

SÍNTESE DE PIGMENTOS CERÂMICOS E DESENVOLVIMENTO DE CORES EM  
PORCELANAS FELDSPÁTICAS

Shirleny Fontes Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Tsuneharu Ogasawara, D. Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Mônica Calixto de Andrade, D. Sc.

---

Prof. Flavio Teixeira da Silva, D. Sc

---

Dr<sup>a</sup>. Patrícia Maria Tenório Cavalcante, D. Sc.

---

Dr<sup>a</sup>. Magali Silveira Pinho, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2006

SANTOS, SHIRLENY FONTES

Síntese de Pigmentos Cerâmicos e Desenvolvimento de Cores em Porcelanas Feldspáticas [Rio de Janeiro] 2006

XIV, 57 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Síntese de Pigmentos

I. COPPE/ UFRJ II. Título (Série)

*“Não se preocupe em entender.  
Viver ultrapassa todo entendimento.  
Mergulhe no que você não conhece.”*

*Clarice Lispector*

## DEDICATÓRIA

*Dedico esta dissertação  
à minha avó-mãe (Maria dos Prazeres)  
e a meu avô-pai (Luis Antônio, em memória).  
E a Deus Dedico não somente esta dissertação,  
mas toda minha vida em louvor do seu nome.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo.

À minha avó, a pessoa mais importante da minha vida, que inspirou em mim o desejo de estudar e a força de vontade para superar os obstáculos.

Ao meu pai (Sinval Santos), a minha mãe (Maria José Fontes), ao meu irmão (Thiago F. Santos) e a toda minha família que tem me ajudando e incentivado todos os dias.

Agradecimentos especiais às minhas amigas-irmãs, Isabel e Michelle, aos meus amigos-pais, Marília e Marcelo e ao meu amigo-namorado, Israel, pessoas que tem me suportado com carinho e compreensão, você são importantes pra mim, obrigada por tudo...

À minha orientadora e amiga Mônica Calixto por todo apoio no desenvolvimento do trabalho e pela amizade.

Aos meus amigos do CETEM, Fernanda Arruda, Carla Barbatto, Fernanda Mota, Patrícia Tenório, Renata Nigri, Cristine e João Sampaio, vocês tornaram meu mestrado muito mais agradável.

A todos meus amigos da 5ª Igreja Presbiteriana Independente do Rio de Janeiro, em especial ao Pr. Jorge Luiz e aos “jovens” do coral Fonte de Água Viva pelo suporte emocional.

Agradecimentos a toda “família sergipana” (Iranildes, Milena, Cristiane, Rogério, Euler, etc....) presente na COPPE.

Ao meu orientador, o professor Tsuneharu, pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

A toda diretoria e funcionários do CETEM e da COPPE e a todos aqueles que direta ou indiretamente me apoiaram no desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao CNPq, à FAPERJ e ao CETEM pelo apoio financeiro e suporte laboratorial para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc).

## SÍNTESE DE PIGMENTOS CERÂMICOS E DESENVOLVIMENTO DE CORES EM PORCELANAS FELDSPÁTICAS

Shirley Fontes Santos

Março/ 2006

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara  
Mônica Calixto de Andrade

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram sintetizados óxidos de cério puro e dopado com praseodímio e óxidos mistos de titânio e cério pelo método dos precursores poliméricos para aplicação como pigmentos cerâmicos. A caracterização por análises térmicas (TGA e DTA) evidenciou a estabilidade dos pigmentos até a temperatura de 1.200°C. A análise por difração de raios-X revelou a formação de fases cristalinas estáveis para todos os pigmentos. A validade do método para obter compostos estequiométricos foi constatada pela espectrometria de fluorescência de raios-X, cujos resultados mostraram um erro variando entre 2 e 17% em relação às concentrações previstas. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou a formação de partículas arredondadas para os óxidos de cério dopados com praseodímio, no entanto para os óxidos de titânio-cério a morfologia não pôde ser precisamente definida; verificou-se ainda que todos os pigmentos apresentaram tamanho nanométrico. O potencial de aplicação dos pigmentos para utilização em restaurações dentais foi comprovado com uso de colorimetria. Pôde ser observado com uso desta análise que os revestimentos contendo os pigmentos de óxidos de titânio-cério apresentaram tonalidades similares às aquelas de dentinas comerciais. As cores de opacos dentais comerciais também puderam ser simuladas com uso de misturas dos pigmentos de óxidos de cério e praseodímio e de óxidos de titânio-cério em diferentes proporções. Desta forma, os óxidos sintetizados apresentaram-se dentro dos requisitos necessários para serem aplicados como pigmentos e foi possível propor sua utilização em materiais cerâmicos avançados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

SYNTHESIS OF CERAMIC PIGMENTS AND DEVELOPMENT OF  
COLORS IN FELDSPATHIC PORCELAIN

Shirley Fontes Santos

March/ 2006

Advisors: Tsuneharu Ogasawara  
Mônica Calixto de Andrade

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work is concerned with the syntheses of pure and praseodymium-doped cerium oxide and titanium-cerium mixed oxides by using polymeric precursor method. Characterization of pigments by means of thermo-gravimetric analyses evidenced their stability up to 1.200°C. X-ray diffraction analysis revealed formation of stable crystalline phases in all the synthesized pigments. The validity of the method for providing stoichiometric compounds could be evaluated by X-ray fluorescence spectrometry whose results displayed an error of only 2-17% relative to the predicted concentrations. Scanning electron microscopy evidenced round-shaped particles for the pure and praseodymium-doped cerium oxide, however the morphology could not be defined precisely for the titanium-cerium mixed oxides; it was also verified that all of the pigments presented nanosized. The potential application of these pigments for use as ceramic coating components in dental ceramic restorations was verified by using visible colorimeter. This technique allowed to observe that coatings containing mixed oxides of titanium and cerium presented shades similar to those found out in commercial dentines. The colors of commercial dental opaques could also been simulated with the use of pigments made up of cerium and praseodymium oxides and titanium and cerium mixed oxides in different proportions. This way, the synthesized pigments claim themselves as fulfilling the prescribed requirements for the envisaged application and so it is already possible to expect a potential their use in advanced ceramic materials.

## ÍNDICE

Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xii
Índice de Símbolos e Abreviaturas	xiv
1. Introdução	1
2. Revisão da Literatura	3
2.1. Pigmentos cerâmicos	3
2.1.1 – Métodos de síntese de pigmentos	4
2.1.2 – Métodos de medir cor	10
2.2. Pigmentos em cerâmicas dentais	14
3. Metodologia	21
3.1 – Preparação da frita e dos revestimentos	21
3.2 – Síntese dos pigmentos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$	21
3.3 – Síntese dos pigmentos de $TiO_2-xCeO_2$	22
3.4 – Técnicas de caracterização	23
3.4.1 – Medidas de análises térmicas (TGA/DTA)	23
3.4.2 – Medidas de difração de raios-X	23
3.4.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
3.4.4 – Espectrometria de Fluorescência de raios-X	23
3.4.5 – Colorimetria	23
4. Resultados e Discussão	24
4.1 – Caracterização dos vidrados	24
4.2 – Caracterização dos pigmentos	25
4.2.1 – Caracterização da composição química	26
4.2.2 – Caracterização térmica	27
4.2.3 – Estudo das fases cristalinas	31

4.2.4 – Caracterização morfológica	34
4.2.5 – Caracterização colorimétrica	36
4.2.6 – Potencial de aplicação dos pigmentos	39
5. Conclusões	45
6. Trabalhos Futuros	45
7. Referências Bibliográficas	46
Anexos	53

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da reação de poliesterificação entre ácido cítrico e etilenoglicol.	6
Figura 2 – Imagem de MET de Pr-CaTiO <sub>3</sub> preparado a 600°C por 3 h (a), 5 h (b), 8 h (c), 700°C (d) 800°C (e), 900°C (f) for 5 h. O destaque na foto (a) é uma imagem de alta resolução de MET de um dos grãos nanométricos.	7
Figura 3 – Curvas de análise térmica (TGA/DSC) de Ce <sub>0,84</sub> Pr <sub>0,16</sub> O <sub>2</sub> .	8
Figura 4 – Difração de raios-X para pós de CeO <sub>2</sub> preparados pelo método PEG.	9
Figura 5 – Sólido de cor do sistema L*a*b*: (a) representação tridimensional e (b) representação bidimensional.	10
Figura 6 – Efeito da concentração de Pr sobre a cor do pigmento de Ce <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .	13
Figura 7 – Esquema do procedimento utilizado para síntese dos pigmentos de TiO <sub>2-x</sub> CeO <sub>2</sub> .	22
Figura 8 – Difractogramas de raios-X de (a) feldspato e (b) frita.	25
Figura 9 – Curvas de (a) TGA e (b) DTA do complexo orgânico precursor do CeO <sub>2</sub> puro.	27
Figura 10 – Curvas de (a) TGA, (b) DTA do complexo orgânico precursor de Ce <sub>0,984</sub> Pr <sub>0,016</sub> O <sub>2</sub> , (c) TGA, (d) DTA do complexo orgânico precursor de Ce <sub>0,951</sub> Pr <sub>0,049</sub> O <sub>2</sub> , (e) TGA e (f) DTA do complexo orgânico precursor de Ce <sub>0,915</sub> Pr <sub>0,085</sub> O <sub>2</sub> .	28
Figura 11 – Curvas de (a) TGA e (b) DTA do pigmento Ce <sub>0,915</sub> Pr <sub>0,085</sub> O <sub>2</sub> .	29
Figura 12 – Curvas de (a) TGA e (b) DTA do complexo orgânico precursor do TiO <sub>2</sub> puro.	29
Figura 13 – Curvas de (a) TGA, (b) DTA do complexo orgânico precursor de TiO <sub>2</sub> -0,02CeO <sub>2</sub> , (c) TGA, (d) DTA do complexo orgânico precursor de TiO <sub>2</sub> -0,10CeO <sub>2</sub> , (e) TGA e (f) DTA do complexo orgânico precursor de TiO <sub>2</sub> -0,17CeO <sub>2</sub> .	30
Figura 14 – Difractogramas de raios-X de (a) CeO <sub>2</sub> queimado a 500°C e (b) CeO <sub>2</sub> calcinado a 1.000°C.	31

Figura 15 – Difractogramas de raios-X de (a) $\text{CeO}_2$ , (b) $\text{Ce}_{0,984}\text{Pr}_{0,016}\text{O}_2$ (c) $\text{Ce}_{0,967}\text{Pr}_{0,033}\text{O}_2$ (d) $\text{Ce}_{0,951}\text{Pr}_{0,049}\text{O}_2$ , (d) $\text{Ce}_{0,942}\text{Pr}_{0,058}\text{O}_2$ e (e) $\text{Ce}_{0,915}\text{Pr}_{0,085}\text{O}_2$ .	32
Figura 16 – Difractogramas de raios-X de (a) $\text{TiO}_2$ queimado a $500^\circ\text{C}$ e (b) $\text{TiO}_2$ calcinado a $1.000^\circ\text{C}$ .	33
Figura 17 – Difractogramas de raios-X de (a) $\text{TiO}_2$ , (b) $\text{TiO}_2\text{-}0,02\text{CeO}_2$ (c) $\text{TiO}_2\text{-}0,06\text{CeO}_2$ (d) $\text{TiO}_2\text{-}0,10\text{CeO}_2$ , (e) $\text{TiO}_2\text{-}0,13\text{CeO}_2$ e (f) $\text{TiO}_2\text{-}0,17\text{CeO}_2$ .	34
Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura de $\text{CeO}_2$ (a) $10\mu\text{m}$ e (b) $200\text{nm}$ .	35
Figura 19 – Microscopia eletrônica de varredura de (a) $\text{Ce}_{0,984}\text{Pr}_{0,016}\text{O}_2$ , (b) $\text{Ce}_{0,951}\text{Pr}_{0,049}\text{O}_2$ .	35
Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura de (a) $\text{TiO}_2$ e (b) $\text{TiO}_2\text{-}0,06\text{CeO}_2$ .	36
Figura 21 – Curva de reflectância dos pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ .	38
Figura 22 – Curva da derivada da reflectância dos pigmentos de $\text{TiO}_2\text{-}x\text{CeO}_2$ . No detalhe a curva da derivada da reflectância para o $\text{TiO}_2$ puro.	39
Figura 23 – Curva de reflectância dos revestimentos: (a) referência comercial 1, (b): referência comercial 2, (c) $\text{TiO}_2\text{-}0,02\text{CeO}_2$ e (d) $\text{TiO}_2\text{-}0,06\text{CeO}_2$ .	42
Figura 24 – Esquema das posições em que foram realizadas as medidas de cor com espectrofotômetro da <i>Vita Easyshade</i> .	43

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Análises de tamanho de cristalito e área superficial específica dos pós de $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ calcinados a 450°C (fase amorfa) e 700°C (fase cristalina).	7
Tabela 2 – Coordenadas cromáticas referentes aos pigmentos de $\text{TiO}_2$ dopado com cromo e manganês.	11
Tabela 3 – Coordenadas colorimétricas para os pigmentos de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ .	11
Tabela 4 – Cores do espectro da luz visível.	12
Tabela 5 – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ .	13
Tabela 6 – Efeito de coloração de diferentes óxidos adicionados a um vidro e uma vitrocerâmica dental.	16
Tabela 7 – Coordenadas colorimétricas das restaurações (designadas de acordo com o tom) expostas à radiação ultravioleta.	17
Tabela 8 – Coordenadas colorimétricas de porcelanas dentais com várias concentrações de $\text{CeO}_2$ .	18
Tabela 9 – Valores de $\Delta E^*$ entre tons padrões e tons desenvolvidos após preparação da restauração.	19
Tabela 10 – Composição de uma porcelana feldspática.	20
Tabela 11 – Composição química mássica do feldspato utilizado na preparação da frita.	24
Tabela 12 – Descrição dos pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ e $\text{TiO}_2-x\text{CeO}_2$ .	25
Tabela 13 – Concentrações teórica e calculada de Pr nos pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ .	26
Tabela 14 – Concentrações teórica e calculada de $\text{CeO}_2$ nos pigmentos de $\text{TiO}_2-x\text{CeO}_2$ .	26
Tabela 15 – Tamanho de cristalito dos pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ calculado pelo método de Scherrer.	33
Tabela 16 – Valores de $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ para os pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ .	37

Tabela 17 – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos de $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ .	38
Tabela 18 – Descrição das referências comerciais utilizadas.	40
Tabela 19 – Coordenadas colorimétricas de revestimentos com pigmentos de $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ e referências comerciais.	40
Tabela 20 – Diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) entre revestimentos comerciais e revestimentos experimentais com pigmentos de $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ .	41
Tabela 21 – Coordenadas colorimétricas de revestimentos com pigmentos de $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ e $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ e referências comerciais.	42
Tabela 22 – Classificação colorimétrica dos revestimentos com pigmento de $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ e referências comerciais de acordo com classificação odontológica, CL ( <i>clássica</i> ) e VI ( <i>vita 3D-Master</i> ).	54
Tabela 23 – Classificação colorimétrica dos revestimentos com pigmento de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ e referências comerciais de acordo com classificação odontológica, CL ( <i>clássica</i> ) e VI ( <i>vita 3D-Master</i> ).	55
Tabela 24 – Coordenadas colorimétricas dos revestimentos com pigmento de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ e referências comerciais obtidas em colorímetro <i>Color Touch</i> e espectrofotômetro <i>Vita Easyshade</i> .	56
Tabela 25 – Coordenadas colorimétricas dos revestimentos com pigmento de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ e referências comerciais obtidas em colorímetro <i>Color Touch</i> e espectrofotômetro <i>Vita Easyshade</i> .	57

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\Delta E^*$  - Tolerância instrumental

$a^*$  – Intensidade de cor vermelho(+)/verde(-)

$b^*$  – Intensidade de cor amarelo(+)/azul(-)

CIELab – Commission Internationale de L'Eclairage (comissão internacional de iluminação)

CMC – Carboximetilcelulose

DSC – Calorimetria diferencial exploratória

DTA – Análise térmica diferencial

IM – Índice de metamerismo

$L^*$  – Luminosidade

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

PAV – Polialcoolvinílico

PCS – Solução de complexo polimérico

PEG – Polietilenoglicol

TGA – Termogravimetria

## 1. Introdução

Cor é uma manifestação física da luz modificada, resultante da absorção/reflexão de parte da radiação visível que incide sobre um objeto [1].

A produção de cores, nos materiais cerâmicos, é muito importante porque as cores exibidas por pigmentos cerâmicos são de grande variedade, notavelmente permanentes [2] e o uso de pigmentos constitui parte essencial na decoração da peça cerâmica [3].

Os pigmentos cerâmicos devem apresentar granulometria adequada, resistência ao ataque de ácidos, álcalis e abrasivos, estabilidade térmica e para determinadas aplicações, como em cerâmicas dentais, devem proporcionar uma menor toxicidade para o homem e para o meio ambiente [2; 4].

Os setores da indústria onde os pigmentos encontram maior aplicação são: plásticos, cosméticos, vernizes, tinta para impressão em papel e tecido, decoração, materiais de construção [4], e em restaurações cerâmicas para desenvolvimento de materiais com cores similares àsquelas dos dentes naturais [5].

Neste contexto, o estudo de pigmentos à base de titânio e elementos terras-raras, para aplicação em cerâmicas dentais, são indicações promissoras por sua conhecida baixa toxicidade [6], elevada resistência térmica e química [7] e já documentada aplicação em setores biomédicos [8].

Entre as substâncias que atendem a estes requisitos destacam-se: o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), já utilizado em odontologia para simular a fluorescência do esmalte do dente [9], e o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) utilizado como pigmento branco e clarificador por ser fonte de intensa alvura [10].

Cabe enfatizar que existem pesquisas sobre os fatores que determinam as variações de cores nas próteses dentais, como também sobre síntese de pigmentos utilizados na odontologia, entretanto, não foram encontrados registros de pesquisas nacionais com estes propósitos [11; 12; 13; 14].

Outrossim, todo o material usado na área de próteses dentais para o preparo de restaurações é de origem estrangeira o que aumenta os custos de produção. Considerando um gasto anual per capita de R\$ 100,00 com insumos cerâmicos importados para atender a demanda brasileira de 180 milhões de habitantes, o que resultaria num custo global anual de R\$ 18.000.000.000,00, percebe-se claramente a necessidade de desenvolvimento de tecnologia para substituição pelo menos parcial dos referidos insumos.

Desta forma, são necessárias pesquisas desde a lavra dos minerais básicos, seu beneficiamento/purificação, síntese dos vários compostos cerâmicos necessários, preparação de pós e pastilhas, pigmentadas ou não, até alcançar a forma como os insumos cerâmicos dentais se encontram no mercado brasileiro disponibilizados pelas empresas estrangeiras.

