de K^+ . Em alguns trabalhos também é empregado o RbNO_3 como fonte de Rb^+ para promover a troca catiônica na superfície do material. Consequentemente, incrementa-se a sua resistência mecânica devido às tensões de compressão que são geradas pela troca catiônica (SHAN *et al.*, 2018).

Diversas aplicações do processo de têmpera química em porcelanas odontológicas têm sido realizadas, principalmente na década de 1990. Porém, com a chegada de novos materiais no mercado odontológico, como o dissilicato de lítio e a zircônia, as porcelanas feldspáticas têm sido menos utilizadas devido às propriedades mecânicas dos demais materiais serem muito superiores.

Em termos da resistência à flexão, a cerâmica feldspática sem nenhum tratamento apresenta ~70 a 100 MPa (SEGHI; DAHER; CAPUTO, 1990), enquanto o dissilicato de lítio tem 300 a 400 MPa (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003; ARAO; YOSHIDA; SAWASE, 2015) e com zircônia esses valores podem chegar a 1200 MPa (CHRISTEL *et al.*, 1989). Nenhum desses materiais, porém, apresenta propriedades estéticas como a cerâmica feldspática, considerada ainda a melhor entre os materiais odontológicos, nesse aspecto. Na década de 1990, a cerâmica feldspática, após o tratamento de têmpera química, não ultrapassava 180 MPa (RUALES-CARRERA *et al.*, 2022). Todavia, neste trabalho, chegou-se a ~300 MPa, um valor muito próximo à resistência à flexão do dissilicato de lítio. O que justifica a relevância de se aprofundar o estudo do processo difusivo que ocorre nesse material.

A difusão é um processo de transporte da matéria de uma parte para outra, como resultado do movimento aleatório das partículas constituintes do sistema. Basicamente, podem existir dois tipos de difusão: interdifusão e autodifusão. A interdifusão, processo mais comum, ocorre quando os átomos de um meio se difundem para o interior de outro, havendo uma variação na concentração destes meios. A autodifusão ocorre em cristais “puros” nos quais átomos de um mesmo meio mudam de posição sem que ocorra uma variação na concentração (CRANK, 1975). Adolf Fick (1829-1886), fisiologista alemão, fez analogia entre condução de calor e difusão, propondo leis fenomenológicas para a teoria da difusão,

publicada em 1855 (TYRRELL, 1964). A descrição fundamental da difusão (na forma básica) é dada pela primeira lei de Fick (difusão em regime estacionário) (CANTOR, 2020), Equação 15.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (15)$$

onde: J é a massa que se difunde ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$); ∂C é o gradiente de concentração (m^{-3}); ∂x é o gradiente da distância (m) e D é o coeficiente de difusão (m^2/s).

Apesar dos inúmeros estudos relacionados à aplicação do processo de têmpera química, em porcelanas odontológicas, não existe, na bibliografia, um estudo numérico, visando compreender melhor o processo de troca catiônica que ocorre neste material.

Portanto, neste capítulo apresenta-se um estudo numérico visando encontrar qual o coeficiente de difusividade dos íons potássio (K^+) e rubídio (Rb^+) na microestrutura da cerâmica odontológica feldspática. A aplicação da modelagem matemática reduz significativamente o número de experimentos. Dessa forma, pretende-se conhecer a cinética do processo de têmpera química e entender melhor o fenômeno de transferência de massa entre os íons envolvidos.

Nas seções que seguem discorre-se sobre: materiais e parâmetros da simulação numérica; e resultados e discussão.

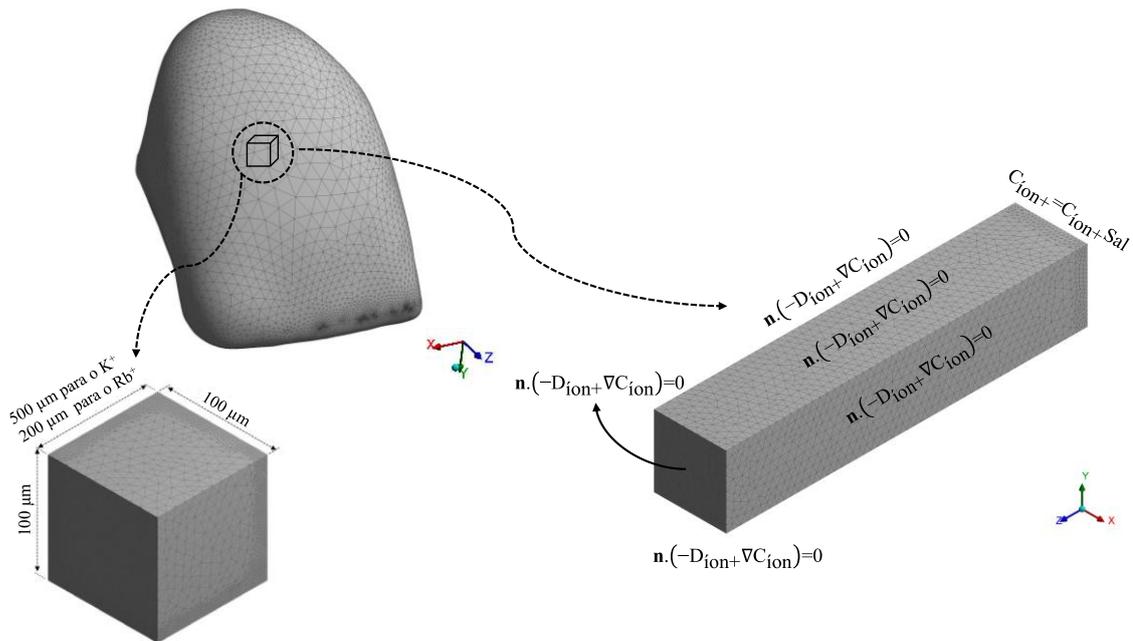
6.1. MATERIAIS E PARÂMETROS DA SIMULAÇÃO NUMÉRICA

O material utilizado, neste estudo, foi a cerâmica odontológica BB0, com composição química mostrada na Tabela 4. Este trabalho seguiu a mesma metodologia (de preparação dos corpos de prova) apresentada nos capítulos anteriores.

A geometria utilizada para a simulação corresponde a uma pequena fração do corpo de prova original. A amostra foi considerada um domínio não poroso devido à sua absorção de água medida, virtualmente nula (0%). Considerando a simetria do problema físico e a microestrutura correspondente, o tamanho do domínio, para resolver o problema da equação governante, foi definida como sendo de $500 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, para o K^+ e $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ para o Rb^+ . A Figura 52 ilustra a geometria do corpo de prova, as equações e as condições de contorno usadas. Na interface entre o sal fundido e o material cerâmico, a condição de contorno usada foi das concentrações de K^+ e Rb^+ iguais às concentrações de K^+

e Rb^+ nos sais fundidos, neste caso, $C_{K^+} = C_{K^+Sal}$ e $C_{Rb^+} = C_{Rb^+Sal}$. As equações 15 e 16 correspondem à conservação da espécie química dos íons potássio (K^+) e rubídio (Rb^+) para transferência de massa dentro da microestrutura da porcelana odontológica feldspática.

Figura 52 - Parâmetros de modelagem: domínio e equação governante para os íons K^+ e Rb^+ .



Fonte: Autor, 2022.

O *software* comercial CFX 16.2 (Ansys) foi usado para resolver a equação de transporte difusivo dado pelas equações 15 e 16.

$$\frac{\partial C_{ion^+}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ion^+} \nabla C_{ion^+}) + S_{ion^+} \quad (16)$$

onde C_{ion^+} são as concentrações adimensionais dos íons potássio e rubídio (C_{K^+} e C_{Rb^+}), t é o tempo (s), e D_{ion^+} são os coeficientes de difusão dos íons potássio e rubídio (D_{K^+} e D_{Rb^+} em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), respectivamente. O termo S_{ion^+} corresponde ao consumo e/ou geração do transporte difusivo de íons K^+ e Rb^+ (S_{K^+} e S_{Rb^+}) respectivamente, que foram negligenciados, neste trabalho, devido à hipótese de que não há reações químicas entre os constituintes da microestrutura da porcelana odontológica feldspática e os íons potássio e rubídio em temperaturas abaixo da transformação vítrea da porcelana odontológica feldspática.

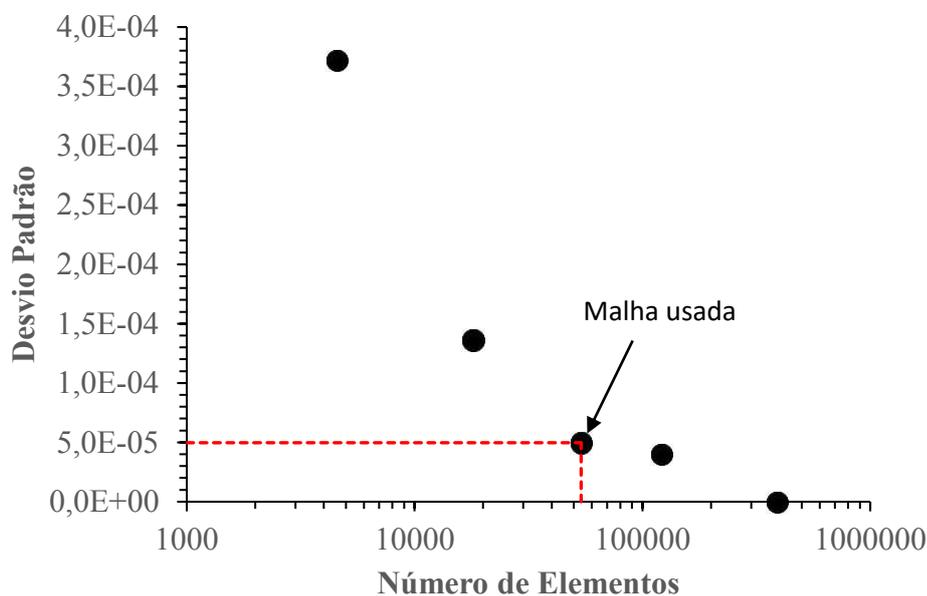
Como a placa cerâmica foi imersa em uma solução fundida de KNO_3 e RbNO_3 , a condição de contorno, nas superfícies expostas aos sais fundidos, é dada por uma condição de Dirichlet (GRENIER, 2005). Logo, a concentração adimensional de íons (potássio e rubídio) é conhecida nessas superfícies. Na superfície da porcelana, em contato com os sais fundidos, as concentrações adimensionais de K^+ e Rb^+ foram mantidas constantes e iguais a 1.

Como a difusão de íons K^+ e Rb^+ ocorre apenas na superfície da porcelana odontológica feldspática, a ausência de fluxo molar no centro da placa foi considerada como condição de contorno. Na parte interna, nesse caso, o símbolo n refere-se ao vetor unitário orientado para o interior da placa cerâmica (Figura 52).

A metodologia numérica aplicada foi a de volume finito, baseado em elementos. Esse método usa uma malha baseada em elementos, em que cada volume de controle é construído a partir dos nós de malha (MALISKA, 2017). Foram adotados elementos triangulares, neste estudo, para o domínio de cálculo. No entanto, nas proximidades das superfícies expostas ao sal fundido, adotou-se uma maior opção de refino da malha, na forma de uma malha não estruturada (triângulos), conforme Figura 52. O domínio computacional foi resolvido em regime transiente (equação 16) para reproduzir o efeito da temperatura química em porcelanas odontológicas feldspáticas. O estudo numérico foi realizado por um tempo de exposição da porcelana ao sal fundido de KNO_3 de 5 h (18000 s) e ao sal fundido de RbNO_3 de 24 h (86400 s), respectivamente. Foram usados os tempos de avanço de 0 s, 120 s, 1200 s, 4800 s, 9600 s, 14400 s e 18000 s para o KNO_3 ; e de 0 s, 600 s, 6000 s, 12000 s, 24000 s, 48000 s e 86400 s para o RbNO_3 . O intervalo de tempo foi usado para acompanhar o avanço da concentração com o tempo. Para cada intervalo de tempo foram feitas 10 interações, ou seja, 150 intervalos para o K^+ (18000/120) e 144 intervalos para o Rb^+ (86400/600). Em cada intervalo o programa resolveu 10 vezes o modelo matemático para minimizar o erro do cálculo, como um controle de convergência.

O critério de convergência foi o resíduo RMS padrão (raiz quadrada média) com um valor igual a 10^{-13} para o K^+ e 10^{-15} para o Rb^+ . O teste de malha foi realizado com 5 variações de refinamento para o tempo de 18000 s (5 h) para o KNO_3 ; e de 86400 s (24 h) para RbNO_3 . O tamanho da malha do computador permaneceu entre 10^3 e 10^6 elementos. A Figura 53 (gráfico com o número de elementos) mostra o comportamento do desvio padrão da concentração adimensional do íon potássio para uma espessura de até 500 μm e do íon rubídio para uma espessura de 200 μm .

Figura 53 - Teste numérico para o tamanho da malha computacional.



Fonte: Autor, 2022.

A malha adotada para a solução do modelo no domínio computacional contém 53803 elementos, resultando em um desvio padrão inferior a $5 \cdot 10^{-5}$.

6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas seções seguintes são apresentadas as análises, considerando: perfil de concentração dos íons K^+ e Rb^+ após a têmpera química; e estudo do coeficiente de difusão.

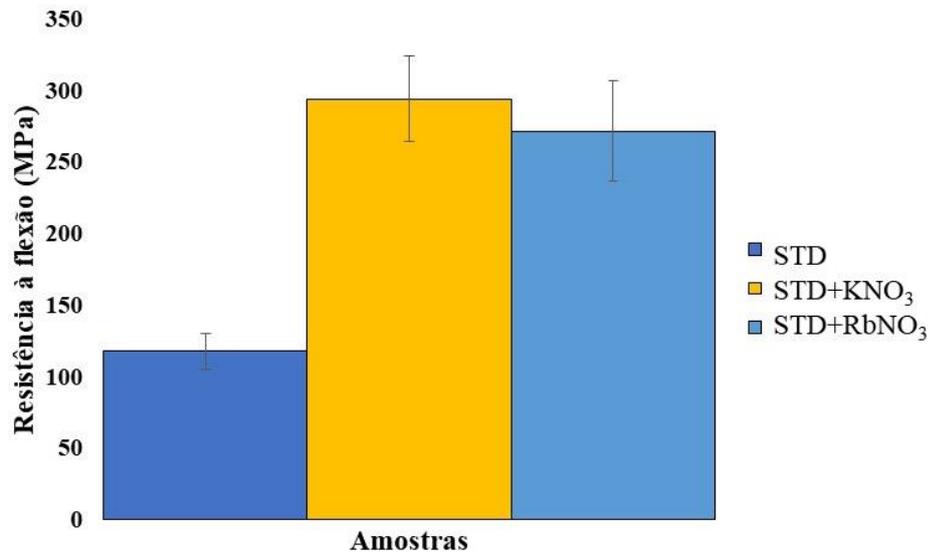
6.2.1. Perfil de concentração dos íons K^+ e Rb^+ após a têmpera química

Na Tabela 4 expõe-se a análise química, obtida por FRX, da porcelana odontológica feldspática. A amostra apresenta teor de SiO_2 de 69,9% e de Al_2O_3 de 15,0%. Foram observados altos percentuais dos óxidos de potássio (9,50%) e de óxido de sódio (8,69%) que correspondem aos cátions envolvidos na troca iônica durante o processo de têmpera química.

Houve um incremento de resistência mecânica depois que as amostras foram submetidas aos processos de têmpera com KNO_3 e $RbNO_3$. A Figura 54 traz resumidamente esses dados. A troca iônica, muito provavelmente, foi influenciada pela composição química

da porcelana odontológica feldspática. A presença de Na_2O em teores significativos ($>8\%$) e de K_2O ($>9\%$) promove uma troca mais efetiva com cátions K^+ e Rb^+ presentes nos banhos de KNO_3 e RbNO_3 .

Figura 54 - Variação da resistência à flexão com os principais íons envolvidos (K^+ e Rb^+).



Fonte: Autor, 2022.

Evidenciou-se, após o processo de troca catiônica, um perfil de concentração dos íons K^+ e Rb^+ na seção transversal das amostras de porcelana feldspática. Nas Figuras 40 a 43 pode-se observar as variações da concentração desses íons ao longo da espessura da amostra. Observou-se uma maior concentração de potássio e rubídio na superfície em relação ao interior do material, o que comprova a troca catiônica ocorrida após o processo de têmpera química.

A troca catiônica Na^+/K^+ e K^+/Rb^+ ocorreu em uma região muito próxima à superfície do material, promovendo um estado de compressão na superfície e, conseqüentemente, incrementando a resistência à flexão. Esses resultados mostram uma interdifusão de íons potássio e rubídio na microestrutura da porcelana odontológica feldspática, semelhante ao que ocorre em outros materiais cerâmicos.

Varshneya (2010) menciona que a profundidade de interdifusão de íons K^+ pode atingir $\sim 50 \mu\text{m}$ ou mais em vidros. Por outro lado, outros autores citam ter encontrado, em cerâmicas odontológicas, uma interdifusão de íons Rb^+ de ~ 20 a $\sim 50 \mu\text{m}$ (DENRY *et al.*,

1993). Foram encontrados perfis de tensão de compressão a uma profundidade de ~80 μm em vidros (GY, 2008).

Em porcelana odontológica, a profundidade da troca de íons potássio foi avaliada por análise de energia dispersiva de raio X (EDX) e esta se estende a pelo menos 100 μm , embora a mudança mais marcante tenha ocorrido dentro de uma camada de 10 μm abaixo da superfície (PIDDOCK; QUALTROUGH; BROUGH, 1991).

6.2.2. Estudo do coeficiente de difusão

Nesta seção são analisados os coeficientes de difusão dos íons potássio e dos íons rubídio em porcelana odontológica feldspática.