A presente pesquisa de mestrado teve como objetivo estudar a síntese de pigmentos cerâmicos baseados em  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  e através da avaliação da interação com uma matriz cerâmica (porcelana feldspática) verificar a potencialidade de aplicação destes pigmentos na coloração de cerâmicas dentais. Neste contexto, visa também adquirir conhecimentos que possibilitem futuramente a obtenção de produtos odontológicos similares aos importados, com tecnologia e matérias-primas de origem nacional.

## 2. Revisão da Literatura

### 2.1 – Pigmentos cerâmicos

Pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas coloridas que ao serem dispersas em substratos cerâmicos não reagem quimicamente com estes e se mantêm estáveis frente às elevadas temperaturas de calcinação utilizadas [15; 4].

A maior parte dos pigmentos cerâmicos é de substâncias que possuem uma estrutura cristalina determinada. Estas substâncias produzem cor por ação de íons cromóforos que absorvem e refletem a radiação visível de forma seletiva e sendo estabilizados por mecanismos químicos apropriados mantêm sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis [16; 17].

Os materiais cerâmicos em geral não apresentam um grande número de elétrons livres que possam absorver luz e promover o desenvolvimento da cor. Desta forma, geralmente são “adicionados” aos pigmentos um ou mais elementos da primeira linha de transição da tabela periódica, que agem como centro de absorção de luz. Por esta razão há um intenso uso dos compostos de vanádio, cromo, ferro, níquel, cobalto e cobre entre outros elementos de transição e terras-raras [1].

Assim são encontrados na literatura registros da síntese de pigmento azul de  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , amarelo de  $\text{Ca}_x\text{Y}_{2-x}\text{V}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_7$ , [10], azul de  $\text{CoO-ZnO-SiO}_2$  [18], verde de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  [19], entre outros, nos quais a presença de íons de transição é elemento fundamental para a cor apresentada como também sua estabilidade nos revestimentos cerâmicos.

Muitos dos elementos de transição apresentam múltiplos estados de valência, o que possibilita variação nas cores com uso do mesmo cátion. Como no caso da obtenção de pigmentos de dióxido de titânio em tons de verde com adição de  $\text{Cr}^{3+}$  e em tons de rosa com adição do mesmo íon num estado de oxidação diferenciado ( $\text{Cr}^{6+}$ ), o mesmo comportamento é verificado em outros sistemas contendo íons de transição [10].

Os pigmentos cerâmicos podem ser classificados segundo o mecanismo de estabilização do íon cromóforo em três tipos principais: pigmento cerâmico, soluções sólidas e pigmento encapsulado [20].

Pigmento cerâmico propriamente dito é um composto de íon cromóforo estável frente à temperatura e à agressão dos esmaltes cerâmicos [20]. É o caso de espinélios azuis de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [21] e pigmentos verdes de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [15].

Em soluções sólidas o íon cromóforo faz parte da estrutura cristalina da matriz, substituindo algum íon da rede [20]; como no caso da obtenção de um pigmento amarelo por substituição de íons praseodímio no lugar de íons zircônio no sistema Ca-ZrO<sub>2</sub> [22]. Nestes tipos de pigmentos a estabilidade da rede cristalina fornece maior proteção ao cromóforo em relação às agressões dos substratos [20].

Pigmentos encapsulados são aqueles em que as partículas do cromóforo são ocluídas numa matriz termicamente estável. O íon cromóforo não faz parte da estrutura cristalina da matriz que funciona apenas como uma partícula protetora [20]. Estes tipos de pigmentos têm sido estudados como uma alternativa para os casos em que ocorre desestabilização em alta temperatura, como o pigmento vermelho de óxido de ferro dopado com cério que somente após ser encapsulado numa matriz de sílica se manteve estável para aplicação em fritas industriais a 1.000°C [20].

A introdução do pigmento cerâmico em um substrato pode resultar no desenvolvimento de cores inesperadas porque neste caso a cor é bastante influenciada pela presença de outras estruturas cristalinas coloridas, pelo estado da superfície (quando a área superficial é aumentada ocorre um espalhamento maior da luz), por defeitos estruturais (químicos e reticulares) e composição química entre outros [1].

Um exemplo sobre a influência da composição química foi discutido na avaliação do efeito da composição de fritas sobre a cor de esmaltes com pigmento azul de zircônio-vanádio. Foi verificado que as fritas que continham além dos componentes comuns (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tanto ZrO<sub>2</sub> como SrO e não continham ZnO desenvolveram a maior intensidade de cor. No entanto as fritas que continham ZrO<sub>2</sub> e ZnO, mas não continham SrO apresentaram a menor alteração em relação a cor real do pigmento e maior estabilidade da cor. As maiores alterações foram obtidas para as fritas que não continham ZrO<sub>2</sub>, mas continham um nível relativamente alto de alcalinos [23].

### **2.1.1 – Métodos de síntese de pigmentos**

Décadas atrás, pigmentos inorgânicos eram obtidos basicamente via tratamento e purificação de minerais naturais que produzem cores [24]. No entanto, com aplicação deste método não era possível produzir pigmentos com as características apropriadas à aplicação em materiais avançados. Já que, as modernas tecnologias de queima de cerâmicas requerem pigmentos que apresentem estabilidade química com relação às fases cristalinas e vítreas originadas durante os processos de queima,

elevada estabilidade térmica, desenvolvimento de cores em períodos mais curtos de queima, reprodutibilidade dos tons obtidos, entre outras características [2].

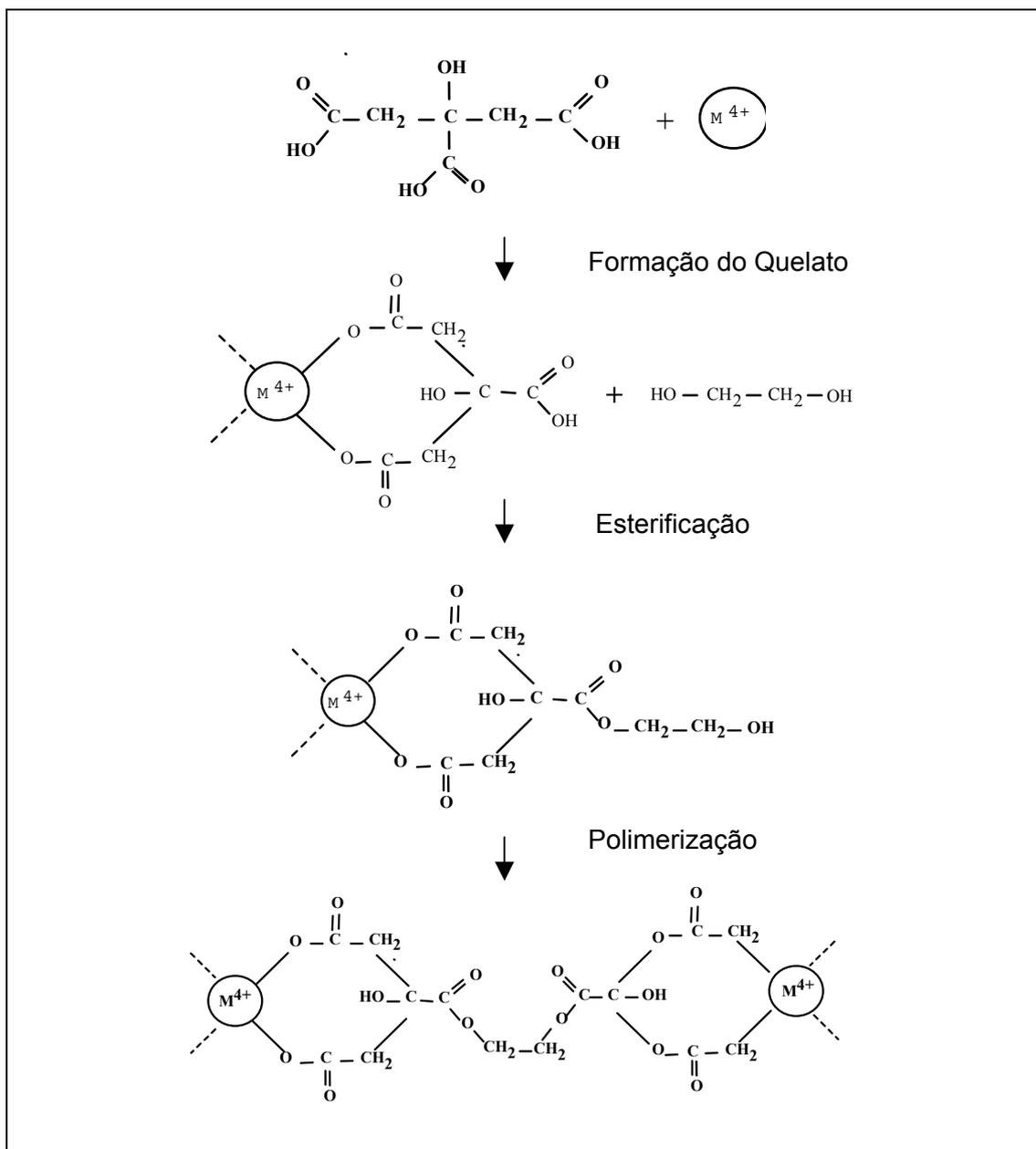
Por conseguinte, vários métodos químicos foram desenvolvidos, possibilitando a obtenção de produtos cujas propriedades (cor, tamanho e morfologia das partículas e resistência a ácidos, álcalis e abrasivos entre outras [25]) variam de acordo com a rota de síntese escolhida. As principais rotas discutidas na literatura são o processo convencional, o processo com reação de combustão, o método sol-gel e o método Pechini.

O método cerâmico convencional baseia-se na mistura de óxidos e tratamento térmico, geralmente, em temperaturas elevadas. É um processo relativamente barato, porém o lento processo de difusão e as elevadas temperaturas de reação utilizadas são algumas desvantagens. Além disso, torna-se difícil a obtenção de pós em escala micrométrica (0,1-10  $\mu\text{m}$ ) e controle composicional [26].

O processo com reação de combustão utiliza reações exotérmicas e auto-sustentáveis entre os cátions metálicos desejados e um combustível redutor. O resultado é usualmente um pó com alta pureza, seco, fino, cristalino, aspecto poroso, homogeneidade química e composição estequiométrica controlada [19].

No método sol-gel são obtidos géis, baseados tipicamente em alcóxidos, produzidos segundo reações de hidrólise e policondensação em baixa temperatura, convertidos a pós por tratamento térmico em temperatura relativamente baixas. Este processo reduz o consumo de energia decorrente do processo de moagem e permite controle da morfologia dos pós. No entanto é considerado um processo caro devido ao alto custo dos reagentes utilizados [27].

O método Pechini (ou técnica do complexo polimérico), utiliza a capacidade de certos ácidos carboxílicos (ácido cítrico, ácido pícrico [28], ácido láctico [29] entre outros) para formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos são poliesterificados quando aquecidos em álcool polihidroxi, formando uma resina de poliéster (precursor polimérico) onde os íons são imobilizados, evitando-se a segregação do metal, seguido de tratamento térmico para obtenção dos óxidos desejados, conforme mostrado na Figura 1 que ilustra as reações ocorridas no processo [15; 30]. O método promove a formação de pós com boa homogeneidade, baixo tamanho de partícula, alta pureza, baixo custo e relativamente baixa temperatura de processamento [20].

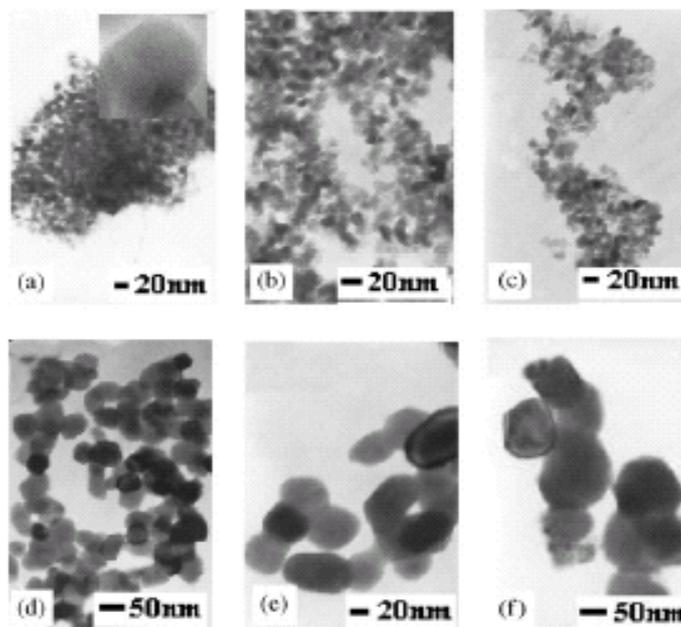


**Figura 1** - Esquema da reação de poliesterificação entre ácido cítrico e etilenoglicol.

O interesse por esta rota química (método Pechini), para obtenção de pigmentos, aumentou nas últimas décadas devido à relativa simplicidade do método, acrescida do potencial de propriedades que podem ser alcançadas [31; 32; 24].

Uma das características mais relevantes do método Pechini, explorada por vários autores [33; 34; 29], é a aplicabilidade da rota polimérica para obtenção de pós nanométricos. Isto porque os materiais podem ser misturados em nível molecular e a temperatura relativamente baixa necessária para formação do óxido não promove um aumento excessivo de tamanho de partícula [35].

Esta característica do método possibilitou a síntese de titanatos de cálcio dopados com praseodímio em tamanho nanométrico. As Imagens de MET (microscopia eletrônica de transmissão), na Figura 2, mostram que grãos nanométricos puderam ser obtidos a 600°C; a elevação da temperatura de calcinação apenas promoveu um aumento do tamanho dos cristalitos [35].



**Figura 2** – Imagem de MET de Pr-CaTiO<sub>3</sub> preparado a 600°C por 3 h (a), 5 h (b), 8 h (c), 700°C (d) 800°C (e), 900°C (f) for 5 h. O destaque na foto (a) é uma imagem de alta resolução de MET de um dos grãos nanométricos.

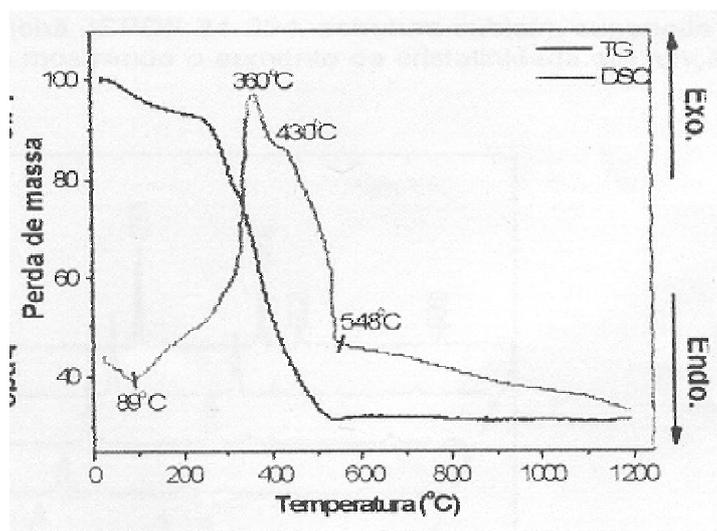
A eficiência do método Pechini para obtenção de partículas nanométricas foi investigada também pela síntese de titanatos de cálcio dopado com lantânio. Os pós obtidos pelo método Pechini foram queimados a 450 e 700°C. Na Tabela 1 é mostrada a mudança no tamanho de cristalito em relação à concentração de lantânio e as temperaturas estudadas [36].

**Tabela 1** – Análises de tamanho de cristalito e área superficial específica dos pós de Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> calcinados a 450°C (fase amorfa) e 700°C (fase cristalina).

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)		Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	
	700 °C		450 °C	700 °C
CaTiO <sub>3</sub>	21,1		57,0	56,0
Ca <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> TiO <sub>3</sub>	25,2		34,0	30,0
Ca <sub>0,87</sub> La <sub>0,13</sub> TiO <sub>3</sub>	26,9		26,0	19,0
Ca <sub>0,80</sub> La <sub>0,20</sub> TiO <sub>3</sub>	35,2		44,0	40,0
Ca <sub>0,73</sub> La <sub>0,27</sub> TiO <sub>3</sub>	39,0		39,0	51,0

Foi observado que na temperatura de 450°C o material estava amorfo, somente a 700°C a estrutura cristalina foi definida. Em ambas as temperaturas, verificou-se um aumento progressivo do tamanho de partícula, no entanto a área específica aumentou a partir de concentrações superiores a 13% em mol do dopante. Este fato foi relacionado a defeitos promovidos pela elevada concentração de dopante [36].

No método Pechini os íons metálicos ficam presos numa rede orgânica, a investigação da decomposição térmica deste material revela que a estrutura cristalina do material desejado pode ser facilmente obtida em baixas temperaturas. Como no caso da síntese de pigmentos nanométricos (40-50 nm) de óxido de cério dopados com praseodímio, cujo perfil térmico da resina orgânica precursora é mostrado na Figura 3 [37].



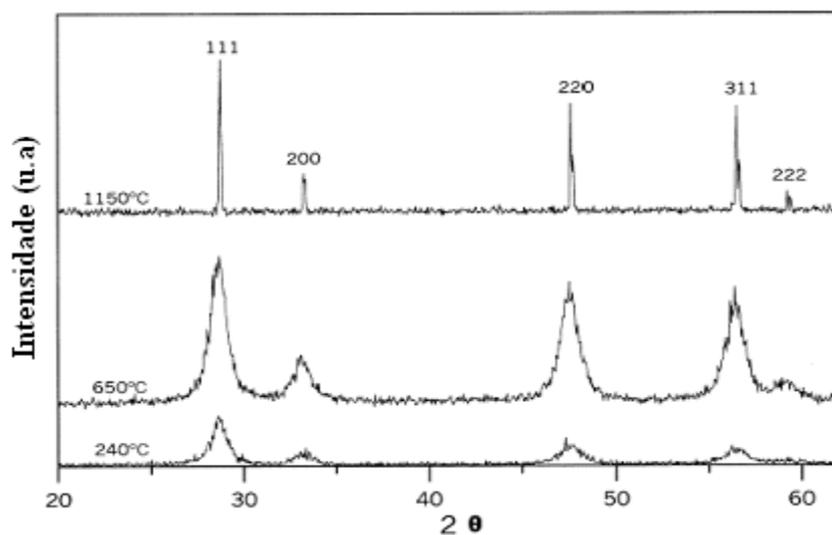
**Figura 3** – Curvas de análise térmica (TGA/DSC) de  $Ce_{0,984}Pr_{0,016}O_2$ .