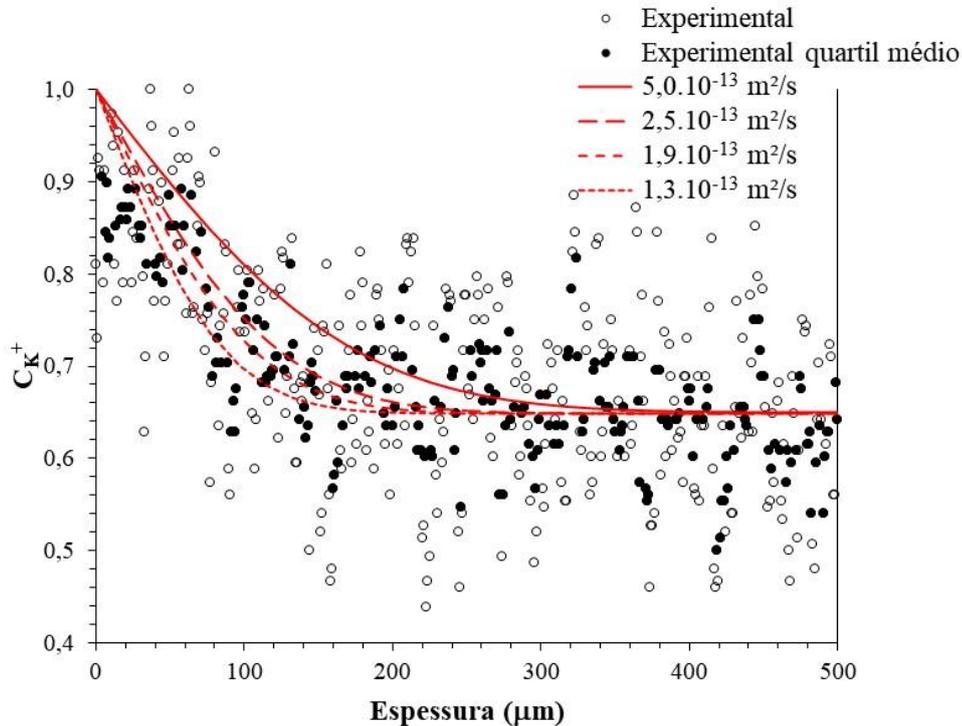
6.2.2.1. Coeficiente de difusão dos íons potássio em porcelana odontológica feldspática

Estudos realizados sobre têmpera química e mobilidade iônica, em vidros, mostram que o coeficiente de difusão é função da espessura da camada de difusão do íon (LUPASCU *et al.*, 1996).

Para este estudo, em particular, os valores dos coeficientes de difusão para os íons potássio (D_{K^+}) e rubídio (D_{Rb^+}) foram ajustados de acordo com os dados experimentais do perfil de concentração de íons potássio e rubídio para a seção transversal da porcelana odontológica feldspática. A Figura 55 mostra o perfil de concentração do íon potássio ao longo da espessura da porcelana para o tempo de imersão de 5 h a 480 °C.

Há uma maior concentração de íons potássio próxima à superfície e, ao longo da seção transversal da amostra, aproxima-se do valor dos íons potássio contidos no material anteriormente à têmpera. Nesse caso, a concentração de íons potássio tende à concentração mostrada na Tabela 4.

Figura 55 – Perfil de concentração de íons potássio da seção transversal da porcelana odontológica feldspática após a têmpera química com nitrato de potássio (KNO_3).



Fonte: Autor, 2022.

Na Figura 55, os valores citados como “Experimental” (identificados no gráfico pelo símbolo “o”) são os de concentração de K^+ , identificados na seção transversal do material e os citados como “Experimental quartil médio” (identificados no gráfico pelo símbolo “●”) são os valores de concentração de K^+ ajustados por meio do cálculo estatístico dos quartis (excluídos o quartil inferior e superior, considerados como *outliers*).

Para a escolha mais adequada do coeficiente de difusão que representa melhor os dados experimentais do perfil de concentração, ao longo da variação, foram aplicadas algumas ferramentas estatísticas.

A Tabela 19 mostra os ajustes dos modelos matemáticos usando quatro valores distintos para o D_{K^+} . Nota-se que o coeficiente de difusividade de $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ proporcionou melhor ajuste do modelo matemático aos dados experimentais do perfil de concentração ao longo da seção transversal do material.

Tabela 19 – Análise estatística de regressão para os coeficientes de difusão do potássio na microestrutura de porcelana odontológica feldspática (D_{K^+}).

<i>Análise de regressão</i>	D_{K^+}			
	$1,3 \cdot 10^{-13}$ m ² /s	$1,9 \cdot 10^{-13}$ m ² /s	$2,5 \cdot 10^{-13}$ m ² /s	$5,0 \cdot 10^{-13}$ m ² /s
R-múltiplo	0,7093	0,7272	0,7329	0,73025
R-quadrado	0,5031	0,5289	0,5371	0,53326
R-quadrado ajustado	0,4948	0,5210	0,5294	0,52548
Erro padrão	0,0688	0,0697	0,0698	0,06723
Observações	62	62	62	62

Fonte: Autor, 2022.

Foi realizada, também, uma análise estatística (ANOVA) visando confirmar os resultados obtidos com a regressão. Nesse caso, pelos dados da Tabela 20, verifica-se que os maiores valores de F e menores valores de p também foram obtidos com o coeficiente de difusividade de $2,5 \cdot 10^{-13}$ m²/s. Assim, comprova-se que o valor do coeficiente de difusão dos íons potássio na microestrutura de porcelanas odontológicas feldspáticas, que melhor se adequou aos dados experimentais foi de $2,5 \cdot 10^{-13}$ m²/s.

Tabela 20 – ANOVA para os coeficientes de difusão do potássio em microestrutura de cerâmica odontológica feldspática (D_{K^+}).

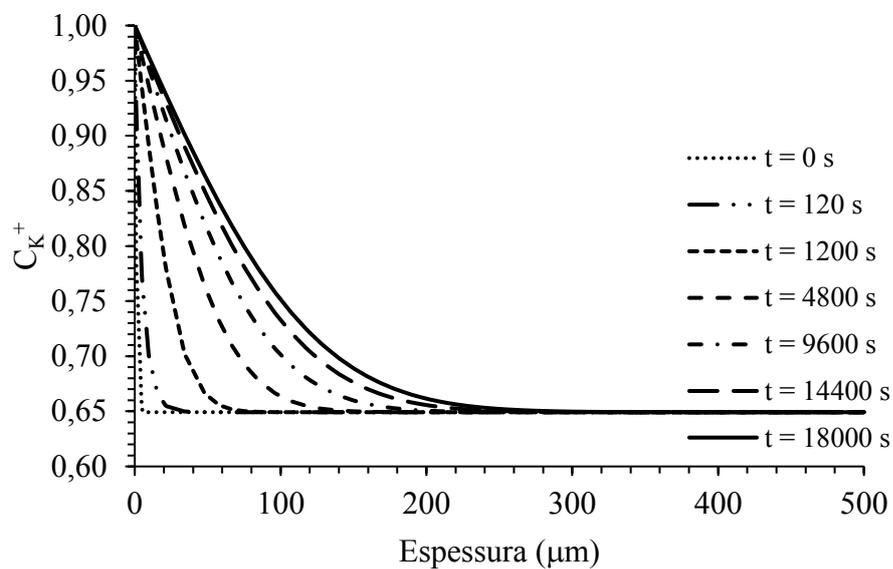
	D_{K^+} (m ² /s)	gl	SQ	MQ	F	p
Regressão		1	0,2872	0,2872		
Resíduo	$1,3 \cdot 10^{-13}$	60	0,2836	0,0047	60,75	$1,10 \cdot 10^{-10}$
Total		61	0,5708			
Regressão		1	0,3273	0,3273		
Resíduo	$1,9 \cdot 10^{-13}$	60	0,2916	0,0049	67,35	$2,18 \cdot 10^{-11}$
Total		61	0,6189			
Regressão		1	0,3396	0,3396		
Resíduo	$2,5 \cdot 10^{-13}$	60	0,2927	0,0049	69,6125	$1,27 \cdot 10^{-11}$
Total		61	0,6323			
Regressão		1	0,3099	0,3099		
Resíduo	$5,0 \cdot 10^{-13}$	60	0,2712	0,0045	68,55	$1,64 \cdot 10^{-11}$
Total		61	0,5811			

Fonte: Autor, 2022.

As Figuras 56 e 57 mostram o comportamento do perfil de concentração de íons potássio (K^+), ao longo do processo de têmpera, usando um coeficiente de difusão de $2,5 \cdot 10^{-13}$ m^2/s para os tempos de tratamento de 0 s, 120 s, 1200 s, 4800 s, 9600 s, 14400 s e 18000 s.

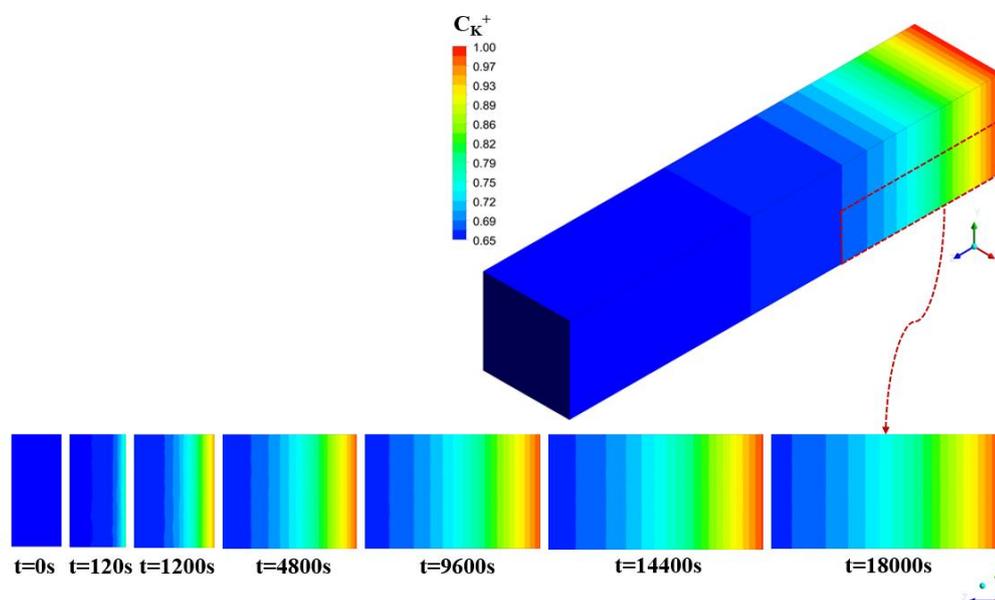
De acordo com a simulação numérica, fica evidente que, nos primeiros 120 s de têmpera química, já é possível notar o perfil de concentração ao longo da espessura. Após 18000 s (5 h), a concentração de íon potássio atinge uma profundidade de ~ 250 μm .