Verifica-se pelo perfil de DSC (calorimetria diferencial exploratória) que a cristalização do óxido de cério é iniciada a 360°C, caracterizada por um pico exotérmico. Observa-se ainda pela curva termogravimétrica (TGA) que todo material orgânico é eliminado até 600°C e associado ao resultado de DSC verificou-se que o pó obtido adquiriu estabilidade térmica já a partir desta temperatura [37].

O método dos precursores poliméricos é também atrativo por produzir óxidos homogêneos até quando os reagentes utilizados são de difícil manuseio [33]. Este fato pôde ser verificado na obtenção de citrato de titânio que necessita de um alcóxido como precursor metálico (isopropóxido de titânio) altamente reativo em meio aquoso. A adição de solventes orgânicos (álcool e acetona) em pH apropriados (3-6) foi estudada como alternativa ao problema. Observou-se que o pó obtido em acetona era menos homogêneo e mais agregado, entretanto no meio alcoólico os tamanhos de

partículas foram menores e o pó era mais homogêneo. Acredita-se que o comportamento observado seja devido ao maior poder de desidratação do álcool [38].

O estudo das reações que ocorrem no processo Pechini promoveu o surgimento de vários métodos baseados em polimerização. Como o método de solução de complexo polimérico (PCS) que utiliza um simples polialcoolvinílico (PAV; peso molecular de 800-10.000) como complexante e o método de polietilenoglicol (PEG) que utiliza somente este poliálcool. Pós de óxido de cério obtidos por estes métodos foram comparados a pós do mesmo óxido obtidos pelo método Pechini (IPC) usual. Verificou-se que com o método PEG a estrutura cristalina do óxido de cério só foi definida a 1.150°C, Figura 4, enquanto com IPC os cristais foram obtidos em torno de 800°C [39].



**Figura 4** – Difração de raios-X para pós de CeO<sub>2</sub> preparados pelo método PEG.

Além disso, pós nanométricos cristalinos e quase livre de aglomerados foram obtidos pelos métodos Pechini e PEG, no entanto quando PAV foi utilizado os pós mostraram alto grau de aglomeração. A distribuição de cátions em cada caso pode ser a causa da diferença observada. Os pós oriundos do método citrato puderam ser sinterizados até 98% da densidade teórica a 1.250°C por 10 h e quase denso a 1.380°C por 1 h. Por outro lado, temperaturas de 1.380 a 1.650°C foram necessárias para obter densidades de aproximadamente 98% da teórica quando PEG e PAV foram utilizados [39].

## 2.1. 2 – Métodos de medir cor

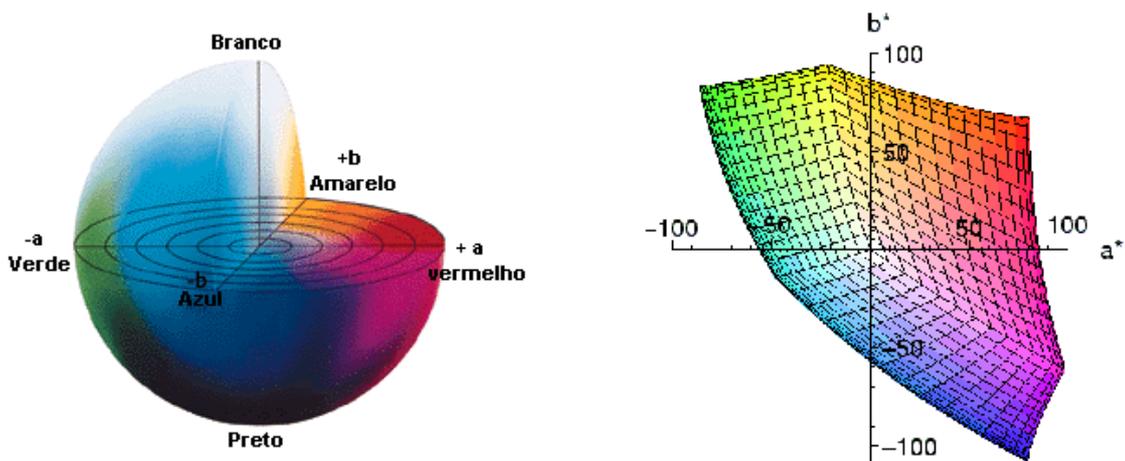
Para o estudo de pigmentos cerâmicos é fundamental o uso de ferramentas quantitativas que possam avaliar e expressar as cores. Este suporte é fornecido pela colorimetria. Através dos conceitos desta ciência, sabe-se que são necessários três parâmetros para se caracterizar uma cor: tonalidade, luminosidade e saturação [40].

A tonalidade corresponde ao comprimento de onda predominante. O que são usualmente chamados de cores (vermelho, verde, entre outras) são mais precisamente chamados de tons. [40].

A luminosidade descreve quanto de luz é refletida ou absorvida por um objeto [40]. A saturação depende das proporções ocupadas por cada comprimento de onda na radiação eletromagnética, ou seja, ela descreve a pureza do tom [40].

A transformação das cores em números foi realizada por meio da representação gráfica das variáveis cromáticas (luminosidade, tonalidade e saturação) em diagramas, de tal modo que cada ponto no plano ou espaço representa uma cor. Existem vários métodos que possibilitam a realização deste tipo de medida colorimétrica, um dos mais utilizados é o método CIELab (Commission Internationale de L'Eclairage) [40].

O método CIELab permite medir a intensidade de absorção na região visível para obtenção dos parâmetros  $L^*$ , referente à luminosidade que varia do negro (0) ao branco (100),  $a^*$  que é intensidade de cor vermelho(+)/verde(-) e  $b^*$  a intensidade de cor amarelo(+)/azul(-) [15; 41], como mostrado na Figura 5.



**Figura 5** - Sólido de cor do sistema  $L^*a^*b^*$ : (a) representação tridimensional e (b) representação bidimensional.

Desta forma, pigmentos de dióxido de titânio dopado com cromo e manganês obtidos pelo método Pechini puderam ser caracterizados por medidas de coordenadas colorimétricas, conforme mostrado na Tabela 2. Com os valores obtidos os pigmentos dopados com cromo e manganês foram localizados em regiões do cilindro de cores correspondentes a colorações alaranjada e marrom, respectivamente. Estes pigmentos foram aplicados em fritas industriais e apresentaram-se estáveis [16].

**Tabela 2** – Coordenadas cromáticas referentes aos pigmentos de  $TiO_2$  dopado com cromo e manganês.

Pigmentos	L*	a*	b*	Cor
$TiO_2 + Cr$	70,7	16,8	51,4	Laranja
$TiO_2 + Mn$	72,9	11,2	22,2	Marrom

A medida de cor é realizada por ação de uma fonte de luz (lâmpada de xenônio ou tungstênio) e um iluminante (D65, C, entre outras) sobre o material. Sendo que o termo fonte de luz refere-se à luz real atingido a amostra enquanto os iluminantes são o resultado de uma distribuição espectral que simula condições de iluminação comuns em nosso dia-a-dia e em muitos casos não são fisicamente realizáveis [41].

É importante observar que se a fonte de luz e o iluminante forem alterados as interações com o objeto serão diferentes e a cor apresentará variação [13] para determinadas aplicações é necessário que esta variação seja mínima de forma que o pigmento não apresente uma modificação visualmente perceptível do tom. Baseado neste conhecimento, pós de titanato de bário dopados com níquel obtidos pelo método Pechini tiveram suas cores caracterizadas sob ação de três iluminantes (A – lâmpada de tungstênio, C - luz solar difusa de um céu nublado ao meio dia e D50 - luz do meio dia) [42].

**Tabela 3** – Coordenadas colorimétricas para os pigmentos de  $Ba_{1-x}Ni_xTiO_3$ .

Pigmentos	A			C			D50		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	A*	b*
$BaTiO_3$	89,56	2,95	41,25	89,36	-10,65	43,20	89,42	-4,05	42,09
$Ba_{0,99}Ni_{0,01}TiO_3$	91,52	8,01	58,34	91,20	-9,03	58,51	91,29	-6,00	58,02
$Ba_{0,8}Ni_{0,2}TiO_3$	84,70	-3,62	22,16	84,13	-9,10	23,96	84,39	-6,41	23,31
$Ba_{0,6}Ni_{0,4}TiO_3$	83,21	-7,25	28,67	82,73	-13,90	31,74	83,03	-10,69	30,71
$NiTiO_3$	69,25	10,06	47,05	66,19	7,99	43,04	66,89	11,29	43,89

A análise geral dos dados possibilitou a classificação do pigmento de BaTiO<sub>3</sub> como branco-amarelado e o de NiTiO<sub>3</sub> como amarelo intenso, já os pigmentos dopados apresentaram coloração verde-alaranjada com maior participação do verde com aumento do teor de níquel (Ni). Os iluminantes apresentaram coerência com o observado visualmente, para os pigmentos dopados, uma vez que mostram a diminuição do valor de a\*, que indica deslocamento para o verde, com aumento da concentração de Ni. Os pigmentos estudados apresentaram variação em relação ao parâmetro a\* entre os iluminantes utilizados, no entanto não foi discutido no trabalho se esta variação é visualmente perceptível [42].

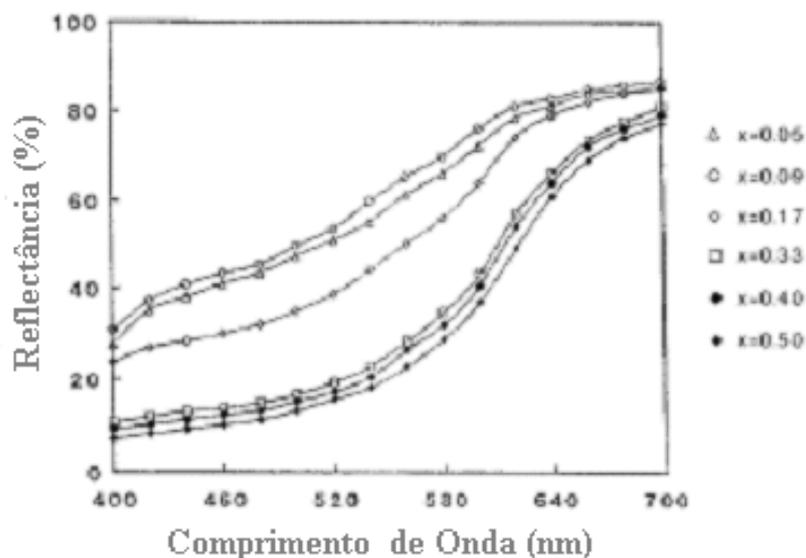
Como a cor de um determinado material é uma decorrência dos comprimentos de onda que ele é capaz de absorver e conseqüentemente de refletir, as cores também podem ser caracterizadas por medidas de reflectância na região do visível. A faixa de comprimento de onda na qual a substância reflete pode facilmente ser relacionada às cores do espectro da luz visível (400 a 700 nm), como ilustrado na Tabela 4 [40].

**Tabela 4** – Cores do espectro da luz visível.

Cor	Comp.de Onda ( nm)	Cor	Comp. de Onda ( nm)
Vermelho	700 a 620	Verde	578 a 500
Laranja	620 a 592	Azul	500 a 450
Amarelo	592 a 578	Violeta	450 a 400

Desta forma medidas de reflectância têm sido utilizadas como ferramenta para confirmação de processos de dopagem, através da verificação de mudanças no perfil das curvas de reflexão. Este tipo de análise muitas vezes facilita a visualização de resultados aparentemente confusos como os mostrados na Tabela 3. Um exemplo disto é mostrado na Figura 6, correspondente a medida de reflectância de pigmentos de óxido de cério dopados com praseodímio (Pr) obtidos pelo método convencional [43].

Estes pigmentos apresentaram tons avermelhados caracterizados pelas bandas com forte reflexão entre 550 e 700 nm. Além disso, pode ser observada uma diminuição da reflectância com aumento do teor de praseodímio, indicando o aumento intensificação da cor vermelha [43].



**Figura 6** – Efeito da concentração de Pr sobre a cor de pigmento de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ .

Pigmentos similares a estes obtidos pelo método Pechini puderam ter sua cor vermelha caracterizada por aquisição de coordenada colorimétricas, Tabela 5. Os valores  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  adquiridos localizam os pigmentos na região vermelha do cilindro de cores. Verificou-se ainda que nas concentrações de praseodímio estudadas uma tendência à diminuição dos parâmetros com aumento da concentração de praseodímio é observada [6], no entanto trabalhos em que foram estudadas concentrações mais elevadas de praseodímio, em pigmentos deste mesmo tipo, mostraram aumento destes parâmetros com intensificação da concentração do dopante [43].

**Tabela 5** – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ .

(%) de dopante x	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0,02	55,6	25,2	27,1
0,04	49,2	23,6	24,3
0,08	42,0	20,2	18,6
0,16	35,7	16,8	14,5

Este mesmo tipo de pigmentos já foi obtido por outros métodos tais como, combustão [44; 45], convencional [43], entre outros. No entanto, pesquisas sobre estes materiais com aplicação do método Pechini são escassas, tendo sido encontrados registros apenas em anais de congresso nacionais sem publicação em periódicos nacionais ou internacionais. Além disso, os trabalhos encontrados não visavam à aplicações em cerâmicas dentais.

Pigmentos baseados em dopagem de  $\text{TiO}_2$  ou em estruturas contendo titanatos são relativamente comuns e facilmente encontrados na literatura [10; 42; 16]. Contudo, não encontraram-se registros da síntese de  $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$  para aplicação como pigmentos, embora sejam encontrados trabalhos sobre a síntese de filmes finos deste sistema com aplicações em eletrônica, [46; 47], eletrocatalise [48] entre outras.

## **2. 2 - Pigmentos em cerâmicas dentais**

A preparação de próteses dentais utilizando materiais cerâmicos tem alcançado um grande desenvolvimento nas últimas décadas, pois estas apresentam propriedades mecânicas e de adaptação oral superiores as antigas próteses feitas de metais, além da melhor aparência estética que estes materiais produzem [49].

As cerâmicas dentais são compostas principalmente de porcelana feldspática, pois a sua utilização possibilita o desenvolvimento de um aspecto similar ao do dente natural e propriedades de resistência à tensão que possibilitam seu uso no meio bucal sem complicações [49].

Nas restaurações odontológicas um pigmento cerâmico ou combinação de vários pigmentos é incorporado na composição protética. As camadas da restauração onde se concentram os pigmentos são o opaco, a dentina e o esmalte [49; 50].

Duas técnicas principais têm sido utilizadas para o desenvolvimento de cor nas restaurações dentais. No primeiro método o pigmento é aplicado como cobertura após a confecção da restauração e, na maioria dos casos, a cor obtida após a queima tem de ser alterada até um tom satisfatório ser obtido. No segundo caso incorpora-se o agente corante na formulação do próprio material protético, entretanto, há necessidade de um ajuste de cor pós-queima em alguns casos [14].

Em cerâmicas dentais os cristais do pigmento devem permanecer suficientemente intactos durante o processo de queima para conferir a cor desejada ao produto final. Contudo a cor real provida pelo pigmento é governada em larga extensão pela estrutura cristalina do composto hospedeiro no qual os íons do metal de transição estão incorporados [5]. Além disso, o tom dental pode ainda ser afetado por características específicas do dente natural tais como fluorescência, não uniformidade da superfície e irregularidade da forma [51; 52].

O levantamento bibliográfico de pesquisas desenvolvidas na área de pigmentos para cerâmicas dentais, realizado por investigação principalmente em patentes, revelou que nas décadas passadas os pigmentos utilizados eram baseados em óxidos de ferro de variadas tonalidades [53]. É possível encontrar-se inclusive composições

baseadas na mistura de açúcar cristalino (sucrose), sulfato de cobre anidro e óxido de ferro em que o ajuste de cor era alcançado por aplicação de calor em várias etapas [14].

Há também registros de utilização de substância fotossensíveis, tais como um vidro de silicato fotonucleável que era adicionado a uma mistura de porcelana dental e após cura (por fusão da restauração) era exposto à radiação ultravioleta para que a cor desejada fosse desenvolvida [54].

Atualmente os pesquisadores têm investido na utilização de óxidos de terra-raras para promover a coloração desejada. Isto porque estes materiais apresentam grande estabilidade térmica e química e muitos deles não são nocivos ao ser humano ou podem causar danos apenas em grande concentrações [55; 56].

Entre os óxidos de terras-raras o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) é um dos principais pigmentos utilizado principalmente para simular a fluorescência natural do esmalte do dente e conferir opacidade [9], sendo encontrados registros da inclusão de óxidos relativamente inertes, tais como:  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}$ , para modificação do tom dental obtido com uso do óxido de cério [9; 5].

Em um outro trabalho porcelanas brancas foram desenvolvidas para aplicação dental a partir de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  que além de desenvolverem a cor branca conferiam a este opacidade que possibilitou o uso deste material para recobrimento de núcleos de metal [57].

A mistura de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) e óxido de térbio ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ) também tem sido utilizada para conferir características estéticas às restaurações dentais. Neste caso verificou-se que estes materiais além de desenvolverem a fluorescência do dente natural também apresentavam uma fluorescência com diferentes tons (variando deste branco até branco-amarelado) de acordo com a proporção de cada um deles na composição [58].

No campo das vitrocerâmicas, é bastante comum a cor produzida no pó precursor ser diferente da cor desenvolvida na vitrocerâmica cristalizada [59]. Esta mudança pode ser ocasionada por alteração da estrutura amorfa, que ocorre na composição do vidro residual, devido ao tratamento térmico aplicado para consolidação da peça sobre o substrato e pela incorporação de outros íons coloridos na mistura, como mostrado na Tabela 6 em que é comparado o efeito da mudança de cor obtido em um vidro e uma vitrocerâmica dental com a introdução de diferentes óxidos [5].

**Tabela 6** – Efeito de coloração de diferentes óxidos adicionados a um vidro e uma vitrocerâmica dental.

Óxidos	Conc. (%)	Vidro	Vitrocerâmica
CoO	<0,5	Violeta azulado escuro	Violeta azulado
CuO	<2	Azul esverdeado	Cinza
MnO <sub>2</sub>	<2,5	Violeta	Violeta claro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub>	1 + 2,5	Marron	Âmbar
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>3</sub>	0,2 + 2	Marron claro	Âmbar claro
CeO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub>	5 + 5	Marron	Marfim
CeO <sub>2</sub> + TiO <sub>3</sub>	0,2 + 5	Amarelo claro	Branco
CeO <sub>2</sub>	2-5	Marron avermelhado	Marfim

Ainda neste contexto o efeito do tratamento térmico e da relação de Mg<sup>2+</sup>/2K<sup>+</sup> sobre a cor desenvolvida foi estudado para coloração de vitrocerâmicas com utilização do sistema CeO<sub>2</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados mostraram que a temperatura de tratamento térmico que desenvolveu tons mais próximos ao da porcelana dental foram 650°C por 3h, seguido de 3-4h a 1.000°C e a relação entre Mg<sup>2+</sup>/2K<sup>+</sup> para se produzir a cor desejada seria de 0,8-1,6 (mol/mol) [5; 13].

A revisão bibliográfica realizada em periódicos relacionados a materiais odontológicos revelou que a maioria dos pesquisadores tem se preocupado em estudar diferenças de cores entre diversos tipos de restaurações odontológicas e os fatores que podem provocar a degradação da cores [60; 61; 52].

O método CIELab é freqüentemente utilizado como ferramenta neste tipo de investigação [62; 51], pois além de caracterizar a cor pode ser usado também para avaliação da tolerância instrumental ( $\Delta E^*$ ) que indica se a diferença de cor entre as próteses e os dentes naturais está na faixa clinicamente aceitável [12]. Este tipo de análise é realizada com aplicação da equação 1, mostrada abaixo:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

A tolerância instrumental é estabelecida em função dos limites de tolerância da visão humana. Para facilitar a avaliação de tais diferenças (tolerâncias), assumem-se como constantes os critérios fonte de iluminação, o ângulo de incidência e o ângulo de observação. Não existe um ajuste cromático perfeito, mas estudo realizados mostram que valores de  $\Delta E^*$  maiores que 1,0 podem ser detectados pelo olho humano.

Contudo os limites aceitáveis variam com as características do objeto, da cor analisada e da aplicabilidade que se pretende dar ao material [40; 12].

Um exemplo deste tipo de trabalho foi encontrado na avaliação da estabilidade da cor em restaurações de diferentes tons expostas à luz ultravioleta. A aquisição de coordenadas colorimétricas foi realizada antes e após a exposição ao UV, por 24 horas. Os resultados foram interpretados em termos da variação de cor observada antes e após o tratamento, conforme mostrado na Tabela 7 [63].

**Tabela 7** – Coordenadas colorimétricas das restaurações (designadas de acordo com o tom) expostas à radiação ultravioleta.

Restaurações (tons)	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
Amarelo claro	1,55	-0,37	0,08	1,43
Amarelo escuro	0,77	-0,46	0,11	0,50
Verde claro	1,49	-0,67	0,02	1,27
Verde escuro	0,81	-0,42	0,02	0,64
Marron	1,20	-0,41	0,07	1,11
Cinza	1,18	-0,13	-0,15	1,16

A análise dos dados revelou que degradação da cor provocava aumento da amarelidade. Pois o  $\Delta b^*$  foi o fator que apresentou maior alteração, variando de 0,50-1,43, enquanto os demais fatores apresentaram variações de menor magnitude. Foi possível verificar ainda que, considerando um valor aceitável de  $\Delta E^* < 1$ , as mudanças ocorridas poderiam ser visualmente detectadas pelo olho humano [63].

Ligas baseadas em prata são conhecidas por produzir uma cor amarelo-esverdeada em porcelanas dentais durante a manufatura de restaurações metalocerâmica (porcelana dental recobrindo um substrato metálico). O método CIELab foi utilizado também para avaliar a potencialidade de se adicionar óxido de cério para evitar este tipo de “manchamento”. Foram preparadas porcelanas com porções de  $Ag_2O$  e  $AgO$ , além de uma porcelana de controle sem adição de prata. As concentrações de óxido de cério adicionadas variaram entre 0-20%, Tabela 8 [9].

**Tabela 8** – Coordenadas colorimétricas de porcelanas dentais com várias concentrações de CeO<sub>2</sub>.

(%) CeO <sub>2</sub>	L*	a*	b*
0	43,61	-3,32	13,60
0,05	47,30	-3,05	15,61
0,10	52,52	-2,15	5,10
0,15	52,75	-2,07	4,97
0,20	53,99	-2,36	4,88

Observou-se a diminuição significativa do manchamento com concentrações de óxido de cério a partir de 10%, já que a partir desta proporção verifica-se um aumento dos valores a\*, indicando afastamento do verde e a diminuição do b\* indicando diminuição da intensidade do amarelo. Acredita-se que o efeito observado é devido a ação oxidante de Ce<sup>4+</sup> que previne a precipitação da prata coloidal. Este mesmo tipo de ação já havia sido diagnosticado para vidros contendo ferro [9].

A identificação da cor que uma restauração dental deverá apresentar é feita por comparações entre os dentes naturais e os guias de tom, que possuem dentes artificiais com as cores mais comumente encontrados entre a população. No entanto os guias de tons apresentam falhas principalmente pela indisponibilidade de um número de tons que cubram todos dentes existentes e por causa das variações de cor resultantes dos procedimentos experimentais de preparação (etapas de queimas, concentrações dos insumos, forma de aplicação, entre outras) [64].

Pelas razões acima mencionadas, há um aumento na demanda por um ajuste de cor ideal da restauração em relação ao dente natural e um grande número de pesquisadores tem investigado a magnitude das diferenças apresentadas. Como em um trabalho em que foi verificada a diferença de cor entre discos de porcelanas preparados para aplicação odontológica com variadas cores e a tabela de guia de tons com as cores referentes às dos discos (1M1, 2L2.5, 3M3 etc...). O  $\Delta E^*$  entre a cor do guia de tom e a cor desenvolvida foi medido em diferentes regiões do dente pois a cor do dente varia entre suas diversas partes (área cervical, corpo, gengival, incisal), Tabela 9 [65].

**Tabela 9** – Valores de  $\Delta E^*$  entre tons padrões e tons desenvolvidos após preparação da restauração.

Áreas	$\Delta E^*$									
	1M1	2L1,5	2R1,5	3L1,5	3M2	2R2,5	3M3	4L1,5	4M2	5M2
1	6,5	3,4	3,8	5,9	4,0	3,7	3,4	3,9	5,9	3,0
2	4,8	4,5	2,5	3,7	3,9	4,1	4,1	4,1	4,5	2,7
3	3,4	1,1	4,2	3,6	2,4	2,8	2,5	4,1	4,9	3,3
4	4,4	0,6	2,6	3,5	1,9	2,4	2,7	4,2	6,2	4,0
5	4,5	1,2	3,3	3,6	1,6	1,8	2,4	4,9	6,9	3,7
6	4,2	2,0	2,8	3,5	1,5	1,4	1,9	5,2	7,1	3,9
7	3,8	3,2	3,0	3,1	1,7	1,4	1,7	5,1	6,2	2,0
8	4,1	4,7	2,4	2,9	2,4	2,8	1,6	4,3	4,5	2,4
9	5,3	3,5	1,2	1,9	4,1	6,0	1,7	2,9	2,6	3,4
10	3,9	5,8	1,2	2,9	2,1	3,0	2,5	1,0	2,3	4,5

Neste estudo valores de  $\Delta E^*$  abaixo de 3,6 foram definidos com clinicamente aceitáveis. Os valores de  $\Delta E^*$  nas 10 áreas analisadas mostram que a maioria das amostras se encontravam dentro dos valores aceitáveis, sendo que para todas as amostras existiram áreas fora do valor de  $\Delta E^*$  aceitável. Os padrões que apresentaram os maiores índices de diferença de cor foram 1M1, 4L2,5 e 4M2. Foi sugerido que isto ocorreu devido a estes tons possuírem maior concentração de pigmentos que os demais, o que dificultava o ajuste de tom, sendo muitas vezes necessário a aplicação de várias camadas de porcelana e até um ajuste pós-queima para que a cor desejada fosse obtida [65].

Os materiais desenvolvidos como pigmentos para aplicação na área de cerâmica dental geralmente são testados por aplicação em porcelana feldspática, que é o material mais utilizado na confecção de restaurações dentais. Encontram-se na literatura trabalhos que visam o desenvolvimento deste material com características melhoradas [57; 9; 66; 67], tais como resistência mecânica, coeficiente de expansão térmica mais próximo do núcleo metálico, entre outras. Como no caso da preparação da matriz vítrea feldspática, cuja composição é mostrada na Tabela 10, em que se obteve um material com temperatura de maturação menor (750-1.050°C) do que a de porcelanas convencionais através do ajuste entre as proporções de cada componente da mistura [49].

**Tabela 10** - Composição de uma porcelana feldspática.

Substância	Concentração (%)	Substância	Concentração (%)
SiO <sub>2</sub>	57-66	CaO	0-3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-15	MgO	0-7
K <sub>2</sub> O	7-15	F	0-4
Na <sub>2</sub> O	7-12	CeO <sub>2</sub>	0-1
Li <sub>2</sub> O	0,5-3		

*Tendo em vista a revisão dos trabalhos relacionados à cerâmicas dentais realizada verifica-se que o desenvolvimento de trabalhos nesta área é bastante promissor, principalmente em relação ao estudo de cores e pigmentos, já que são escassos os trabalhos de autores nacionais na área em questão.*

### 3. Metodologia

#### 3.1 – Preparação da frita e dos revestimentos

Pesquisas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho revelaram que o termo “porcelana feldspática” é utilizado, na literatura odontológica, para designar fritas baseadas no mineral feldspato, desta forma para os testes de aplicação dos pigmentos preparou-se uma “frita feldspática”.

Foram preparadas fritas cuja composição percentual em peso era basicamente: 80% de feldspato e 20% de bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Esta mistura foi fundida num forno mufla a  $1.100^\circ\text{C}$ , com 1 hora de permanência a esta temperatura. Em seguida, a massa líquida foi bruscamente resfriada por imersão em água destilada e gelada. O material resultante foi moído até diâmetro médio de  $44 \mu\text{m}$ .

Obtiveram –se os revestimentos usando misturas de 1 e 2% em massa de pigmento para 97% numa massa de frita e 0,5 mL de solução aquosa contendo uma concentração mássica de 0,01% de carboximetilcelulose (CMC). Estas misturas foram pinceladas sobre substratos de alumina densa ( $3,5 \text{ cm} \times 3,5 \text{ cm}$ ), fornecida pela Saint Gobain. As placas recobertas foram secas a  $100^\circ\text{C}$  durante 20 minutos e em seguida foram queimadas a  $900^\circ\text{C}$ , numa taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , por 30 minutos.

#### 3.2 – Síntese dos pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$

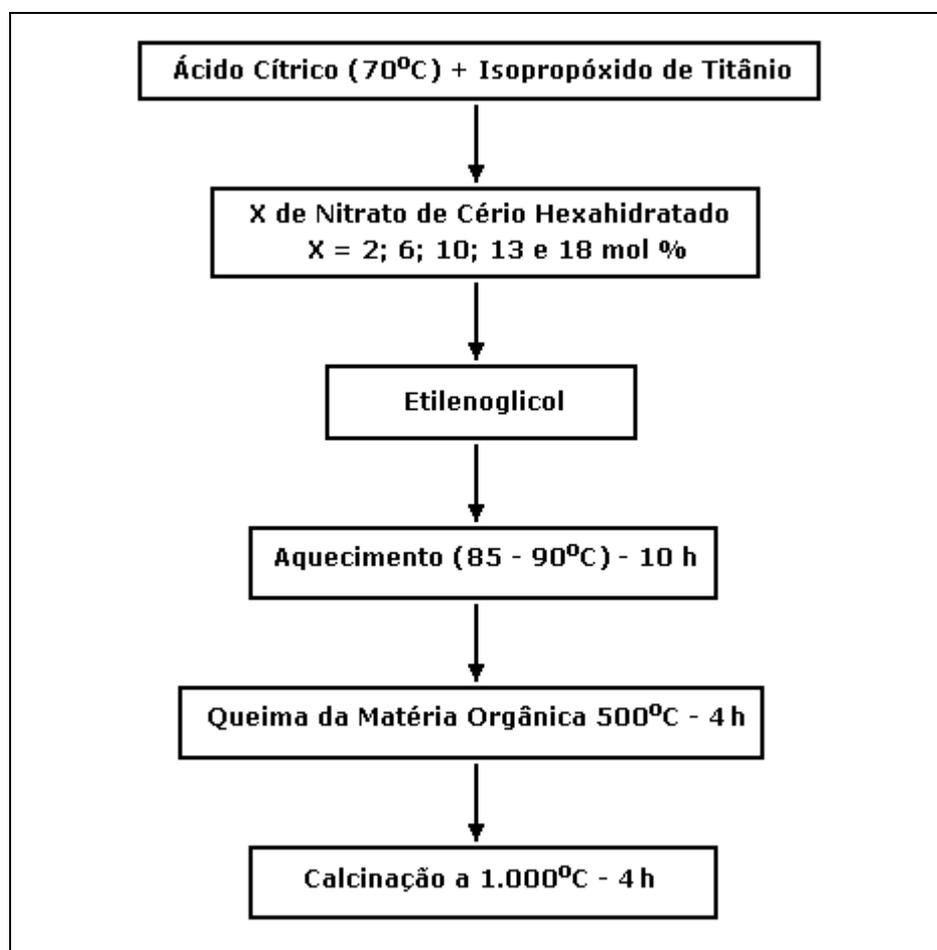
Pigmentos de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$  foram sintetizados usando o método Pechini modificado; valores de  $x = 1,6; 3,3; 5,0; 7,0$  e  $10 \%$  mol. A razão molar de ácido cítrico/metal foi fixada em 3/1 e aquela de ácido cítrico/etilenoglicol foi 2/1 [37].

Solução aquosa 0,2 molar de nitrato de cério hexahidratado (99% - Sigma) foi adicionada lentamente a uma solução aquosa 1 molar de ácido cítrico (99,5% - vetec) aquecido à temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , sob agitação constante. Nas mesmas condições foi adicionada solução aquosa 0,05 molar de cloreto de praseodímio hexahidratado (99,9% - Aldrich), variando-se a quantidade conforme o percentual de praseodímio desejado. Em seguida adicionou-se etilenoglicol (99,5% - Vetec). A temperatura foi elevada até  $85$  a  $90^\circ\text{C}$ , onde o sistema permaneceu durante 4 horas. Após este período obteve-se o complexo orgânico (polímero) resultante da reação de poliesterificação entre o poliálcool e as carboxilas livres dos sais complexos [2].

Os polímeros obtidos foram tratados termicamente a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas, esfriados, desaglomerados e calcinados ao ar a  $1.000^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Em ambos os tratamentos térmicos a taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ao ar ambiente.

### 3.3 – Síntese dos pigmentos de $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$

Pigmentos de  $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$  ( $x = 2; 6; 10; 13$  e  $18$  mol %) foram sintetizados usando o mesmo procedimento da síntese dos pigmentos de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ , inclusive seguindo as mesmas proporções molares ácido cítrico/ metal e ácido cítrico/etilenglicol. No entanto, devida à alta reatividade do isopropóxido de titânio (97% - Aldrich) em meio aquoso, as soluções de ácido cítrico e nitrato de cério hexahidratado foram preparadas em meio alcoólico. Além disso, para a formação deste complexo orgânico foi necessário aquecer o sistema até  $85$  a  $90^\circ\text{C}$  e deixá-lo nesta temperatura durante 10 horas. Na Figura 8 é mostrado um esquema do procedimento utilizado.



**Figura 7** - Esquema do procedimento utilizado para síntese dos pigmentos de  $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ .

### **3.4 – Técnicas de caracterização**

#### **3.4.1 – Medidas de análises térmicas (DTA/TGA)**

As análises térmicas (TGA/DTA) foram realizadas em equipamento *SHIMADZU TA-50WSI* (análise termogravimétrica), DTA-50 (análise térmica diferencial) numa taxa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até temperatura de 1.200°C.

#### **3.4.2 – Medidas de difração de raios-X**

A estrutura cristalográfica dos pós foi determinada em um difratômetro da marca *Bruker-AXS D5005*, radiação  $\text{Co K}\alpha$  (35kV/40mA);  $2\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 s por passo e coletado de 5 a 80°  $2\theta$ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) em *software Bruker DiffracPlus*.

#### **3.4.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia/microestrutura dos pós foi revelada observando-se amostras cobertas com prata ao microscópio eletrônico de varredura da marca *Leica*, modelo F440, em modo de alto vácuo.

#### **3.4.4 – Espectrometria de fluorescência de raios-X**

A análise química das amostras obtidas foi verificada por fluorescência de raios-X, num equipamento *S4 Bruker*, por método da pastilha prensada e varredura semiquantitativa.

#### **3.4.5 – Colorimetria**

A reflectância do pó na região do visível e as coordenadas colorimétricas dos materiais obtidos foram medidos usando colorímetro modelo *Color Touch*, sob ação do de fonte e iluminante D65 num ângulo de 2° e espectrofotômetro odontológico modelo *Easyhade*.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 – Caracterização dos vidrados

As fritas cerâmicas são materiais de natureza vítrea preparadas por fusão, em temperaturas elevadas, a partir de uma mistura de matérias-primas de natureza cristalina. Estas, durante o processo de fabricação, formam uma massa fundida que é resfriadas instantaneamente em ar ou água originando a frita propriamente dita.

A fabricação de fritas (ou fritas de vidro) requer o uso de matérias-primas diversificadas, no que se refere à composição química e às características físicas e mineralógicas. Os critérios mais importantes empregados na seleção de matérias-primas para este propósito são: disponibilidade da matéria-prima, composições química e mineralógica, distribuição de tamanho de partículas entre outras [68].

A composição química do feldspato, oriundo da região do Seridó, localizada no limite dos estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba, utilizado na preparação da frita, foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X, Tabela 11. É possível verificar que este mineral cumpre os requisitos necessários à aplicação como cerâmica (ou vidro) de cobertura, pois é mínimo o seu teor de impurezas, isto é, dos elementos e compostos de ferro e outros óxidos corantes, que deterioram a qualidade da frita obtida [68].

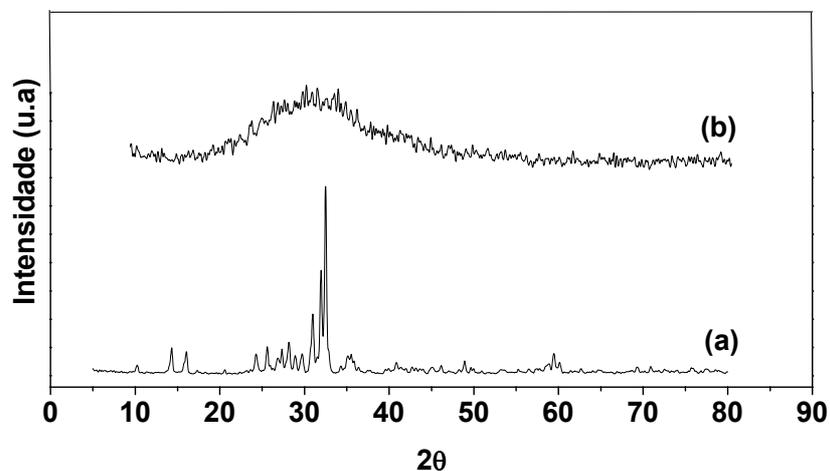
**Tabela 11** - Composição química mássica do feldspato utilizado na preparação da frita.