Figura 56 – Perfil de concentração dos íons potássio durante a têmpera com KNO_3 em porcelanas odontológicas feldspáticas.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 57 - Perfil de concentração de íons potássio (K^+) na seção transversal da porcelana odontológica feldspática.



Fonte: Autor, 2022.

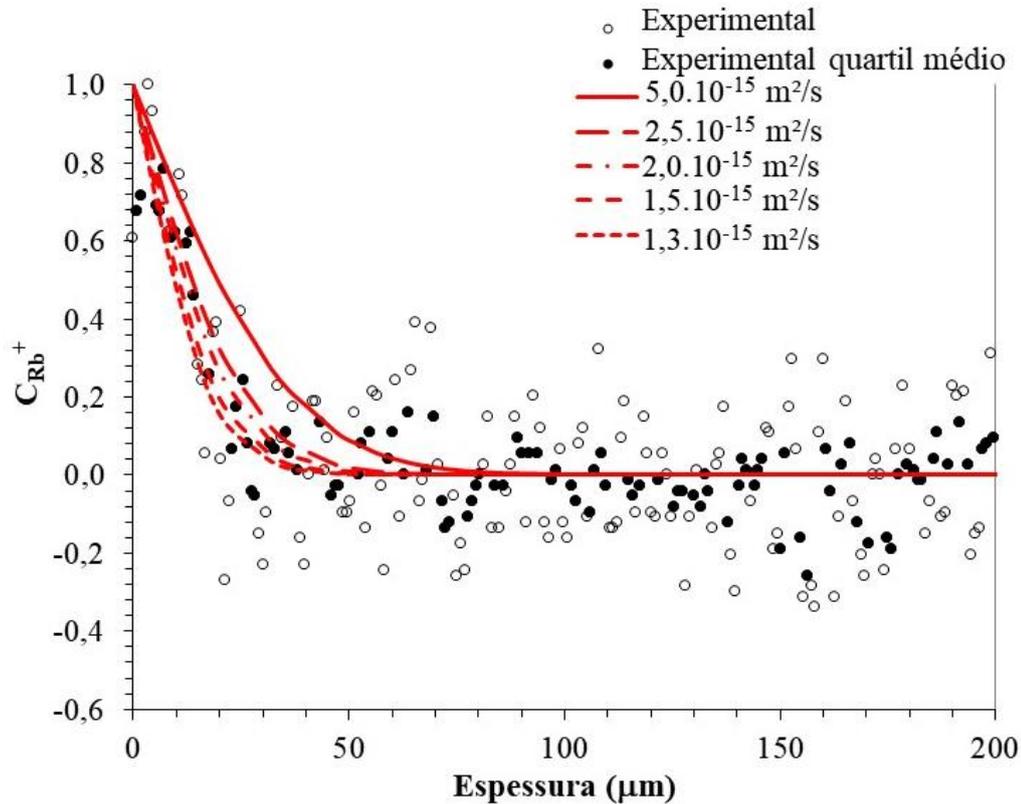
O modelo matemático proposto foi capaz de representar o comportamento do perfil de concentração de íons potássio (K^+), observado experimentalmente, usando um coeficiente de difusão de $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. A porcelana odontológica feldspática é um material composto por uma matriz vítrea com estrutura amorfa e uma fase cristalina, constituída por leucita (ANUSAVICE, 2005). Por essa razão, o valor do coeficiente de difusão é maior que os valores encontrados, em estudo semelhante realizado em vidro, na ordem de $\sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (KARLSSON, 2012). O valor encontrado foi $100\times$ maior do que em vidros, o que pode estar relacionado às diferenças microestruturais como poros e à fase cristalina de leucita dispersa, enquanto os vidros apresentam uma microestrutura homogênea, praticamente livre de poros e fases cristalinas (MEHRER, 2007).

6.2.2.2. Coeficiente de difusão dos íons rubídio em porcelana odontológica feldspática

Pela Figura 58 pode-se verificar o perfil de concentração do íon rubídio, ao longo da espessura da porcelana odontológica feldspática, para o tempo de imersão de 24 h a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Há uma maior concentração de íons rubídio próxima à superfície e ao longo da seção transversal da amostra. Essa concentração se aproxima do valor dos íons rubídio contidos, no

material, anteriormente à têmpera. Nesse caso, a concentração de íons rubídio tende a zero uma vez que o material não contém rubídio em sua composição inicial. Vide Tabela 4.

Figura 58 – Perfil de concentração de íons rubídio da seção transversal da porcelana odontológica feldspática após a têmpera química com nitrato de rubídio (RbNO_3).



Fonte: Autor, 2022.

Da mesma forma que se procedeu com os valores de concentração de K^+ , também se fez com a concentração de Rb^+ . Assim, na Figura 58, no gráfico, o termo “Experimental” (símbolo “○”) são os valores de concentração de Rb^+ , identificados na seção transversal do material; e “Experimental quartil médio” (símbolo “●”), no gráfico, são os valores de concentração de Rb^+ , ajustados por meio do cálculo estatístico dos quartis (excluídos o quartil inferior e superior, considerados como *outliers*).

Foram aplicadas ferramentas estatísticas para a escolha mais adequada do coeficiente de difusão que representa melhor os dados experimentais do perfil de concentração ao longo da variação. A Tabela 21 mostra os ajustes dos modelos matemáticos usando cinco valores distintos para o D_{Rb^+} . Verifica-se que o coeficiente de difusividade de $2,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ proporcionou melhor ajuste do modelo matemático, aos dados experimentais do perfil de concentração, ao longo da seção transversal do material.

Tabela 21 – Análise estatística de regressão para os coeficientes de difusão do potássio na microestrutura de porcelana odontológica feldspática (D_{Rb^+}).

<i>Análise de regressão</i>	D_{Rb^+}				
	$1,3 \cdot 10^{-15}$ m ² /s	$1,5 \cdot 10^{-15}$ m ² /s	$2,0 \cdot 10^{-15}$ m ² /s	$2,5 \cdot 10^{-15}$ m ² /s	$5,0 \cdot 10^{-15}$ m ² /s
R-múltiplo	0,8763	0,8806	0,8815	0,8774	0,8455
R-quadrado	0,7679	0,7754	0,7770	0,7699	0,7150
R-quadrado ajustado	0,7586	0,7665	0,7681	0,7607	0,7035
Erro padrão	0,0438	0,0454	0,0489	0,0525	0,0669
Observações	27	27	27	27	27

Fonte: Autor, 2022.

Tabela 22– ANOVA para coeficiente de difusão (D_{Rb^+}) de $2,0 \cdot 10^{-15}$ m²/s.

	D_{Rb^+} (m ² /s)	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Regressão		1	0,1589	0,1589		
Resíduo	$1,3 \cdot 10^{-15}$	25	0,0480	0,0019	82,72	$2,10 \cdot 10^{-09}$
Total		26	0,2070			
Regressão		1	0,1781	0,1781		
Resíduo	$1,5 \cdot 10^{-15}$	25	0,0516	0,0021	86,33	$1,38 \cdot 10^{-09}$
Total		26	0,2297			
Regressão		1	0,2082	0,2082		
Resíduo	$2,0 \cdot 10^{-15}$	25	0,0597	0,0024	87,12	$1,26 \cdot 10^{-09}$
Total		26	0,2679			
Regressão		1	0,2302	0,2302		
Resíduo	$2,5 \cdot 10^{-15}$	25	0,0688	0,0028	83,65	$1,88 \cdot 10^{-09}$
Total		26	0,2990			
Regressão		1	0,2809	0,2809		
Resíduo	$5,0 \cdot 10^{-15}$	25	0,1120	0,0045	62,70	$2,83 \cdot 10^{-08}$
Total		26	0,3929			

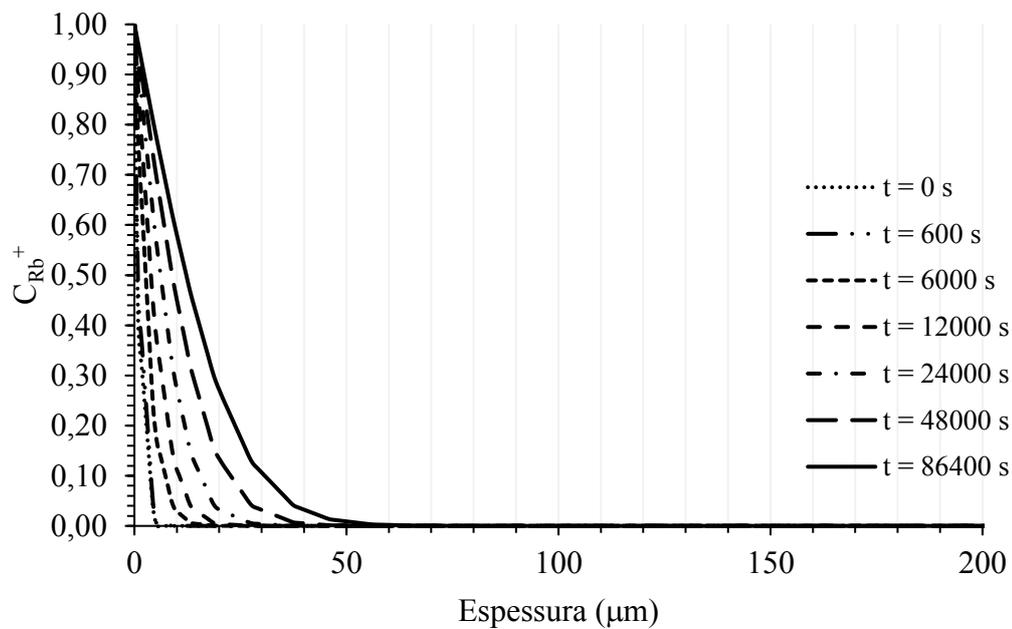
Fonte: Autor, 2022.