Compostos	Concentração (%)	Compostos	Concentração (%)
SiO <sub>2</sub>	66,0	K <sub>2</sub> O	5,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0	Rb <sub>2</sub> O	0,07
CaO	0,26	NiO	0,11
Na <sub>2</sub> O	5,9	Cinzas	1,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34	-	-

Este feldspato possui ainda uma característica singular que é a de apresentar quase a mesma proporção entre óxido de sódio e óxido de potássio, ao contrário dos feldspatos encontrados em outras regiões brasileiras em que predomina o feldspato potássico [69].

A frita moída revelou, na análise granulométrica por peneiramento, uma distribuição de tamanho de partícula em torno de 44 µm.

A análise por difração de raios-X, Figura 8, mostra que a frita obtida é integralmente vítrea, com um perfil difratométrico caracterizado por halo centrado em torno de  $2\theta=27^\circ$  característico da formação de materiais vítreos [23], sem fases cristalinas remanescentes do feldspato original.



**Figura 8** - Difratogramas de raios-X de (a) feldspato e (b) frita.

#### 4.2 – Caracterização dos pigmentos

Foram sintetizados dois tipos de pigmentos: um baseado na dopagem de praseodímio na rede cristalina de  $\text{CeO}_2$  (pigmentos de fórmula geral  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ) e outro baseado na formação de óxido misto de Titânio e Cério ( $\text{TiO}_2-x\text{CeO}_2$ ). A seguir são descritas e discutidas as caracterizações realizadas e o potencial de utilização destes pigmentos. Como o número de amostras a serem discutidas é relativamente grande, foi montada a Tabela 12 com os nomes pelos quais os pigmentos serão designados ao longo da discussão.

**Tabela 12** – Descrição dos pigmentos de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$  e  $\text{TiO}_2-x\text{CeO}_2$ .

Pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$	Pigmentos de $\text{TiO}_2-x\text{CeO}_2$
$\text{CeO}_2$ – 0% em mol de Pr	$\text{TiO}_2$ – 0% em mol de Ce
$\text{Ce}_{0,984}\text{Pr}_{0,016}\text{O}_2$ – 1,6% mol de Pr	$\text{TiO}_2-0,02\text{CeO}_2$ – 2% mol de Ce
$\text{Ce}_{0,967}\text{Pr}_{0,030}\text{O}_2$ – 3,0% mol de Pr	$\text{TiO}_2-0,06\text{CeO}_2$ – 6% mol de Ce
$\text{Ce}_{0,951}\text{Pr}_{0,049}\text{O}_2$ – 4,9% mol de Pr	$\text{TiO}_2-0,10\text{CeO}_2$ – 10% mol de Ce
$\text{Ce}_{0,942}\text{Pr}_{0,058}\text{O}_2$ – 5,8% mol de Pr	$\text{TiO}_2-0,13\text{CeO}_2$ – 13% mol de Ce
$\text{Ce}_{0,915}\text{Pr}_{0,085}\text{O}_2$ – 8,5% mol de Pr	$\text{TiO}_2-0,17\text{CeO}_2$ – 17% mol de Ce

#### 4.2.1 – Caracterização da composição química

A homogeneidade de composição alcançada com uso do método Pechini pôde ser confirmada através dos resultados da análise química dos pigmentos. Os dados obtidos, mostrados nas Tabela 13 e Tabela 14, evidenciam uma boa concordância entre os valores teóricos e calculados, com erro em relação aos valores esperados variando de 2 a 17%.

**Tabela 13** – Concentrações teórica e calculada de Pr e nos pigmentos de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$

Concentração de Pr (% em mol)					
Teórica	Calculada	Erro (%)	Teórica	Calculada	Erro (%)
0	0	-	5,0	4,9	2
1,6	1,6	-	7,0	5,8	17
3,3	3,0	9	10,0	8,5	15

Verificou-se ainda que a partir das concentrações de 7% e 14% em mol para  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  e para  $TiO_2-xCeO_2$ , respectivamente o erro em relação aos valores esperados foram os maiores. Uma vez que as quantidades de ácido cítrico e de etilenoglicol foram mantidas constantes em todos os experimentos, deduz-se que a quantidade dos reagentes quelantes deve ter sido insuficiente para complexar a quantidade de íons presentes no meio reacional.

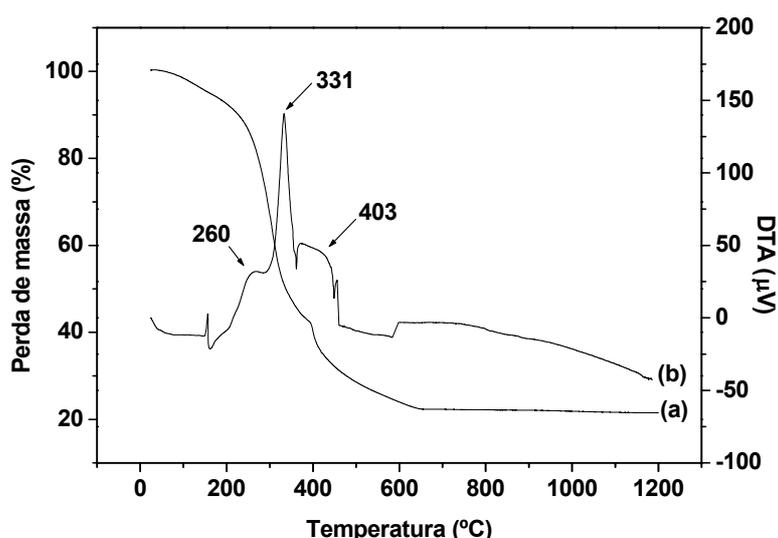
**Tabela 14** – Concentrações teórica e calculada de Ce nos pigmentos de  $TiO_2-xCeO_2$

Concentração de Ce (% em mol)					
Teórica	Calculada	Erro (%)	Teórica	Calculada	Erro (%)
0	0	-	10,0	10,2	3
2,0	2,0	-	14,0	13,0	7
6,0	6,2	3	20,0	17,0	15

#### 4.2.2 – Caracterização térmica

As técnicas de análise térmica, especialmente TGA, e DTA (análise térmica exploratória), têm sido amplamente aplicadas à caracterização de pigmentos, pois possibilitam o estudo dos processos físicos e químicos que ocorrem durante a formação do óxido [70; 71]. No presente trabalho de pesquisa, foram utilizadas estas técnicas para definir as condições ideais de queima do material e investigar a estabilidade térmica dos compostos obtidos.

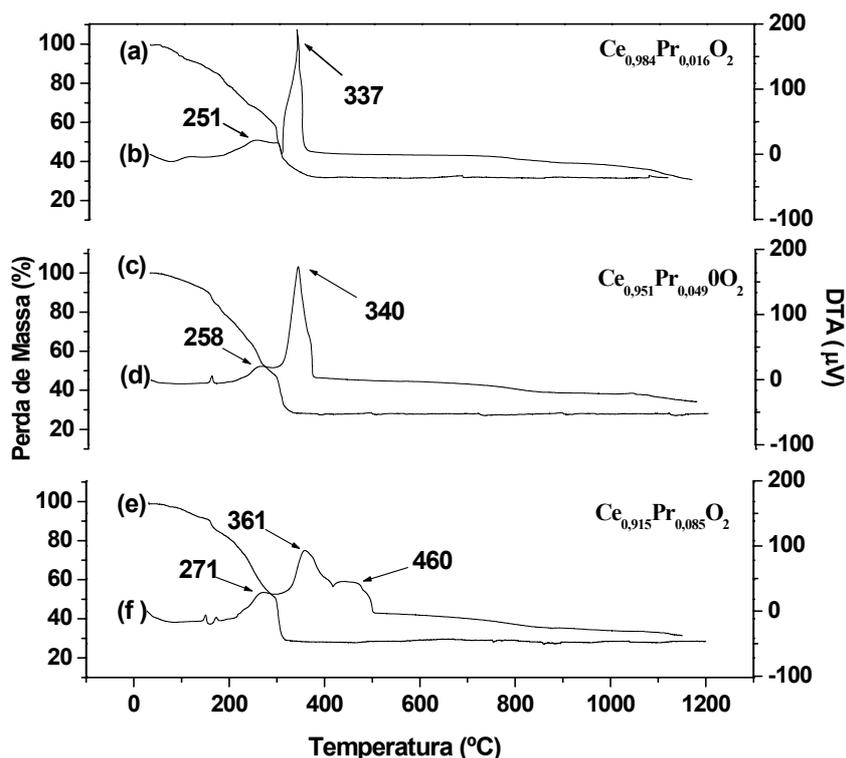
A Figura 9 mostra as curvas de TGA e DTA para o polímero orgânico (“puff”) precursor do pigmento de  $\text{CeO}_2$  puro. No perfil de TGA podem ser verificadas três regiões de perda de massa: a primeira, entre 30 e 200°C, com 7% de perda relacionada à eliminação de água fisicamente adsorvida; a segunda (perda de massa de 60%) de 200 a 400°C foi atribuída à decomposição do material orgânico; e a terceira perda, em torno de 11%, entre 400 e 600°C pode estar associada à eliminação de água quimicamente combinada e moléculas orgânicas residuais [29].



**Figura 9** – Curvas de (a) TGA e (b) DTA do complexo orgânico precursor do  $\text{CeO}_2$  puro.

Os eventos observados na análise de perda de massa puderam ser confirmados pela construção do perfil de DTA, Figura 9 (b), onde são encontrados, na região entre 200-500°C, picos exotérmicos relacionados à decomposição do material orgânico (206 e 403°C) [70; 71; 29]. O pico exotérmico a 331°C estaria relacionado ao início da formação da estrutura cristalina do  $\text{CeO}_2$  [37; 29].

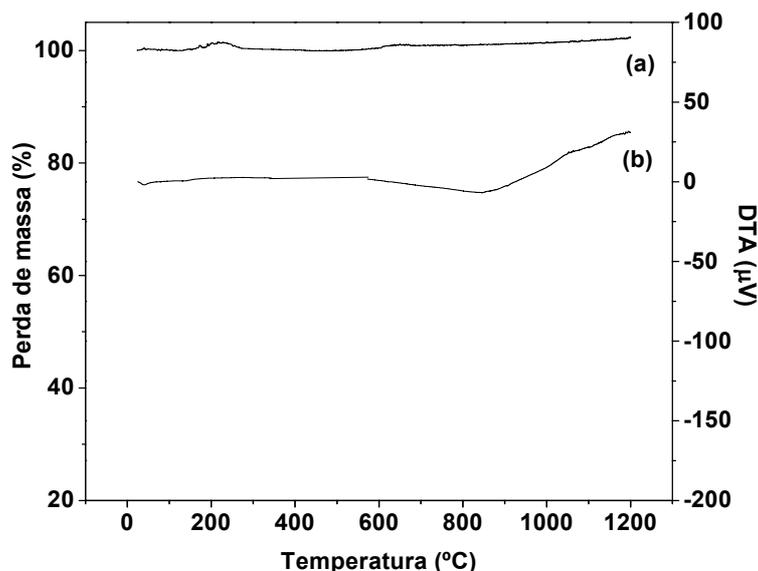
O perfil térmico dos complexos orgânicos precursores dos pigmentos  $Ce_{0,984}Pr_{0,016}O_2$ ,  $Ce_{0,951}Pr_{0,049}O_2$  e  $Ce_{0,915}Pr_{0,085}O_2$  também foi construído e é mostrado na Figura 10. Pôde ser evidenciado que o aumento da concentração de praseodímio promoveu elevação da temperatura de cristalização da fase cerianita, que se deslocou de 331°C para 337, 340 e 361°C com concentrações de 1,6; 4,9 e 8,5% em mol de Pr, respectivamente. Isto reflete o aumento na força da ligação metal-ligante na rede polimérica com aumento da proporção de dopante adicionado [71].



**Figura 10** – Curvas de (a) TGA, (b) DTA do complexo orgânico precursor de  $Ce_{0,984}Pr_{0,016}O_2$ , (c) TGA, (d) DTA do complexo orgânico precursor de  $Ce_{0,951}Pr_{0,049}O_2$ , (e) TGA e (f) DTA do complexo orgânico precursor de  $Ce_{0,915}Pr_{0,085}O_2$ .

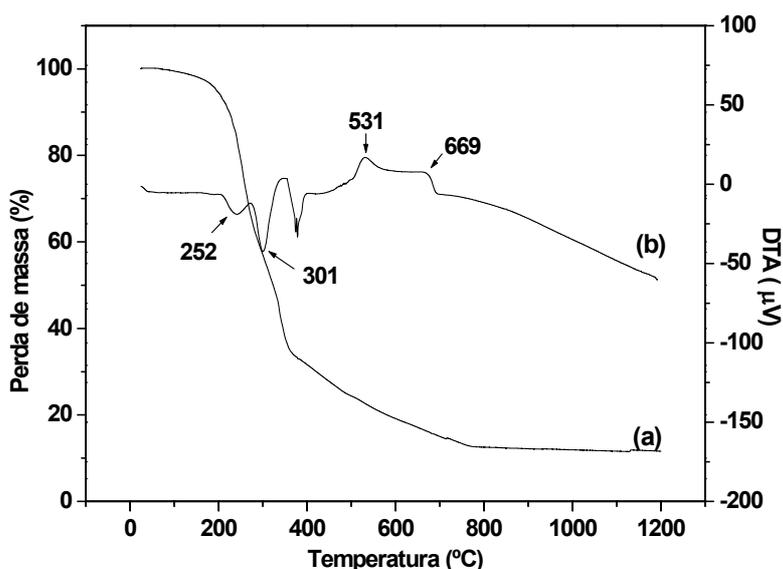
O pico a 460°C observado no perfil do pigmento  $Ce_{0,915}Pr_{0,085}O_2$  ainda não foi precisamente identificado, mas sugere-se que esteja relacionado à formação do óxido de praseodímio ( $PrO_2$ ), já que nesta concentração a dopagem foi menos efetiva e outros resultados (item 4.2.5) indicam que o  $PrO_2$  pode estar modificando a cor deste pigmento.

A análise térmica dos pigmentos após calcinação a temperatura de 1.000°C revelou que nenhum tipo de reação química ou física significativa ocorreu na faixa de temperatura de 20-1.200°C, indicando a estabilidade térmica dos pigmentos [72; 73], conforme pode ser visto na Figura 11 para o pigmento de  $Ce_{0,915}Pr_{0,085}O_2$ . As curvas para os demais pigmentos mostraram perfis similares.



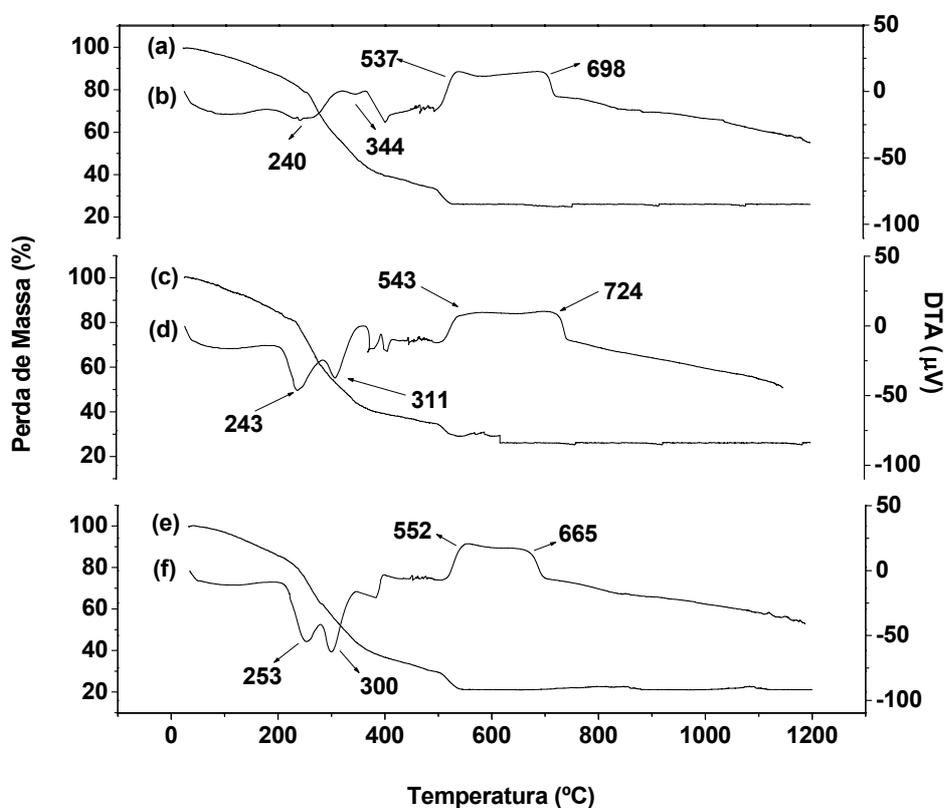
**Figura 11** – Curvas de (a) TGA e (b) DTA do pigmento de  $\text{Ce}_{0,915}\text{Pr}_{0,085}\text{O}_2$ .

Os termogramas da Figura 12 correspondem aos perfis térmicos para o complexo orgânico precursor do pigmento de  $\text{TiO}_2$  puro. As três regiões de perda de massa, observada na curva de TGA, estão relacionadas aos mesmos processos anteriormente discutidos para o pigmento de  $\text{CeO}_2$  puro. No entanto, para este material, verificou-se, através do perfil de DTA que a decomposição da matéria orgânica é caracterizada por picos endotérmicos a 252, 301, e 400°C. Os picos exotérmicos a 531 e 669°C podem estar associados à formação do  $\text{TiO}_2$  na forma amorfa e à mudança para fase cristalina rutilo, respectivamente, conforme pôde ser comprovado por análise de raios-X (como descrito no item 4.2.3).



**Figura 12** – Curvas de (a) TGA, (b) DTA e do complexo orgânico precursor do  $\text{TiO}_2$  puro.

Na construção do perfil térmico dos pigmentos de óxidos mistos de  $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ , mostrado na Figura 13, foram observados, no DTA, picos endotérmicos e exotérmicos similares ao do perfil do óxido de titânio puro e podendo ser associado aos mesmos processos já discutidos. Com aumento da concentração de óxido de cério foram observadas algumas variações nas temperaturas máximas dos picos, principalmente o pico relacionado à formação de titânio amorfo, que aumentou com aumento da concentração de cério, também devido ao aumento da força de ligação do complexo orgânico [71]. A realização de análise térmica dos pigmentos após calcinação a  $1.000^\circ\text{C}$  revelou um perfil similar aquele discutido para  $\text{CeO}_2$  comprovando a estabilidade desses pigmentos até temperatura de  $1.200^\circ\text{C}$  [72; 73].