Para confirmar os resultados obtidos com a regressão, também, realizou-se uma análise estatística (ANOVA). Nesse caso, a Tabela 22 (acima) mostra que os maiores valores de *F* e menores valores de *p* também foram obtidos com o coeficiente de difusividade de $2,0 \cdot 10^{-15}$ m²/s. Assim, comprova-se que o valor do coeficiente de difusão dos íons rubídio, na

microestrutura de porcelanas odontológicas feldspáticas, que melhor se adequou aos dados experimentais foi de $2,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$.

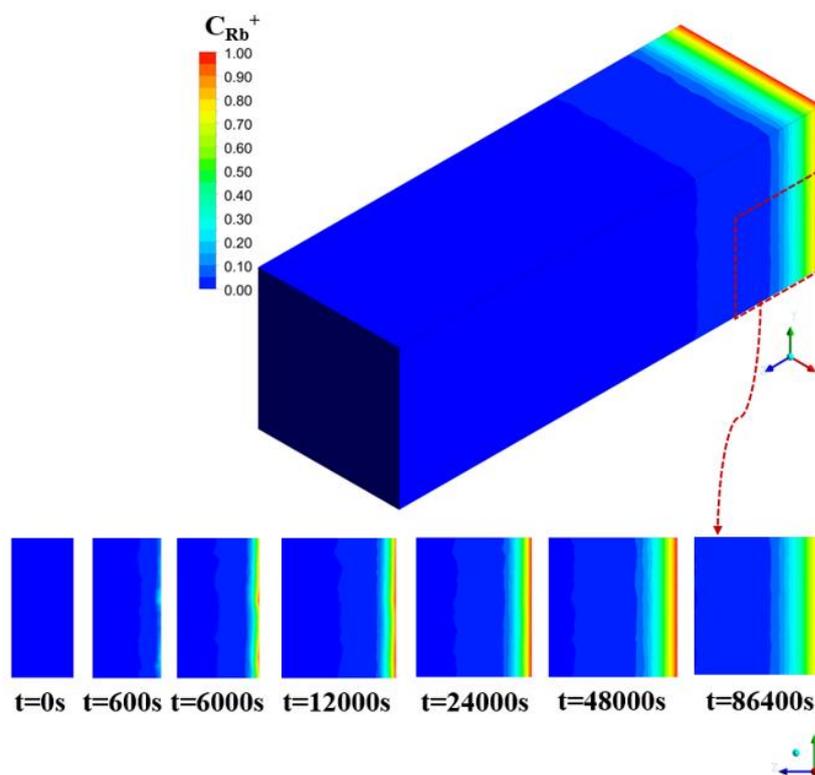
Nas Figuras 59 e 60, verifica-se a representação do comportamento do perfil de concentração de íons rubídio (Rb^+), observado pelas medições experimentais, usando um coeficiente de difusão de $2,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, para os tempos de avanço de 0 s, 600 s, 6000 s, 12000 s, 24000 s, 48000 s e 86400 s. Fica provado, com base na simulação numérica, que, nos primeiros 600 s de têmpera química, já se pode constatar o perfil de concentração, no decorrer da espessura. Após 864000 s (24 h), a concentração de íon potássio atinge uma profundidade de $\sim 50 \mu\text{m}$.

Figura 59 – Perfil de concentração dos íons potássio durante a têmpera com RbNO_3 em porcelanas odontológicas feldspáticas.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 60 – Perfil de concentração de íons rubídio (Rb^+) na seção transversal da porcelana odontológica feldspática.



Fonte: Autor, 2022.

Resta evidenciado que o modelo matemático, que se propôs, foi capaz de representar o comportamento do perfil de concentração de íons rubídio (Rb^+), observado experimentalmente, usando um coeficiente de difusão de $2,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$. Conforme já explicitado anteriormente, em relação ao perfil de concentração de íons potássio (K^+), como a porcelana odontológica feldspática é composta por uma matriz vítrea com estrutura amorfa e uma fase cristalina constituída por leucita, o valor do coeficiente de difusão é maior que os valores encontrados. Na pesquisa Karlsson (2012), semelhante a este estudo, mas realizada em vidro, os valores são na ordem de $\sim 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ para os íons rubídio.

Como ocorreu com o comportamento do perfil de concentração de íons potássio (K^+), o valor encontrado, foi, também, $100\times$ maior do que o valor do coeficiente de difusão dos íons rubídio, na microestrutura de vidros. Conforme já explicitado, quanto ao coeficiente de difusão dos íons potássio, pressupõe-se que esse resultado decorra das diferenças microestruturais como os poros e a fase cristalina de leucita dispersa, e dos vidros, que

apresentam uma microestrutura homogênea, praticamente livre de poros e fases cristalinas. (MEHRER, 2007).

Este capítulo estudou numericamente a difusividade dos íons potássio (K^+) e rubídio (Rb^+) na microestrutura de porcelanas odontológicas feldspáticas, durante o processo de têmpera química. Para isso, foi implementada a metodologia numérica de volumes finitos, baseada em elementos, em regime estacionário.

De acordo com os resultados numéricos, o coeficiente de difusão dos íons potássio, durante a têmpera química, da amostra com KNO_3 , foi de $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, sendo ~ 100 vezes maior que o coeficiente de difusão desse íon em vidros. É possível que essa diferença esteja relacionada às características microestruturais da porcelana odontológica, quando comparada com as do vidro, como a composição química, poros e cristais.

O coeficiente de difusão dos íons rubídio, durante a têmpera química da amostra com $RbNO_3$, foi de $2,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, sendo ~ 100 vezes menor que o coeficiente de difusão dos íons potássio, para esse mesmo material e ~ 100 maior que o coeficiente de difusividade dos íons rubídio, na microestrutura de vidros soda-cal. A razão para que o coeficiente de difusividade dos íons rubídio ser muito menor que dos íons potássio pode estar relacionada com o tamanho do raio iônico do rubídio (Rb^+), que é de $\sim 12\%$ maior que o raio iônico do potássio (K^+).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho estudou a influência do processo de têmpera química, aplicada em cerâmicas odontológicas feldspáticas sobre a resistência mecânica à flexão, o módulo de Weibull, além das propriedades colorimétricas antes e após o processo. Por fim, foi modelado numericamente o processo de têmpera química, na microestrutura desse material.

Com relação ao incremento da resistência à flexão, observou-se que os melhores resultados foram obtidos, submetendo a cerâmica feldspática a uma troca catiônica, usando KNO_3 e RbNO_3 . A resistência mecânica das amostras temperadas com KNO_3 foi de 294 ± 30 MPa, com RbNO_3 foi de 272 ± 35 MPa, enquanto o material padrão (porcelana feldspática sem têmpera) foi de 118 ± 13 MPa. Isso representa um incremento de 150%, após a têmpera com KNO_3 e 134%, após a têmpera com RbNO_3 . Esses valores de resistência à flexão são estatisticamente iguais à resistência mecânica do dissilicato de lítio (260 ± 35 MPa), o que representa um avanço para a área da odontologia, já que as cerâmicas feldspáticas são requisitadas como os materiais esteticamente mais atraentes, em tratamentos odontológicos, em especial, dos dentes anteriores.

A troca catiônica, provocada pelo processo de têmpera química, desenvolveu tensões residuais de compressão na superfície. Esse fato está relacionado à diferença entre os raios dos íons trocados durante o processo de têmpera química. A análise do módulo de Weibull mostrou que os intercâmbios de íons K^+ e Rb^+ , por meio da têmpera química com KNO_3 e RbNO_3 apresentaram menor dispersão dos valores de resistência mecânica à flexão. Isso indica uma maior confiabilidade mecânica, para os materiais tratados quimicamente com KNO_3 e RbNO_3 . Dessa forma, o presente trabalho torna viável o uso de porcelana feldspática para tratamentos odontológicos com facetas e lentes de contato, mantendo as propriedades mecânicas do dissilicato de lítio.

O perfil de concentração dos íons K^+ e Rb^+ , na microestrutura da seção transversal das amostras, confirmou que houve troca iônica, na superfície do material, até aproximadamente $150 \mu\text{m}$, no caso da têmpera com KNO_3 , e de até $30 \mu\text{m}$, no caso da têmpera com RbNO_3 .