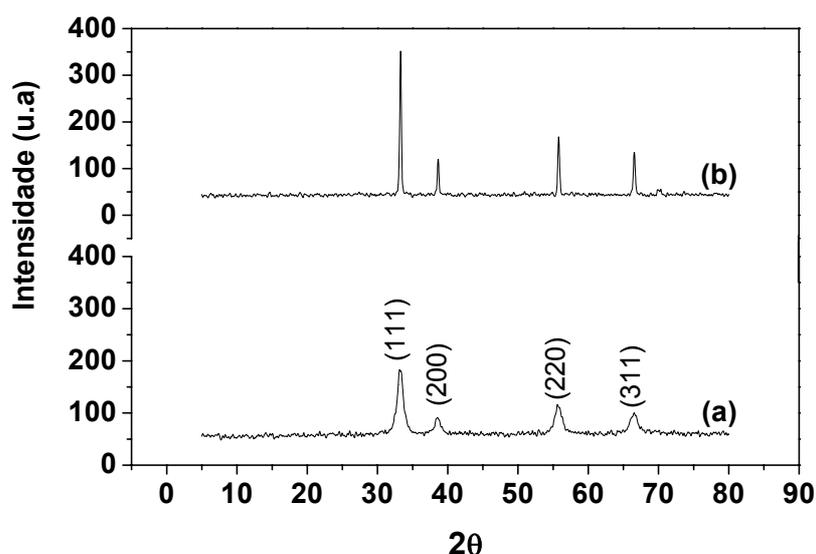


**Figura 13** – Curvas de (a) TGA, (b) DTA do complexo orgânico precursor de  $\text{TiO}_2\text{-}0,02\text{CeO}_2$ , (c) TGA, (d) DTA do complexo orgânico precursor de  $\text{TiO}_2\text{-}0,10\text{CeO}_2$ , (e) TGA e (f) DTA do complexo orgânico precursor de  $\text{TiO}_2\text{-}0,17\text{CeO}_2$ .

As análises térmicas dos materiais sintetizados foram de fundamental importância, pois permitiram determinar as temperaturas adequadas para eliminação do material orgânico ( $500^\circ\text{C}$ ) e calcinação ( $1.000^\circ\text{C}$ ). Além disso, a verificação da estabilidade térmica dos materiais sintetizados indicou que os pigmentos estão adequados para utilização em processamentos cerâmicos nos quais grande parte materiais utilizados é submetida a elevadas temperaturas [68].

### 4.2.3 – Estudo das fases cristalinas

Os pigmentos de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  na forma de pó foram estudados pela difração de raios-X, nas temperaturas de 500°C (pó precursor) e 1.000°C (pó calcinado). No difratograma do pó de óxido de cério puro a 500°C, Figura 14, os picos correspondentes à fase cerianita ( $CeO_2$ ) já podem ser verificados, com as linhas de difração se tornando mais intensas a 1.000°C, indicando que a estrutura mostra-se totalmente cristalizada a esta temperatura [29].

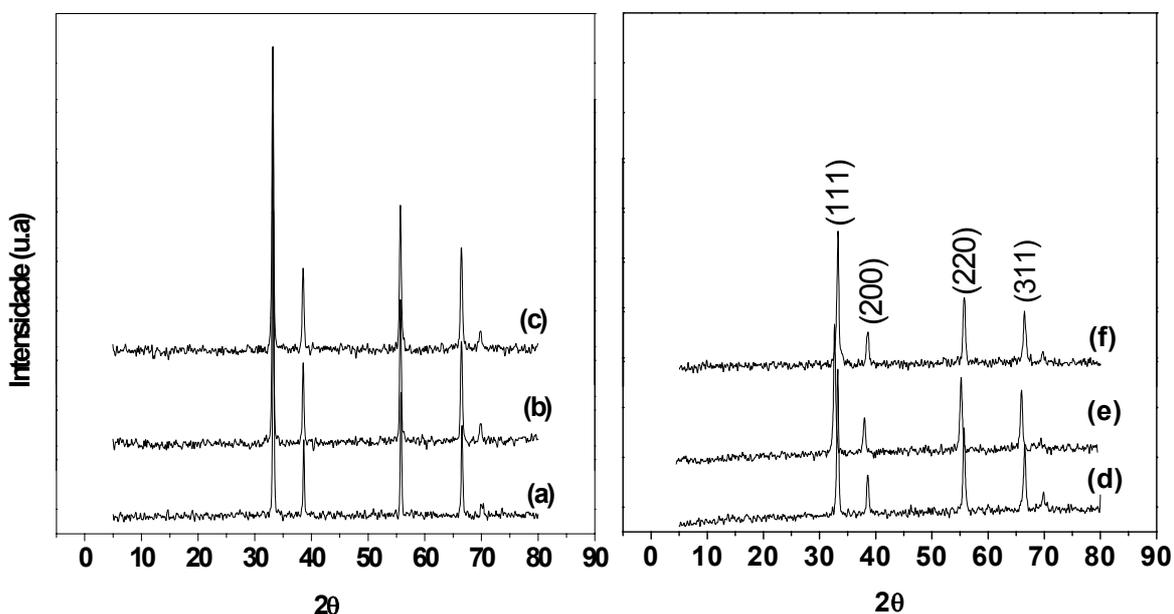


**Figura 14** – Difratogramas de raios-X de (a)  $CeO_2$  queimado a 500°C e (b)  $CeO_2$  calcinado a 1.000°C.

Os pigmentos dopados resultantes da calcinação a 500°C exibiram comportamento similar àquele do óxido de cério puro. As linhas de difração observadas em todos os pigmentos dopados resultantes da queima a 1.000°C, Figura 15, correspondem àquelas da estrutura do dióxido de cério, o que indica a formação de solução sólida entre os óxidos de cério e de praseodímio [6].

Além disso, a partir de 5% de praseodímio na céria dopada, aconteceram mudanças nas intensidades dos picos referentes aos planos cristalográficos (111) e (220), que são mais intensos no  $CeO_2$  puro e diminuem em intensidade com aumento da concentração do dopante, este tipo de comportamento tem sido associado à “perturbação” da estrutura cristalina quando dopantes são introduzidos [36]. Já que dados da literatura indicam que os íons de praseodímio entram na estrutura do óxido de cério com relativa facilidade, pois apresenta raio iônico ( $r(Pr^{4+})=0,092$  nm) menor

que o do íon cério ( $r(\text{Ce}^{4+})=0,101\text{nm}$ ), e formam defeitos substitucionais não carregados ( $\text{Pr}^x_{\text{ce}}$ ) na solução sólida ( $\text{PrO}_2 \Leftrightarrow \text{Pr}^x_{\text{ce}} + \text{CeO}_2 \rightarrow \text{CeO}_2$ ). [45; 74].



**Figura 15** – Difratogramas de raios-X de (a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{Ce}_{0,984}\text{Pr}_{0,016}\text{O}_2$  (c)  $\text{Ce}_{0,967}\text{Pr}_{0,033}\text{O}_2$  (d)  $\text{Ce}_{0,951}\text{Pr}_{0,049}\text{O}_2$ , (e)  $\text{Ce}_{0,942}\text{Pr}_{0,058}\text{O}_2$  e (f)  $\text{Ce}_{0,915}\text{Pr}_{0,085}\text{O}_2$ .

Foi realizado ainda estudo do tamanho de cristalito utilizando a equação formulada por Scherrer [38]:

$$D=0,9\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$

Onde D é o diâmetro médio dos cristalitos,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\theta$  é o ângulo de difração,  $\beta^2=\beta_m^2 - \beta_s^2$  é a largura a meia altura corrigida,  $\beta_m^2$  é a largura a meia altura da reflexão (111) do óxido sintetizado e  $\beta_s^2$  é a largura a meia altura da reflexão (111) em uma amostra padrão de  $\text{CeO}_2$  [44].

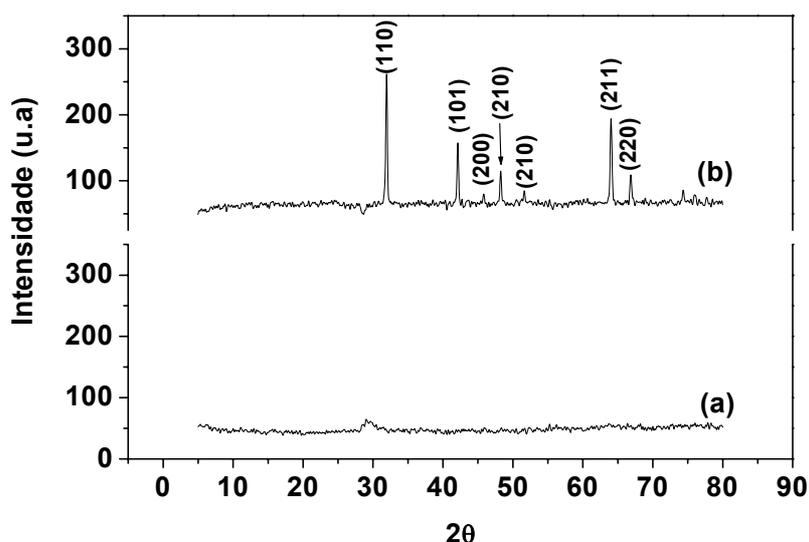
Os resultados obtidos, Tabela 15, foram avaliados apenas qualitativamente porque não foi possível realizar nos difratogramas refinamentos que seriam necessários para uma correta avaliação.

Desta forma, foi possível verificar que os pigmentos apresentam dimensões nanométricas, fato este verificado também na análise por microscopia eletrônica de varredura (a ser discutido). Nota-se ainda uma tendência à diminuição do tamanho de cristalito com aumento da concentração de Pr, no item 4.2.4 serão discutidos os fatores que podem ter provocado esta variação.

**Tabela 15** – Tamanho de cristalito dos pigmentos de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  calculado pelo método de Scherrer.

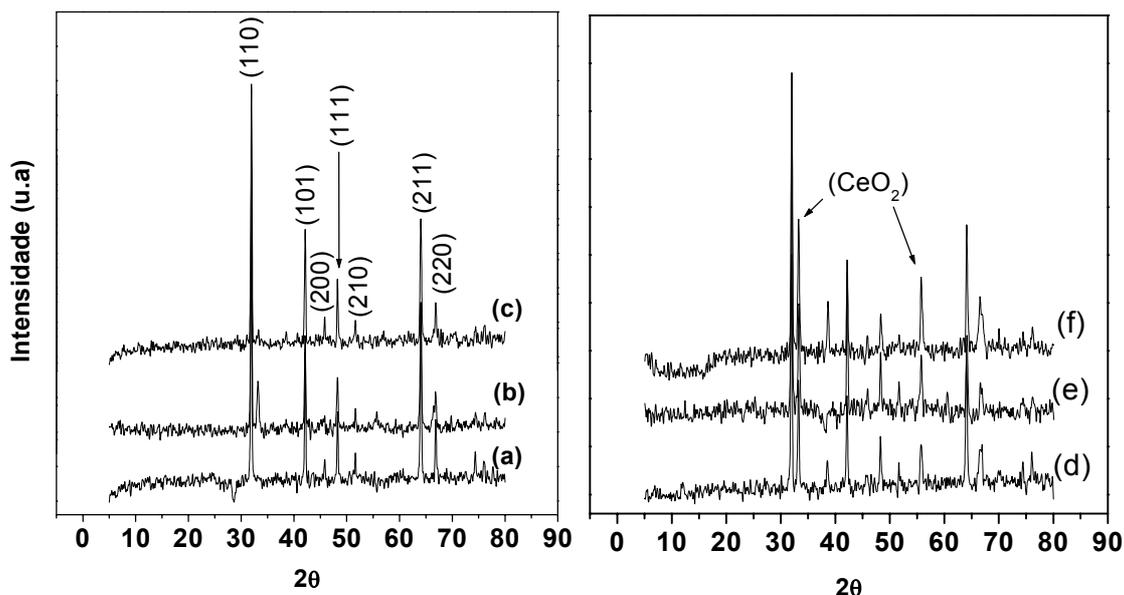
Pigmentos	Tamanho de Cristalito (nm)	Pigmentos	Tamanho de Cristalito (nm)
$CeO_2$	51,5	$Ce_{0,951}Pr_{0,049}O_2$	6,9
$Ce_{0,984}Pr_{0,016}O_2$	11,6	$Ce_{0,942}Pr_{0,058}O_2$	5,8
$Ce_{0,967}Pr_{0,030}O_2$	7,6	$Ce_{0,915}Pr_{0,085}O_2$	5,3

Os pigmentos de  $TiO_2-xCeO_2$  na forma de pó também foram estudados por difração de raios-X, nas temperaturas de 500°C (pó precursor) e 1.000°C (pó calcinado), conforme mostrado na Figura 16. No difratograma do dióxido de titânio puro é possível verificar que na temperatura de 500°C o pó mostrava-se ainda amorfo, somente após calcinação a temperatura de 1.000°C verificou-se a formação da rede cristalina na forma de rutilo [48].



**Figura 16** – Difratogramas de raios-X de (a)  $TiO_2$  queimado a 500°C e (b)  $TiO_2$  calcinado a 1.000°C.

A análise dos difratogramas das amostras de  $TiO_2$  contendo adições de cério, Figura 17, mostram que não ocorreu dopagem, mas sim a formação de ambos os óxidos, pois além das linhas de difração correspondentes à fase rutilo do dióxido de titânio foram observados dois picos correspondentes à fase da cerianita, a partir do teor de 6 % mol, sendo verificada a intensificação destes picos com aumento da concentração de óxido de cério na amostra. Esta análise sugere que ocorre uma mistura binária composta das fases rutilo e óxido de cério [48].



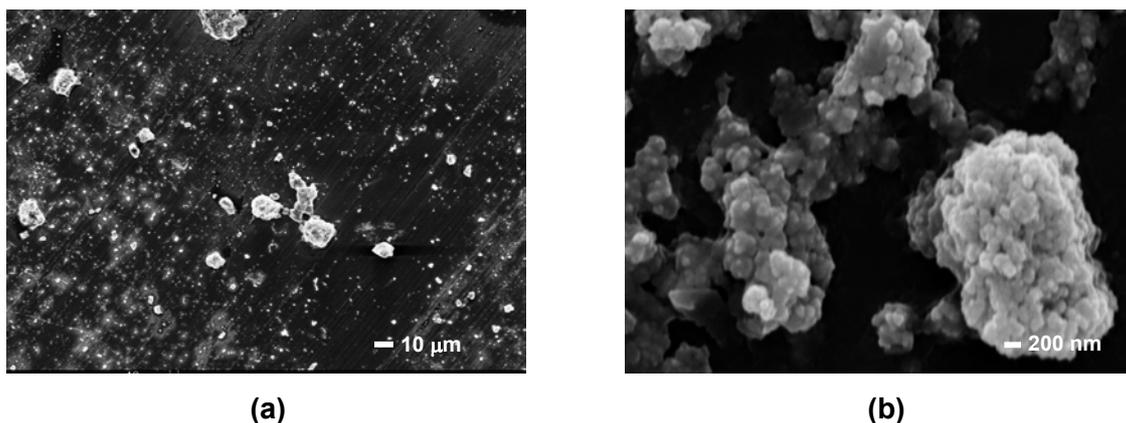
**Figura 17** – Difratomogramas de raios-X de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-}0,02\text{CeO}_2$  (c)  $\text{TiO}_2\text{-}0,06\text{CeO}_2$  (d)  $\text{TiO}_2\text{-}0,10\text{CeO}_2$ , (e)  $\text{TiO}_2\text{-}0,13\text{CeO}_2$  e (f)  $\text{TiO}_2\text{-}0,17\text{CeO}_2$ .

Para os pigmentos de  $\text{TiO}_2\text{-}x\text{CeO}_2$  não foi possível realizar a medida de tamanho de cristalito, pois não havia padrões disponíveis para utilizar como elemento de comparação na realização do cálculo.

#### 4.2.4 – Caracterização morfológica

A morfologia dos pigmentos após calcinação foi examinada pela microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 18 (a) e (b) mostra imagens do pigmento de  $\text{CeO}_2$  puro revelando que, em geral, o material apresenta partículas com formas arredondadas e tamanhos de partículas nanométricos (em torno de 300nm), conforme havia sido qualitativamente avaliado pela cálculo de tamanho de partícula.

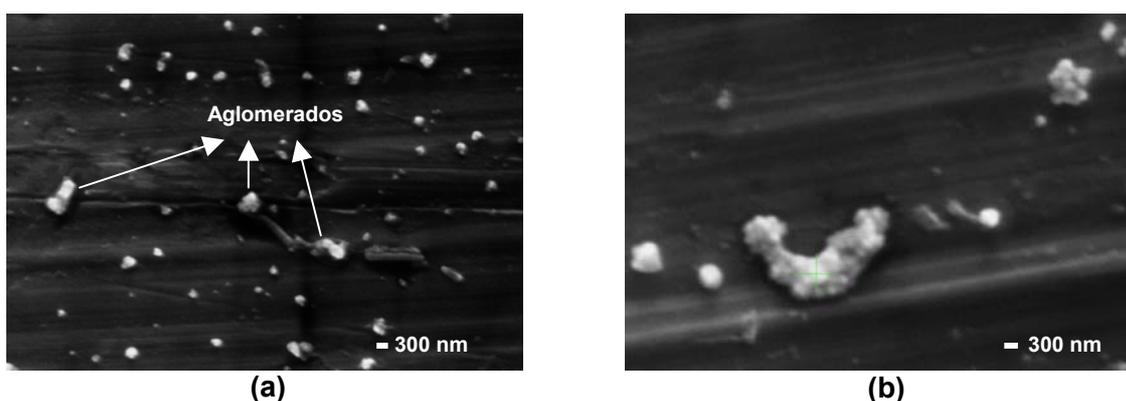
Observou-se ainda a formação de agregados da ordem de 10 - 20  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, sua quantidade relativa, entretanto, não é muito significativa; em geral o material apresenta partículas bastantes dispersas, conforme o esperado, já que no método Pechini há formação de uma resina polimérica que não promove a formação de muitos aglomerados [30].



**Figura 18** – Microscopia eletrônica de varredura de  $\text{CeO}_2$  (a)  $10\mu\text{m}$  e (b)  $200\text{nm}$ .

As Figuras 19 (a) e (b) correspondem aos pigmentos  $\text{Ce}_{0,984}\text{Pr}_{0,016}\text{O}_2$  e  $\text{Ce}_{0,951}\text{Pr}_{0,049}\text{O}_2$ , em que podem ser observadas partículas esféricas da ordem de  $50\text{nm}$  e aglomerados de partículas relativamente esféricas de cerca de  $100$  a  $200\text{nm}$ .

Os pigmentos dopados apresentaram tamanho de partículas inferiores àqueles do pigmento de óxido de cério puro, isto porque com a dopagem do material a rede polimérica torna-se mais estável (conforme visto pela análise térmica), o que ocasiona mais tempo para que a estrutura cristalina seja definida e conseqüentemente o pigmento sofra menor influência do aumento do tamanho de partícula com a elevação da temperatura de calcinação [16]. Comportamento similar foi observado para os demais pigmentos de céria-praseodímio.

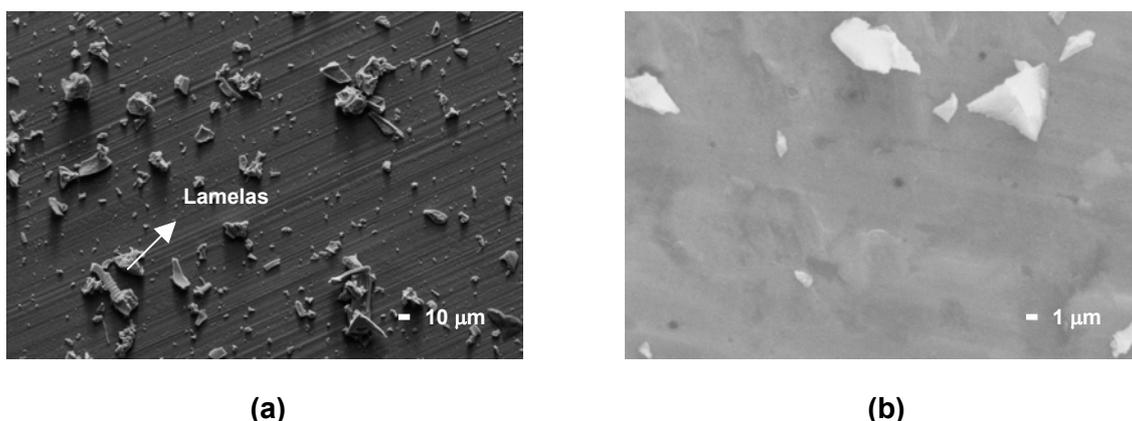


**Figura 19** – Microscopia eletrônica de varredura de (a)  $\text{Ce}_{0,984}\text{Pr}_{0,016}\text{O}_2$ , (b)  $\text{Ce}_{0,951}\text{Pr}_{0,049}\text{O}_2$ .

Na análise dos pigmentos  $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$ , Figura 20 (a) e (b), verificou-se a ocorrência de morfologia na formas de placas nas quais pode também ser verificado estrutura lamelar e presença de número elevado de formas geométricas como se a

estrutura estivesse “quebrada” em vários pedaços (tamanhos entre 1 - 10  $\mu\text{m}$ ), desta forma a morfologia não pôde ser precisamente definida.

Uma vez que o método foi modificado com a introdução de álcool etílico como meio solvente, sugere – se que isto tenha alterado a estrutura morfológica do material (formas arredondadas seriam esperadas). O comportamento similar foi observado para as amostras com outras concentrações de cério cujas imagens não são mostrada aqui. Outros estudos serão realizados pra investigar a causa da formação deste tipo de estrutura.



**Figura 20** – Microscopia eletrônica de varredura de (a) TiO<sub>2</sub> e (b) TiO<sub>2</sub>-0,06CeO<sub>2</sub>

#### 4.2.5 – Caracterização colorimétrica

Medidas de coordenadas colorimétricas são as mais freqüentemente utilizadas para caracterização de pigmentos cerâmicos [19; 25; 75]. Atualmente há vários sistemas utilizados na descrição e especificação da cor usando colorímetros e espectrofotômetros [41]. Neste trabalho foram adquiridas coordenadas colorimétricas utilizando o método CIELab.

As coordenadas colorimétricas L\*, a\* e b\* para os pigmentos de Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> são mostradas na Tabela 16. A análise geral dos dados mostra o predomínio de valores de a\* e b\* positivos, que indicam desvio no sentido das tonalidades vermelha (aspecto dos pós a olho nu) e amarela, respectivamente [20].

**Tabela 16** – Valores de L\*, a\* e b\* para os pigmentos de Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.

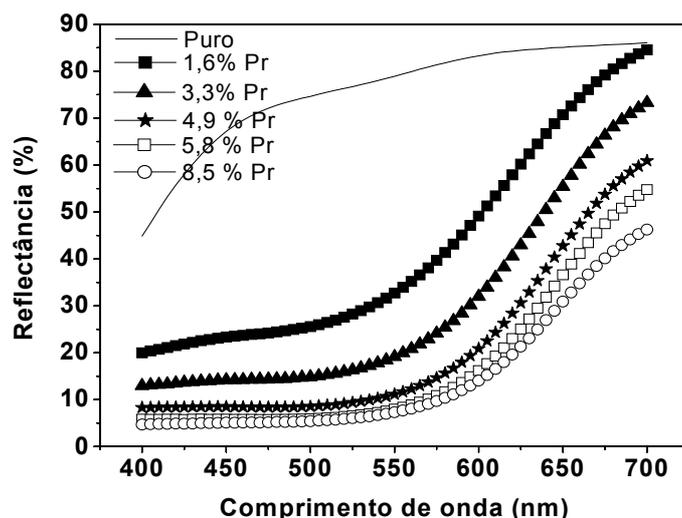
Pigmentos	L*	a*	b*
CeO <sub>2</sub>	91,37	-0,28	10,04
Ce <sub>0,984</sub> Pr <sub>0,016</sub> O <sub>2</sub>	67,49	18,53	20,56
Ce <sub>0,967</sub> Pr <sub>0,033</sub> O <sub>2</sub>	55,36	22,31	17,99
Ce <sub>0,950</sub> Pr <sub>0,050</sub> O <sub>2</sub>	45,07	24,91	17,47
Ce <sub>0,942</sub> Pr <sub>0,058</sub> O <sub>2</sub>	39,57	26,10	18,26
Ce <sub>0,900</sub> Pr <sub>0,085</sub> O <sub>2</sub>	37,34	23,06	17,87

O óxido de cério puro apresenta alto valor de L\*, a\* negativo e b\* positivo, correspondentes à cor branco-amarelada deste material. A dopagem da céria com apenas 1,6% (em peso) de íon praseodímio muda o valor de a\* de -0,28 (um verde extremamente suave) para 18,53 (um vermelho suave), sendo observada a tendência de aumento do valor de a\* com aumento da concentração de praseodímio na céria. A literatura especializada atribui a cor vermelha destes pigmentos à transferência de um elétron do orbital ligante para o nível 4f<sup>1</sup> do cátion praseodímio (Pr<sup>4+</sup>) [6; 44].

A análise dos resultados da Tabela 16 evidencia ainda uma tendência geral para uma diminuição dos valores de L\* e aumento dos valores de a\* devido ao desenvolvimento de tons vermelho escuro a medida que se aumenta a quantidade de praseodímio, com exceção do caso em que a dopagem foi de 8,5% em mol, nesta concentração pode-se iniciar a formação do óxido de praseodímio de cor preta que confere um tom amarronzado ao pigmento [44].

O efeito da quantidade de praseodímio na tonalidade dos pigmentos foi também caracterizado por medidas de reflectância na região do visível, conforme mostrado na Figura 21. Este espectro revela pós com uma forte absorção na faixa de 400-550 nm e bandas de reflectância em torno de 700 nm, que no espectro eletromagnético da luz visível aborda a faixa de cor vermelha [37].

A reflectância dos pigmentos diminui com aumento da concentração de praseodímio. Esta evolução é consistente com a intensificação do tom vermelho do pigmento e de acordo com o espectro de transferência de carga observado para íons terras raras tetravalentes em óxidos e confirmam a substituição de Pr<sup>4+</sup> em lugar de Ce<sup>4+</sup> no cristal de céria [44].



**Figura 21** – Curva de reflectância dos pigmentos de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ .

A caracterização colorimétrica dos pigmentos de  $TiO_2-xCeO_2$  é mostrada na Tabela 17, onde os valores negativos de  $a^*$  indicam deslocamento no sentido da cor verde enquanto os altos valores de  $b^*$  correspondem à cor amarela, que é o aspecto real destas amostras.

Pelos valores apresentados nesta Tabela 17 é possível verificar o forte efeito do óxido de cério no desenvolvimento da cor amarela, pois com a introdução de apenas 2 mol% deste óxido ocorreu um aumento do valor de  $b^*$  de 6,80 no óxido de titânio puro para 31,48 no óxido misto. É possível observar ainda que mesmo com aumento da concentração de óxido de cério as coordenadas de cores não variaram significativamente. Isto pode ser devido ao fato do óxido misto de  $TiO_2-xCeO_2$  ter atingido seu limite de saturação já no teor de cério de 2% em dióxido de titânio.

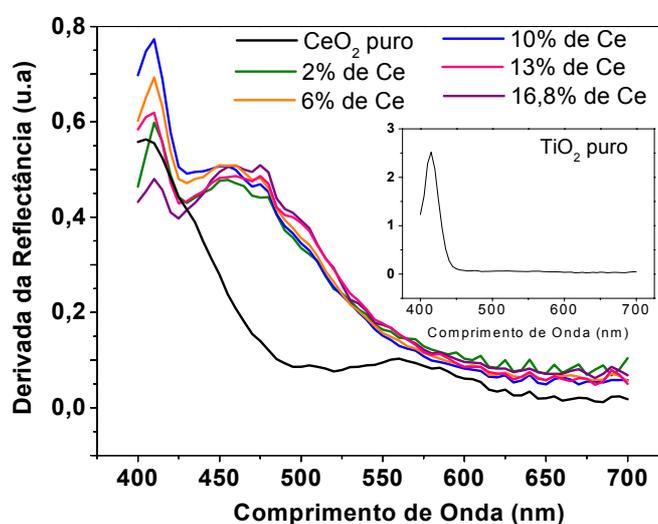
**Tabela 17** - Coordenadas colorimétricas dos pigmentos de  $TiO_2-xCeO_2$ .

Pigmentos	$L^*$	$a^*$	$b^*$
$TiO_2$	94,04	-0,71	6,80
$TiO_2-0,02CeO_2$	86,51	-3,06	31,48
$TiO_2-0,06CeO_2$	89,93	-3,95	30,17
$TiO_2-0,10CeO_2$	89,59	-3,68	29,47
$TiO_2-0,13CeO_2$	90,05	-3,63	31,13
$TiO_2-0,17CeO_2$	87,42	-3,88	33,97

Os resultados de difração de raios-X indicaram que não ocorreu a dopagem do cério na rede do dióxido de titânio. No entanto, a construção da curva da derivada da

reflectância, Figura 22, indica que ocorre algum tipo de interação entre estes óxidos que resulta na cor amarela observada [35], já que a banda de absorção do óxido de cério puro que está centrada ao redor 560 nm desloca-se para aproximadamente 460 nm na mistura dos dois óxidos, indicando a ocorrência de uma interação que poderia ser do tipo transferência de carga do íon titânio para o íon cério.

A literatura registra vários casos de observação desta cor amarela em sistemas de filmes finos de óxido de cério e óxido de titânio [76; 46], acreditando-se que esta cor seja resultado de uma interação complexa do tipo Ce-O-Ti, no entanto são necessários estudos adicionais antes que se possa estabelecer a exata origem da cor [47].



**Figura 22** – Curva da derivada da reflectância dos pigmentos de  $\text{TiO}_2-x\text{CeO}_2$ . No detalhe a curva da derivada da reflectância para o  $\text{TiO}_2$  puro.

#### 4.2.6 – Potencial de aplicação dos pigmentos

O potencial de aplicação dos pigmentos estudados foi avaliado pela comparação de dados colorimétricos dos revestimentos cerâmicos vidrados contendo os pigmentos sintetizados e revestimentos preparados com insumos odontológicos comerciais.

Oito referências comerciais foram utilizadas, Tabela 18. Os revestimentos obtidos com estes materiais foram preparados conforme descrito no item 3, utilizando-se para isto o líquido (de composição desconhecida) recomendado pelos próprios fabricantes do material.

**Tabela 18** – Descrição das referências comerciais utilizadas.

Ref. de dentinas	Nome Comercial	Ref. de opacos	Nome Comercial
Referência 1	2M3 base dentine	Referência 5	Opaque 2m2 VMK95
Referência 2	3M2 dentine Vita	Referência 6	Wash opaque MO
Referência 3	3M2 dentine	Referência 7	Opaque 2L2.5
Referência 4	Base Dentine 3R2.5	Referência 8	Opaque Vita VM13

Na Tabela 19 constam os valores de  $L^*$   $a^*$   $b^*$  dos revestimentos com  $TiO_2-xCeO_2$ , os quais foram adicionados aos vidrados nas proporções mássicas de 1 e 2%, confrontados aos valores obtidos com as referências comerciais. É possível verificar que as amostras em geral mostraram valores similares às referências de dentinas. Um exemplo a ser citado é o caso da amostra  $RTiO_2-0,06CeO_2.1\%$  cujos valores de  $a^*$  e  $b^*$  são -0,85 e 6,72, respectivamente, em comparação a referência 3 cujo valores correspondentes são -0,84 e 6,93.

**Tabela 19** – Coordenadas colorimétricas de revestimentos com pigmentos de  $TiO_2-xCeO_2$  e referências comerciais.

Pigmentos	$L^*$	$a^*$	$b^*$
$RTiO_2-0,02CeO_2.1\%$	91,12	-0,94	7,36
$RTiO_2-0,06CeO_2.1\%$	91,24	-0,85	6,72
$RTiO_2-0,10CeO_2.1\%$	90,73	-0,92	8,25
$RTiO_2-0,13CeO_2.1\%$	91,19	-0,83	7,05
$RTiO_2-0,17CeO_2.1\%$	90,73	-0,91	7,80
$RTiO_2-0,02CeO_2.2\%$	89,98	-1,17	11,58
$RTiO_2-0,06CeO_2.2\%$	90,33	-1,13	10,01
$RTiO_2-0,10CeO_2.2\%$	90,65	-1,08	9,67
$RTiO_2-0,13CeO_2.2\%$	90,48	-0,95	8,21
$RTiO_2-0,17CeO_2.2\%$	90,06	-1,15	10,33
Referência 1	91,18	-1,21	11,38
Referência 2	92,61	-0,82	6,12
Referência 3	92,38	-0,84	6,93
Referência 4	91,36	-0,82	9,38

Verifica-se ainda que o aumento da concentração de pigmento somente influenciou no aumento do parâmetro  $b^*$ , o que proporcionou às amostras em questão uma aproximação em relação à cor apresentada pela referência 1. Por exemplo, a amostra  $RTiO_2-0,02CeO_2$  que com 1% apresentava valor de  $b^*$  igual a 7,36 e com 2%

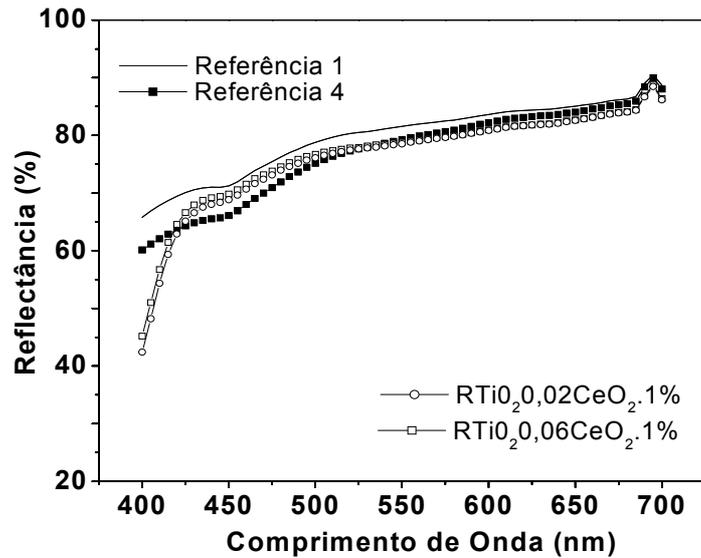
apresentou valor de 11,58 o qual está mais próximo do valor 11,38 correspondente a referência 1.

O cálculo do valor de  $\Delta E^*$  entre os revestimentos experimentais e os revestimentos comerciais, mostrado na Tabela 20, evidencia que muitas das amostras apresentaram-se num nível aceitável de diferença de cor nas condições odontológica, considerando valores de  $\Delta E^* < 3,7$  conforme tem sido documentado em vários artigos [ 77; 60; 52; 12; 9]. Embora muitas amostras tenham apresentado valores acima dos níveis aceitáveis há que se considerar o fato de que estes revestimentos ainda não foram preparados em condições muito próximas do que é feito em laboratório de protéticos dentais.

**Tabela 20** – Diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) entre revestimentos comerciais e revestimentos experimentais com pigmentos de  $TiO_2-xCeO_2$ .

Revestimentos	$\Delta E^*$ / Ref 1	$\Delta E^*$ / Ref 2	$\Delta E^*$ / Ref 3	$\Delta E^*$ / Ref 4
RTiO <sub>2</sub> .1%	4,97	2,64	2,41	3,21
RTiO <sub>2</sub> -0,02CeO <sub>2</sub> .1%	4,03	1,94	1,34	2,04
RTiO <sub>2</sub> -0,06CeO <sub>2</sub> .1%	4,67	1,50	1,16	2,67
RTiO <sub>2</sub> -0,10CeO <sub>2</sub> .1%	3,18	2,84	2,11	1,30
RTiO <sub>2</sub> -0,13CeO <sub>2</sub> .1%	4,35	1,70	1,20	2,34
RTiO <sub>2</sub> -0,17CeO <sub>2</sub> .1%	3,62	2,52	1,87	1,70
RTiO <sub>2</sub> .2%	2,64	3,47	2,70	1,02
RTiO <sub>2</sub> -0,02CeO <sub>2</sub> .2%	1,22	6,07	5,24	2,62
RTiO <sub>2</sub> -0,06CeO <sub>2</sub> .2%	1,61	4,52	3,71	1,25
RTiO <sub>2</sub> -0,10CeO <sub>2</sub> .2%	1,79	4,06	3,25	0,81
RTiO <sub>2</sub> -0,13CeO <sub>2</sub> .2%	3,26	2,99	2,29	1,47
RTiO <sub>2</sub> -0,17CeO <sub>2</sub> .2%	1,54	4,93	4,13	1,64

Este mesmo resultado pôde ser comprovado por medidas de reflectância mostradas na Figura 23, em que são mostrados alguns perfis dos revestimentos que apresentaram os valores mais próximos daqueles das referências comerciais de dentinas, verificando-se a ocorrência de uma quase sobreposição entre os perfis em alguns pontos da curva.



**Figura 23** – Curva de reflectância dos revestimentos: (a) referência comercial 1, (b) referência comercial 2, (c)  $\text{TiO}_2\text{-}0,02\text{CeO}_2$  e (d)  $\text{TiO}_2\text{-}0,06\text{CeO}_2$ .