O estudo da influência do processo de têmpera química sobre as propriedades colorimétricas de cerâmicas feldspáticas, para fins odontológicos, mostrou que a translucidez da porcelana odontológica feldspática não foi afetada significativamente a um nível detectável

pelo olho humano, estando abaixo do limiar de aceitabilidade clínica. Foram observadas diferenças de cor consideradas relevantes pela ANOVA, após a pré-têmpera com nitrato de potássio (KNO_3) e posterior têmpera química com nitrato de rubídio (RbNO_3), resultando em $0,95\Delta E_{00}$. Entretanto, esse valor ainda é bem menor que um limite considerado aceitável ($1,8\Delta E_{00}$), no contexto de cerâmicas odontológicas. Logo, pode-se considerar que as diferenças de cor encontradas, após a têmpera química, não são perceptíveis clinicamente, podendo ser classificadas como diferenças aceitáveis.

De acordo com o estudo numérico da difusividade dos íons potássio (K^+) e rubídio (Rb^+), na microestrutura de porcelanas odontológicas feldspáticas, evidenciou-se que o coeficiente de difusão dos íons potássio, durante a têmpera química, foi de $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, que é $\sim 100\times$ maior que o coeficiente de difusão desse íon, em vidros. Supõe-se que essa diferença esteja relacionada às características microestruturais da porcelana odontológica, se comparada aos vidros, como a composição química, poros e cristais. Por outro lado, o coeficiente de difusão dos íons rubídio, durante a têmpera química da porcelana odontológica feldspática, foi de $2,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, que é $\sim 100\times$ menor que o coeficiente de difusão dos íons potássio, nesse mesmo material, e $\sim 100\times$ maior que o coeficiente de difusividade dos íons rubídio, na microestrutura de vidros soda-cal. O fato do coeficiente de difusividade dos íons rubídio ser muito menor que dos íons potássio, pode estar relacionado com o tamanho do raio iônico do rubídio (Rb^+), que é de $\sim 12\%$ maior que o raio iônico do potássio (K^+), dificultando sua difusividade, na microestrutura do material cerâmico.

Diante dos resultados expostos, este trabalho proporcionou o incremento da resistência mecânica de porcelanas odontológicas feldspáticas, em níveis da resistência do dissilicato de lítio, mantendo suas propriedades colorimétricas, o que representa um grande avanço, no desenvolvimento de materiais para a área de odontologia.

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudar a variação do coeficiente de difusão em diferentes condições de tempo e temperatura;
- Estudar a influência do processo de têmpera química sobre a dureza e tenacidade à fratura dos materiais desenvolvidos;
- Estudar clinicamente o comportamento dos materiais submetidos a têmpera química.

6. REFERÊNCIAS

- ABSI, J.; FOURNIER, P.; GLANDUS, J. C. Influence of experimental parameters on the estimated value of Weibull's modulus. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 6, p. 1219–1227, 1999.
- AF DO BRASIL. **Catálogo AF do Brasil produtos odontológicos**. Disponível em: <<https://afdobrasil.ind.br/produto/placas-eva>>. Acesso em: 13 maio. 2022.
- ALBAKRY, M.; GUAZZATO, M.; SWAIN, M. V. Biaxial flexural strength, elastic moduli, and x-ray diffraction characterization of three pressable all-ceramic materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 89, n. 4, p. 374–380, 2003.
- ALMEN, J. O.; BLACK, P. H. The residual stress explanation of fatigue failures in mechanical parts. 1964.
- AMOROSO, A. P. et al. Cerâmicas Odontológicas: Propriedades, Indicações e Considerações Clínicas. *Revista Odontológica de Araçatuba, São Paulo*, v. 33, n. 2, p. 19 -25, 2012.
- ANUSAVICE, K. J. et al. Influence of Tempering and Contraction Mismatch on Crack Development in Ceramic Surfaces. **Journal of Dental Research**, v. 68, n. 7, p. 1182–1187, 1989.
- ANUSAVICE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. 11^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.
- ANUSAVICE, K. J.; HOJJATIE, B. Effect of Thermal Tempering on Strength and Crack Propagation Behavior of Feldspathic Porcelains. **Journal of Dental Research**, v. 70, n. 6, p. 1009–1013, 1991.
- ANUSAVICE, K. J.; SHEN, C.; LEE, R. B. Strengthening of Feldspathic Porcelain by Ion Exchange and Tempering. **Journal of Dental Research**, v. 71, n. 5, p. 1134–1138, 1992.
- ANUSAVICE, KENNETH J.; SHEN, CHIAYI; RAWLS, H. R. **Phillips Materiais Dentários**. [s.l: s.n.].
- APEL, E. et al. Influence of ZrO₂ on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1571–1577, 2007.
- ARAO, N.; YOSHIDA, K.; SAWASE, T. Effects of air abrasion with alumina or glass beads on surface characteristics of CAD/CAM composite materials and the bond strength of resin cements. **Journal of Applied Oral Science**, v. 23, n. 6, p. 629–636, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR ISO 6872: Odontologia – Materiais Cerâmicos, Rio de Janeiro, 2016.
- AURÉLIO, I. L.; DORNELES, L. S.; MAY, L. G. Extended glaze firing on ceramics for hard machining: Crack healing, residual stresses, optical and microstructural aspects. **Dental Materials**, v. 33, n. 2, p. 226–240, 2017.

AWAD, D. et al. Translucency of esthetic dental restorative CAD/CAM materials and composite resins with respect to thickness and surface roughness. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 113, n. 6, p. 534–540, 2015.

AYKOR, A.; OZEL, E. Five-year clinical evaluation of 300 teeth restored with porcelain laminate veneers using total-etch and a modified self-etch adhesive system. **Operative Dentistry**, v. 34, n. 5, p. 516–523, 2009.

BARBI, S. et al. Chemical hardening of glazed porcelain tiles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 5, p. 2853–2862, 2019.

BERNS, R. S.; REIMAN, D. M. Color managing the third edition of Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology. **Color Research and Application**, v. 27, n. 5, p. 360–373, 2002.

BOGUSLAVSKII, I.A.; ABROSIMOV, V. A. AND MAKELOVA, M. YA. Strengthening sodium-calcium silicate glass during low-temperature ion exchange. v. 24, n. 2, p. 1090–1093, 1968.

BONA, A. DELLA; ANUSAVICE, K. J.; DEHOFF, P. H. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. **Dental Materials**, v. 19, n. 7, p. 662–669, 2003.

BURKE, F. J. T. Survival rates for porcelain laminate veneers with special reference to the effect of preparation in dentin: A literature review. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 24, n. 4, p. 257–265, 2012.

CANTOR, B. Fick's first law. Em: **The equations of materials**. New York: Oxford University Press, 2020. p. 141–142.

CARRABBA, M. et al. Translucent zirconia in the ceramic scenario for monolithic restorations: A flexural strength and translucency comparison test. **Journal of Dentistry**, v. 60, p. 70–76, 2017.

CARRERA, E. A. R. RUALES Ion Exchange for Dental Porcelain- A Review_Edwin. **Journal dental materials**, 2018.

CESAR, P. F. et al. Effect of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental porcelains. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 83, n. 2, p. 538–545, 2007.

CESAR, P. F. et al. Influence of leucite content on slow crack growth of dental porcelains. **Dental Materials**, v. 24, n. 8, p. 1114–1122, 2008.

CHRISTEL, P. et al. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 23, p. 45–61, 1989.

CNN BRASIL. **Estudo aponta que idosos vão representar 40% da população brasileira em 2100 - CNN Brasil**. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/nacional/estudo-aponta-que-idosos-va-representar-40-da-populacao-brasileira-em-2100/>>. Acesso em: 29 abr. 2022.

CRAIG, R. G. et al. The weibull-geometric distribution. **Journal of Dental Research**, v. 81, n. 1, p. 645–657, 2016.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion Clarendon Press Oxford 1975**. 2nd. ed. London: Oxford University Press, Ely House, London W.I, 1975.

DA CUNHA, L. F. et al. Esthetic, occlusal, and periodontal rehabilitation of anterior teeth with minimum thickness porcelain laminate veneers. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 112, n. 6, p. 1315–1318, 2014.

DAL BÓ, M. **Estudo de tensões residuais e defeitos microestruturais gerados no resfriamento de compósito de matriz vítrea com partículas cristalinas de quartzo, alumina e zirconita**. [s.l.] UFSC, 2012.

DAL BÓ, M. et al. Incremento de resistencia mecánica en materiales de gres porcelánico a partir de tratamiento químico de intercambio iónico. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 55, n. 5, p. 197–201, 2016a.

DAL BÓ, M. et al. Chemical tempering of porcelain tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15199–15202, 2016b.

DAL BÓ, M.; MEDINA, F. Chemical tempering applied to Spanish porcelain tiles. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 57, n. 5, p. 207–212, 2018.

DE NONI, A. et al. Influence of macroscopic residual stresses on the mechanical behavior and microstructure of porcelain tile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 13, p. 2463–2469, 2008.

DELLA BONA, A.; MECHOLSKY, J. J.; ANUSAVICE, K. J. Fracture behavior of lithia disilicate- and leucite-based ceramics. **Dental Materials**, v. 20, n. 10, p. 956–962, 2004.

DELLA BONA, A.; NOGUEIRA, A. D.; PECHO, O. E. Optical properties of CAD-CAM ceramic systems. **Journal of Dentistry**, v. 42, n. 9, p. 1202–1209, 2014.

DENRY, I. L. et al. Enhanced Chemical Strengthening of Feldspathic Dental Porcelain. **Journal of Dental Research**, v. 72, n. 10, p. 1429–1433, 1993.

DOZIĆ, A. et al. The influence of porcelain layer thickness on the final shade of ceramic restorations. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 90, n. 6, p. 563–570, 2003.

DUNN, B.; LEVY, M. N.; REISBICK, M. H. Improving the Fracture Resistance of Dental Ceramic. **Journal of Dental Research**, v. 56, n. 10, p. 1209–1213, 1977.

EL-MOWAFY, O.; EL-AAWAR, N.; EL-MOWAFY, N. Porcelain veneers: An update. **Dental and Medical Problems**, v. 55, n. 2, p. 207–211, 2018.

FISCHER, H. et al. Effect of ion exchange of glazed dental glass ceramics on strength parameters. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 72, n. 2, p. 175–179, 2005.

FISCHER, H.; MAIER, H. R.; MARX, R. Improved reliability of leucite reinforced glass by ion exchange. **Dental Materials**, v. 16, n. 2, p. 120–128, 2000.

- FONS-FONT, A. et al. Choice of ceramic for use in treatments with porcelain laminate veneers. **Medicina oral, patología oral y cirugía bucal**, v. 11, n. 3, p. 297–302, 2006.
- FRADEANI, M.; REDEMAGNI, M.; CORRADO, M. Porcelain laminate veneers: 6- to 12-year clinical evaluation--a retrospective study. **The International journal of periodontics & restorative dentistry**, v. 25, n. 1, p. 9–17, 2005.
- GHERLONE, E. et al. A 3 years retrospective study of survival for zirconia-based single crowns fabricated from intraoral digital impressions. **Journal of Dentistry**, v. 42, n. 9, p. 1151–1155, 2014.
- GHINEA, R. et al. Color difference thresholds in dental ceramics. **Journal of Dentistry**, v. 38, n. SUPPL. 2, p. 57–64, 2010.
- GOMES, E. A. et al. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 319–325, 2008.
- GÖNÜLDAŞ, F. et al. Influence of different surface finishing techniques on machinable feldspathic and leucite-reinforced ceramics. **Dental Materials Journal**, v. 38, n. 2, p. 317–322, 2019.
- GORMAN, C. M.; MCDEVITT, W. E.; HILL, R. G. Comparison of two heat-pressed all-ceramic dental materials. **Dental Materials**, v. 16, n. 6, p. 389–395, 2000.
- GRENIER, E. Boundary Layers. Em: FRIEDLAND S., S. D. (Ed.). **HANDBOOK OF MATHEMATICAL FLUID DYNAMICS**. Amsterdam: Elsevier B.V., 2005. p. 245–309.
- GUESS, P. C. et al. Influence of preparation design and ceramic thicknesses on fracture resistance and failure modes of premolar partial coverage restorations. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 110, n. 4, p. 264–273, 2013.
- GY, R. Ion exchange for glass strengthening. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 149, n. 2, p. 159–165, 2008.
- HEFFERMAN, M. J. ET AL. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: Core and veneer materials. **Editorial Council of The Journal of Prosthetic Dentistry**, 2002., 2002.
- HELVEY, G. A. Classifying Dental Ceramics: Numerous Materials and Formulations Available for Indirect Restorations, Compendium, 2014.
- HIGASHI, C. et al. Planejamento estético em dentes anteriores. **Odontologia estética**, n. Capítulo 7, p. 141–154, 2007.
- HU, X.; JOHNSTON, W. M.; SEGHI, R. R. Measuring the color of maxillofacial prosthetic material. **Journal of Dental Research**, v. 89, n. 12, p. 1522–1527, 2010.
- HUANG, C. W.; HSUEH, C. H. Piston-on-three-ball versus piston-on-ring in evaluating the biaxial strength of dental ceramics. **Dental Materials**, v. 27, n. 6, p. e117–e123, 2011.
- JOHNSTON, W. M.; MA, T.; KIENLE, B. H. Translucency parameter of colorants for maxillofacial prostheses. **The International journal of prosthodontics**, v. 8, n. 1, p. 79–86, 1995.

JOHNSTON, W. M.; O'BRIEN, W. J. Materials Science: The Shear Strength of Dental Porcelain. **Journal of Dental Research**, v. 59, n. 8, p. 1409–1411, 1980.

JORNAL DA USP. **Em 2030, Brasil terá a quinta população mais idosa do mundo - Jornal da USP**. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/atualidades/em-2030-brasil-tera-a-quinta-populacao-mais-idosa-do-mundo/>>. Acesso em: 29 abr. 2022.

KANG, S.-H.; CHANG, J.; SON, H.-H. **Flexural strength and microstructure of two lithium disilicate glass ceramics for CAD/CAM restoration in the dental clinic. Restorative Dentistry & Endodontics**, 2013.

KANG, W. et al. Effects of core and veneer thicknesses on the color of CAD-CAM lithium disilicate ceramics. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 119, n. 3, p. 461–466, 2018.

KARLSSON, S. **Modification of Float Glass Surfaces by Ion Exchange**. Sweden: Linnaeus University, 2012.

KARLSSON, S. et al. Trends in effective diffusion coefficients for ion-exchange strengthening of soda-lime-silicate glasses. **Frontiers in Materials**, v. 4, n. April, 2017.

KARLSSON S.A., JONSON B., S. C. The technology of chemical glass strengthening - a review. **Glass Technol-Part A**, v. v. 51, n., p. 41- 54., 2010.

KELLY, J. R. et al. Fracture surface analysis of dental ceramics: clinically failed restorations. **The International journal of prosthodontics**, v. 3, n. 5, p. 430–40, 1990.

KELLY, J. R.; BENETTI, P. Ceramic materials in dentistry: Historical evolution and current practice. **Australian Dental Journal**, v. 56, n. SUPPL. 1, p. 84–96, 2011a.

KELLY, J. R.; BENETTI, P. Ceramic materials in dentistry: Historical evolution and current practice. **Australian Dental Journal**, v. 56, n. SUPPL. 1, p. 84–96, 2011b.

KELLY, J. R.; NISHIMURA, I.; CAMPBELL, S. D. Ceramics in dentistry: Historical roots and current perspectives. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 75, n. 1, p. 18–32, 1996.

KISTLER, S. S. Stresses in Glass Produced by Nonuniform Exchange of Monovalent Ions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, p. 59–68, 1962.

LEITE, L. G. M. Próteses dentárias em porcelana têm tipos específicos para cada situação. **UFRGS - Porto Alegre**, 2016.

LIU, P. R. A panorama of dental CAD/CAM restorative systems. **Compendium of continuing education in dentistry (Jamesburg, N.J. : 1995)**, v. 26, n. 7, p. 507–513, 2005.

LUPASCU, A.; SPIE, M.; LEVY, M. Modeling ion exchange in glass with concentration-dependent diffusion coefficients and mobilities. p. 1603–1610, 2018.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. 2. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

- MARTIN E. NORDBERG, ELLEN L. MOCHEL, HARMON M. GARFINKEL, J. S. O. Strengthening by Ion Exchange. *J Am Ceram Soc*, v. 47, n. 5, p. 215-219, 1964. **Journal of the American Ceramic Society**, v. V. 47, p. 215, 1964.
- MCLAREN, E. A.; FIGUEIRA, J. Compendium suprinity. **Compendium Continuing Education 1**, v. 36, n. 6, p. 739–745, 2015.
- MCMASTER, R. A. **Fundamentals of Tempered Glass**. Proceedings of the 49th Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings: John Wiley & Sons, Inc., 2008. p.193-206. ISBN 9780470310533. **Anais...**2008.
- MEHRER, H. **Diffusion in solids**: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Berlin: Springes, 2007, p. 95–104.
- MIYAZAKI, T. et al. Current status of zirconia restoration. **Journal of Prosthodontic Research**, v. 57, n. 4, p. 236–261, 2013.
- MONTAZERIAN, M.; ZANOTTO, E. D. Bioactive and inert dental glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 105, n. 2, p. 619–639, 2017.
- MORMANN, W. H. The origin of cerec method: A personal review of the first 5 years. **International journal of computerized dentistry**, 2004.
- NARAYANASWAMY, O.S.; GARDON, R. Calculation of Residual Stresses in Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 10, p. 554-558, 1969. ISSN 1551-2916., 1969.
- NBR ISO 6872:2016, A. NORMA, ABNT. **NBR/ISO 6872:2016. Odontologia – Materiais Cerâmicos**. , 2016.
- O'BRIEN, W. J. **Dental Material and Their Selection**. 3. Ed. Canada:Quintessence Publishing Co, Inc., 2002.
- O'BRIEN, W. J.; GROH, C. L.; BOENKE, K. M. A one-dimensional color order system for dental shade guides. **Dental Materials**, v. 5, n. 6, p. 371–374, 1989.
- ONU NEWS. **Envelhecimento - Nações Unidas - ONU Portugal (Uniric - Org)**. Disponível em: <<https://unric.org/pt/envelhecimento/#:~:text=Estima-se que o número de idosos triplique, chegando a 3,1 mil milhões em 2100. Acesso em: 27 abr. 2022>>.
- OZCELIK, T. B. et al. Colorimetric analysis of opaque porcelain fired to different base metal alloys used in metal ceramic restorations. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 99, n. 3, p. 193–202, 2008.
- PANZERI PIRES-DE-SOUZA, F. DE C. et al. Color stability of dental ceramics submitted to artificial accelerated aging after repeated firings. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 101, n. 1, p. 13–18, 2009.
- 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**, v. 31, n. 2, p. 103–112, 2019.
- PASCHOAL AMOROSO, A. et al. Cerâmicas Odontológicas: Propriedades, Indicações E Considerações Clínicas. **Revista Odontológica de Araçatuba**, v. 33, n. 2, p. 19–25, 2012.

- PEREZ, M. D. M. et al. Dental ceramics: A CIEDE2000 acceptability thresholds for lightness, chroma and hue differences. **Journal of Dentistry**, v. 39, n. SUPPL. 3, p. 0–7, 2011.
- PÉREZ, M. M. et al. Color and translucency in silorane-based resin composite compared to universal and nanofilled composites. **Journal of Dentistry**, v. 38, n. SUPPL. 2, p. 110–116, 2010.
- PERRONI, A. P. et al. Spectrophotometric analysis of clinical factors related to the color of ceramic restorations: A pilot study. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 118, n. 5, p. 611–616, 2017.
- PIDDOCK, K. An Investigation of an Ion Strengthening Paste for Dental Porcelains. 1991.
- PIRES-DE-SOUZA, F. DE C. P. et al. Color stability of dental ceramics submitted to artificial accelerated aging after repeated firings. *Journal of Prosthetic Dentistry*, St. Louis, v. 101, n. 1, p. 13-18, 2009.
- POROJAN, L. et al. Surface characterization and optical properties of reinforced dental glass-ceramics related to artificial aging. **Molecules**, v. 25, n. 15, 2020.
- QUAL A DIFERENÇA entre Faceta e Lente de Contato Dental? NEOLIFE Clínica odontológica. [2021?]. Disponível em: <https://www.neolifeodontologia.com.br/qual-a-diferença-entre-faceta-e-lente-de-contato-dental/>. Acesso em: 21 abr. 2022.
- QUINN, G. D.; GETTINGS, R. J.; KBLER, J. J. Fracture Toughness by the Surface Crack in Flexure (SCF) Method: Results of the Vamas Round Robin. n. May 1994, p. 846–855, 2008.
- RAGAIN, J. C.; JOHNSTON, W. M. Accuracy of Kubelka-Munk reflectance theory applied to human dentin and enamel. **Journal of Dental Research**, v. 80, n. 2, p. 449–452, 2001.
- ROSA, V. et al. Effect of ion-exchange temperature on mechanical properties of a dental porcelain. **Ceramics International**, v. 36, n. 6, p. 1977–1981, 2010.
- ROSSATO, D. M. et al. Coroas estéticas anteriores em cerâmicametal-free: relato de caso clínico. **RSBO Revista Sul-Brasileira de Odontologia**, v. 7, n. 4, p. 494–498, 2010a.
- ROSSATO, D. M. et al. Coroas estéticas anteriores em cerâmica metal-free : relato de caso clínico Aesthetic all-ceramic dental crowns for anterior teeth : a case report. **Revista Sul-Brasileira de Odontologia**, v. 7, n. 4, p. 494–498, 2010b.
- RUALES-CARRERA, E. et al. Adhesion behavior of conventional and high-translucent zirconia: Effect of surface conditioning methods and aging using an experimental methodology. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 31, n. 4, p. 388–397, 2019.
- RUALES-CARRERA, E. et al. Chemical tempering of feldspathic porcelain for dentistry applications: A review. **Open Ceramics**, v. 9, n. July 2021, 2022.
- RUYTER, I. E.; NILNER, K.; MÖLLER, B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. **Dental Materials**, v. 3, n. 5, p. 246–251, 1987.

SAILER, I. et al. All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs). **Dental Materials**, v. 31, n. 6, p. 603–623, 2015a.

SAILER, I. et al. All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs). **Dental Materials**, v. 31, n. 6, p. 603–623, 2015b.

SAKAGUCHI, RONALDL L. AND POWERS, J. M. **Craig's restorative dental materials**. 13^a ed. [s.l.] Elsevier Health Sciences, 2012.

SARI, T. et al. Color match of a feldspathic ceramic CAD-CAM material for ultrathin laminate veneers as a function of substrate shade, restoration color, and thickness. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 119, n. 3, p. 455–460, 2018.

SEGHI, R. R.; DAHER, T.; CAPUTO, A. Relative flexural strength of dental restorative ceramics. **Dental Materials**, v. 6, n. 3, p. 181–184, 1990.

SHAN, Z. et al. Surface strengthening of lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange using Rb, Cs nitrates. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12466–12471, 2018.

SHARMA, G.; WU, W.; DALAL, E. N. The CIEDE2000 color-difference formula: Implementation notes, supplementary test data, and mathematical observations. **Color Research and Application**, v. 30, n. 1, p. 21–30, 2005.

SHEWMON, P. Diffusion in solids. **Diffusion in Solids**, p. 1–246, 2016.

SHONO, N. N.; AL NAHEDH, H. N. A. Contrast ratio and masking ability of three ceramic veneering materials. **Operative Dentistry**, v. 37, n. 4, p. 406–416, 2012.

SILVA, R. K. Efeito da têmpera química na cor e translucidez de amostras finas de dissilicato de lítio. 2021. Dissertação (Mestrado), Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina., 2021.

SKYLLOURIOTIS, A. L.; YAMAMOTO, H. L.; NATHANSON, D. Masking properties of ceramics for veneer restorations. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 118, n. 4, p. 517–523, 2017.

STAVRIDAKIS, M. M. et al. Effect of different high-palladium metal-ceramic alloys on the color of opaque and dentin porcelain. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 92, n. 2, p. 170–178, 2004.

STERN, K. H. **High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites**. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 1972.

SVENSON, M. N. et al. Effects of thermal and pressure histories on the chemical strengthening of sodium aluminosilicate glass. **Frontiers in Materials**, v. 3, n. March, p. 1–11, 2016.

TINSCHERT, J. et al. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. **Journal of Dentistry**, v. 28, n. 7, p. 529–535, 2000.

TOOL, A. Q. Relaxation of stresses in annealing glass. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 34, n. 2, p. 199, 1945.

- TUNG, F. F. et al. The repeatability of an intraoral dental colorimeter. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 88, n. 6, p. 585–590, 2002.
- TURGUT, S. et al. Effect of Ultraviolet Aging on Translucency of Resin-Cemented Ceramic Veneers: An In Vitro Study. **Journal of Prosthodontics**, v. 23, n. 1, p. 39–44, 2014.
- TURGUT, S.; BAGIS, B. Colour stability of laminate veneers: An in vitro study. **Journal of Dentistry**, v. 39, n. SUPPL. 3, p. e57–e64, 2011.
- TYRRELL, H. J. V. The origin and present status of fick's diffusion law. **Journal of Chemical Education**, v. 41, n. 7, p. 397–400, 1964.
- UNFPA. **Envelhecimento no Século XXI: Celebração e Desafio (unfpa.org)**. Disponível em: <https://www.unfpa.org/sites/default/files/pub-pdf/Portuguese-Exec-Summary_0.pdf>. Acesso em: 29 abr. 2022.
- VARSHNEYA, A. K. Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned. **International Journal of Applied Glass Science**, p. 134–142, 2010.
- VILLARROEL, M. et al. Direct esthetic restorations based on translucency and opacity of composite resins. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 23, n. 2, p. 73–87, 2011.
- VOLPATO, CLÁUDIA ÂNGELA MAZIERO; GARBELOTTO, L. G. D. Z. I. M. V. D. K. DE. **Próteses odontológicas: uma visão contemporânea - fundamentos e procedimentos**. Santos: Ed. Santos, 2013.
- WAGNER, W. C.; CHU, T. M. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 76, n. 2, p. 140–144, 1996.
- WANG, F.; TAKAHASHI, H.; IWASAKI, N. Translucency of dental ceramics with different thicknesses. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 110, n. 1, p. 14–20, 2013.
- WATAHA, J. C. ALLOYS IN DENTISTRY: PRE-1975 Alloys for prosthodontic restorations. **J Prosthetic Dentistry**, v. 87, p. 351–363, 2002.
- WEIBULL, W.; A statistical distribution function of wide applicability. **Journal of Applied Mechanics**, American Society of Mechanical Engineers, p. 1-5, 1951.
- WHITE, S. N. et al. Flexural strength of a layered zirconia and porcelain dental all-ceramic system. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 94, n. 2, p. 125–131, 2005.
- WHITE, S. N.; SEGHI, R. R. **The effect of ion strengthening time/temperature kinetics on the flexural strength of feldspathic porcelains**. **Dental Materials**, 1992.
- YILMAZ, C. et al. Color stability of glazed and polished dental porcelains. **Journal of Prosthodontics**, v. 17, n. 1, p. 20–24, 2008.
- YIMING, L. I. L Jsiijg Techniques Disa. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 1, n. 15, p. 33–41, 2003.

YOSHIMURA, HUMBERTO NAOYUKI; CESAR, P. F. Strengthening Dental Porcelains by Ion Exchange Process. *In*: KILISLIOGLU, A. Ed. Intech Open. **Ion exchange – studies and applications**, p. 165-195, 2015.