As referências comerciais de opacos comerciais apresentavam tons laranja-amarronzado que não puderam ser reproduzidos com aplicação do pigmento  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ . No entanto, a partir da mistura dos dois pigmentos ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-}x\text{CeO}_2$ ) em diferentes proporções foi possível obter cores que se aproximaram das referências. Este resultado é mostrado Tabela 21, em que P1, P3 e P4 referem aos pigmentos  $\text{Ce}_{0,915}\text{Pr}_{0,085}\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-}0,17\text{CeO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-}0,02\text{CeO}_2$ , respectivamente e as concentrações destes pigmentos nos revestimentos é indicada pelas porcentagens ao lado dos nomes das amostras, também respectivamente.

**Tabela 21** – Coordenadas colorimétricas de revestimentos com pigmentos de  $\text{TiO}_2\text{-}x\text{CeO}_2$  e  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$  e referências comerciais.

Revestimentos	L*	a*	b*	Revestimentos	L*	a*	b*
RP1P3.1%1%	68,32	17,10	32,46	Referência 5	80,43	4,01	20,40
RP1P3.2%2%	66,01	23,21	34,85	Referência 6	75,62	9,87	33,76
RP1P3.1%3%	77,24	11,74	28,14	Referência 7	79,48	4,23	23,23
RP1P4.1%3%	82,90	6,21	24,47	Referência 8	74,38	9,97	32,08

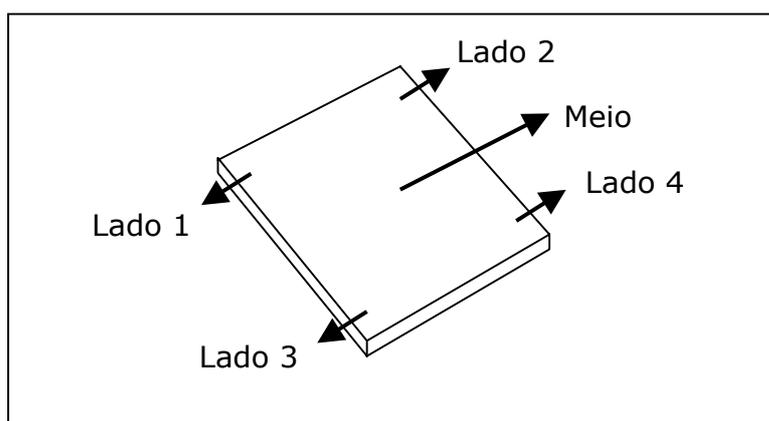
As diferenças observadas nos valores de  $L^*$  podem ser justificadas pelo fato do revestimento comercial ser opaco e apresentar naturalmente menos luminosidade do que a amostra experimental que é um vidro cerâmico. Desta forma as principais diferenças ocorreram em relação ao parâmetro  $a^*$  ou  $b^*$ .

A amostra RP1P3.1%1%, por exemplo, apresenta valor de  $b^*$  (32,46) comparável ao da referência 8 (32,08), no entanto difere-se em relação a  $a^*$  (17,10; 9,97, respectivamente). Isto pode ter ocorrido devido ao fato de não se ter encontrado ainda a proporção ideal de misturas entre os dois pigmentos. Além disso, a partir dos resultados já obtidos observou-se que os pigmentos de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  aumentam a componente vermelha, mas também elevam a amarela, enquanto o pigmento de titânia-céria aumenta a componente amarela, mas abaixa a vermelha.

Desta forma maiores testes e estudo das cores serão necessários a fim de que a proporção correta entre os pigmentos seja encontrada para obter um tom mais próximo das cores observadas nas referências comerciais estudadas, no entanto estas amostras puderam ser comparadas a outros padrões comerciais que não foram utilizados neste trabalho, conforme será visto mais adiante.

Foram realizadas ainda as medidas de cores utilizando um colorímetro odontológico (espectrofotômetro *Vita Easyshade*). Este equipamento fornece a escala de cor correspondente aos diversos tipos de dentes existentes de acordo com duas classificações: *Vita 3D-Master* (mais utilizada devido à precisão na detecção das cores) e a clássica (mais antiga). Foi possível também correlacionar os valores obtidos aos parâmetros  $L^*$   $a^*$   $b^*$ .

Devido ao revestimento não ser homogêneo e possuir dimensões maiores em relação ao dente humano foram realizadas cinco medidas em cada caso em posições como mostrado no esquema da Figura 24:



**Figura 24** – Esquema das posições em que foram realizadas as medidas de cor com espectrofotômetro da *Vita Easyshade*.

As Tabelas 22 e 23 (no anexo I) mostram os resultados obtidos. Todos os revestimentos se enquadraram em uma das faixas de cor de *Vita 3D-Master* e *Clássica*. Os resultados obtidos estão de acordo com os anteriormente discutidos, verificando-se que os revestimentos contendo pigmentos de  $TiO_2-xCeO_2$  estão classificados numa escala de valores próximos àqueles das referências 1 a 4, e os revestimentos obtidos a partir das misturas de pigmentos de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  e  $TiO_2-xCeO_2$  em relação às referências de 5 a 8. Observou-se ainda que muitas das amostras puderam ser classificadas em escalas de cores odontológicas correspondentes a outras referências comerciais.

Foi calculada uma média entre os cinco valores de coordenadas  $L^*$   $a^*$   $b^*$  obtidos com espectrofotômetro *Vita Easyshade* para facilitar a comparação em relação aos valores adquiridos com colorímetro *Color Touch*. As Tabelas 24 e 25, que exibe o resultado desta comparação, evidencia que na análise de dados para um mesmo equipamento há coerência com os resultados anteriores mostrando similaridades entre amostras experimentais e referências comerciais.

Entretanto, ao comparar os resultados dos dois equipamentos é possível verificar a ocorrência de variações; inclusive na classificação das próprias referências comerciais com espectrofotômetro *Vita Easyshade* na escala *Classical/ Vita 3D-Master* algumas amostras não puderam ser identificadas “corretamente”, como a referência 1 que seria 3m2 e apresentou valor 2m2 ou a referência 3 classificada como 1.5m1, mas cujo valor correto seria 3m2.

Estas diferenças já eram esperadas e podem ser justificadas pelas condições experimentais aplicadas que diferem das condições que seriam ideais para estes insumos odontológicos, uma vez que o método de aplicação utilizado aqui não proporciona homogeneidade da cor e a queima foi realizada em atmosfera oxidante enquanto o material odontológico é queimado a vácuo, além de eventuais outras diferenças experimentais. Além disso, existem muitos fatores (como a composição da massa cerâmica, a espessura da camada aplicada, a ocorrência de interação com outros íons cromóforos etc...) que afetam a cor observada que precisam ser ainda estudados [51].

Apesar destes fatores foi possível observar que os pigmentos de  $TiO_2-xCeO_2$  apresentam forte potencial para aplicação na coloração de dentinas odontológicas e a mistura dos pigmentos de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  e  $TiO_2-xCeO_2$  na coloração de opacos odontológicos.

## 5. Conclusões

O estudo de análise térmica possibilitou a determinação das condições adequadas para queima do material orgânico (500°C) e calcinação (1.000°C) dos pigmentos. Além disso, revelou a estabilidade térmica dos pigmentos até temperatura de 1.200°C.

A técnica de difração de raios-X confirmou a presença do óxido de cério na fase cerianita no pigmento puro e também nas amostras dopadas com praseodímio, evidenciando a formação de solução sólida.

No pigmento de céria-titânia, foi verificada a presença de mistura da fase rutilo e cerianita revelando a formação de uma mistura bifásica.

A técnica de fluorescência de raios-X revelou a eficiência do método Pechini para obtenção de compostos estequiométricos com um erro variando 2-17% em relação aos valores teóricos foi observado.

Com uso da colorimetria a cor amarela do pigmento de óxidos de cério e de titânio e a cor vermelha dos pigmentos de céria dopada com praseodímio puderam ser cientificamente classificadas.

A aplicação dos pigmentos em fritas para obtenção de revestimentos cerâmicos pôde demonstrar o potencial de utilização destes pigmentos, pois foi possível reproduzir as cores de dentinas comerciais com uso do pigmento de céria e titânia, em que verificaram-se inclusive valores de  $\Delta E^*$  dentro do clinicamente aceitáveis, além de opacos comerciais com uso de misturas dos pigmentos de céria dopada com praseodímio e de titânia-céria mista.

## 6. Trabalhos Futuros

Realizar estudo para explicar a estrutura morfológica dos pigmentos de titânia-céria mista.

Realizar estudo da cinética de decomposição das resinas precursoras dos pigmentos.

Estudar uma possível otimização do método Pechini a fim de obter tamanhos de partículas ainda menores.

Estudar o desenvolvimento de cor em substratos dotados de características mais próximas daquelas dos revestimentos dentários comerciais e em condições experimentais mais próximas daquelas utilizadas por protéticos dentais.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] – ZASSO, C. F., “A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores”, *Cerâmica Industrial*, vol. 2, n. 3/4, pág 41-49, Maio/Ago. 1997.
- [2] – BONDIOLI, F., MANFREDINI, T. e OLIVEIRA, A. P. N., “Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial”, *Cerâmica Industrial*, vol. 3, n. 4-6, pág 4-6, Jul./Dez. 1998.
- [3] – BONDIOLI, F., MANFREDINI, T. and SILIGARDI, C., “New Glass-Ceramic Inclusion Pigment”, *Journal of American Ceramic Society*, v. 88, n. 4, pp. 1070-1071, Apr. 2005.
- [4] – MONTEDO, O. R. K. et al, “Obtenção de Pigmentos de Óxido de Ferro a partir de Resíduos Siderúrgicos”, In: *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pág 1-7, Paraná, Jul. 2004.
- [5] – SUN, Ying et al, “Coloration of Mica Glass-Ceramic for Use in Dental CAD/CAM System”, *Materials Letters*, v. 57, n.2, pp. 425-428, Dec. 2002.
- [6] – CASALI, G. P. et al, “Pigmentos Vermelhos a Base de Céria-Praseodímio”, In: *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, pág 878- 886, Paraíba, Jun. 2000.
- [7] – SULCOVÁ, P. and TROJAN, M., “The Synthesis of  $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}La_yO_{2-y/2}$  Pigments”, *Dyes and Pigments*, v. 44, n. 3, pp. 165-168, Dec. 2000.
- [8] – MARTINS, T. S. and ISOLANI, P. C., “Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas”, *Química Nova*, vol. 28, n. 1, pág.111-117, Jan./Fev. 2005.
- [9] – O'BRIEN, W. J., “Cerium Oxide as a Silver Decolorizer in Dental Porcelains”, *Dental Materials*, v. 14, n. 14, pp. 365-369, Sep. 1998.
- [10] – SANTOS, J. G. e OGASAWARA, T., “Pigmentos Cerâmicos Contendo  $TiO_2$ : Revisão Bibliográfica”, In: *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pág. 1-12, Santa Catarina, Jun. 2001.
- [11] – HERAS, S. M. L. et al, “Objective Measurement of Dental Color for Age Estimation by Spectroradiometry”, *Forensic Science International*, v.132, n. 1, pp.57-62, Jan. 2003.
- [12] – STAVRIDAKIS, M. M. et al, “Effect of Different High-Palladium Metal-Ceramic Alloys on the Color of Opaque and Dentin Porcelain”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 92, n. 2, pp. 170-178, Aug. 2004.

- [13] – DAVID, G. G., Colored Glass-Ceramic Articles, Int. C03C 10/16, U. S. n. 5,387,558, May 2, 1994, February 7, 1995.
- [14] – MCLAUGHLIN, G. G., Coloration of Dental Restorations, Int. A61C 13/08, U. S. n. 5,094,619 November 27, 1989, March 10, 1992.
- [15] – GAMA, L. et al, “Síntese de Pigmento Cerâmico  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  pelo Método dos Precursores Poliméricos”, In: *Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pág 859-867, Paraíba, Ago. 2003.
- [16] – CASALI, G. P. et al, “Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos Obtidos por Precursores Poliméricos”, In: *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, pág 1425-1431, Rio Grande do Norte, Nov. 2002.
- [17] – PÍCON, F. C. et al, “Síntese de Pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dopado com Cromo”, In: *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, pág 1506-1512, Rio Grande do Norte, Nov. 2002.
- [18] – DJAMBAZOV, S., IVANOVA, Y. and YOLEVA, A., “Ceramic Pigments on the Base of the  $\text{CoO-ZnO-SiO}_2$  System Obtained by a Sol-Gel Method”, *Ceramics International*, v. 24, n. 4, pp. 281-284, 1998.
- [19] – RAMALHO, M. A. F. et al, “Síntese de Pigmentos Inorgânicos Nanométricos de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  Dopado com Ferro”, In: *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pág. 1-11, Paraná, Jul. 2004.
- [20] – NUNES, M. G. et al, “Pigmento de Óxido de Ferro Dopado com Cério e Praseodímio”, In: *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, pág 1134-1140, Rio Grande do Norte, Nov. 2002.
- [21] – MELO, D. M. et al, “Evaluation of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  as Ceramic Pigments”, *Materials Research Bulletin*, v. 38, n. 11-12, pp. 1559-1564, Oct. 2003.
- [22] – BADENES, J. A. et al, “Praseodymium-Doped Cubic  $\text{Ca-ZrO}_2$  Ceramic Stain”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 12, pp. 1981-1990, Nov. 2002.
- [23] – EARL, D. A and CLARK, D. E, “Efeitos da Composição da Frita sobre o Desenvolvimento de Cor em Esmaltes de Monoporosa com Zircônio-Vanádio”, *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 1, pág 43-49, Jan./Fev. 2001.

- [24] – CUNHA, J. D. et al, “Influência da Temperatura em Pigmentos  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  Dopados com Níquel”, In: *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pág., Paraná, 2004.
- [25] – CUNHA, J. D. et al, “Ceramic Pigment Obtained by Polimeric Precursors”, *Dyes and Pigments*, v. 65, n.1, pp. 11-14, Apr. 2005.
- [26] – MUÑOZ, R. et al, “Environmental Study of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  Green Ceramic Pigment Synthesis”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 7, pp. 2087-2094, Jun. 2004.
- [27] – SCHMIDT, H., “Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, n. 1-3, pp. 51-64, Mar.1988.
- [28] – PEDROSA, A. M. G. et al, “Synthesis and Optical Investigation of Systems involving Mixed Ce and Er Oxide”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, n. 1-2, pp. 223-225, Jul. 2004.
- [29] – HERNANDEZ, T. and BAUSTISTA, M. C., The Role of the Synthesis Route to Obtain Densified  $\text{TiO}_2$ - Doped Alumina Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, n. 5, pp. 663-672, Feb. 2005.
- [30] – QUINELATO, A. L. et al, “Synthesis and Sintering of  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  Powder by use of Polimeric Precursor Based on Pechini Process”, *Journal of Materials Science*, v. 26, n. 15, pp. 3825-3830, Aug. 2001.
- [31] – CANDEIA, R. A. et al, “Synthesis and Characterization of Spinel Pigment  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  Obtained by the Polymeric Precursor Method”, *Materials Letters*, v. 58, n. 5, pp. 569-572, Feb. 2004.
- [32] – CAVA, S. et al, “Síntese Química de Pigmentos Cerâmicos Nanométricos a Base de Alumina Dopada com Metais de Transição”, In: *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pág. 1-13, Santa Catarina, Jun. 2001.
- [33] – CARREÑO, N. L. V. et al, “Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni Dipersas Em Matriz Mesoporosas de  $\text{SiO}_2$ ”, *Química Nova*, v. 25, n. 6, pp. 935-942, Nov./ Dez. 2002.
- [34] – HAIJUN, Z. et al, “The Effect of the Concentration of Citric Acid and pH values on the Preparation of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Ultrafine Powder by Citrate Sol-Gel”, *Materials Reseach Bulletin*, v. 39, n. 6, pp.839-850, Maio 2004.

- [35] – PAN, Y. et al, “Synthesis and Red Luminescence of Pr<sup>3+</sup>-Doped CaTiO<sub>3</sub> Nanophosphor from Polymer Precursor”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 174, n. 1, pp. 69-73, Aug. 2003.
- [36] – GONCALVES, R. F. et al, Fotoluminescência e Adsorção de CO<sub>2</sub> em Nanopartículas de CaTiO<sub>3</sub> Dopadas com Lantânio, *Química Nova*, vol. 27, No. 6, pág. 862-865, Nov./ Dez. 2004.
- [37] – CASALI, G. P. et al, “Pigmentos Vermelhos: Influência da Temperatura”, In: *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, pág 1472-1478, Rio Grande do Norte, Nov. 2002.
- [38] – YANG, W. D., HUNG, K. M. and KAO, C. F., “Preparation and Dielectric Properties of Semiconducting Lanthanum-Doped Strontium Titanate Ceramics from Titanyl Citrate Precursors”, *Ceramics International*, v. 26, n. 5, pp. 475-484, Jun. 2000.
- [39] – DÚRAN, P. et al., “Cerium (IV) Oxide Synthesis and Sinterable Powders prepared by the Polimeric Organic Complex Solution Method”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 9-10, pp 1711-1721, Sep. 2002.
- [40] – MELCHIADES, F. G. e BOSCHI, A. O., “Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos”, *Cerâmica Industrial*, v. 4, n. 1-6, pág 1-6, Jan./ Fev. 1999.
- [41] – POPSON, J. and MALTHOUSE, D. D., *Measurement and Control of the Optical Properties of Paper*, 2 ed., New Albany, Ninth Publication Copyright, 1996.
- [42] – ZENATTI, A et al, “Pigmento com Matriz de BaTiO<sub>3</sub> Dopado com Ni”, In: *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, pág 1465-1471, Rio Grande do Norte, Nov. 2002.
- [43] –SULCOVÁ, P., TROJAN, M. and SOLC, Z., “Cerium Dioxide Fluorite Type Pigments”, *Dyes e Pigments*, v. 37, n. 1, pp. 65-70, Apr. 1998.
- [44] – ARUNA, S. T., GHOSH, S. and PATIL, K. C., “Combustion Synthesis and Properties of Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> Red Ceramic Pigments”, *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, n. 4-5, pp. 387-392, Jul. 2001.
- [45] – SULCOVÁ, P. and TROJAN, M., “Synthesis of Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Pigments with Other Lanthanides”, *Dyes and Pigments*, v. 40, n. 1, pp. 87-91, Jan. 1998.
- [46] – SAKAMOTO, H., QIU, J. and MAKISHIMA, A., “The Preparation and Properties of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> film by Sol-Gel Spin-Coating Process”, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, n. 1, pp. 69-76, 2003.

- [47] – MAKISHIMA, A., ASAMI, M. and WADA, K., “Preparation of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Coatings on by the Sol-Gel Process”, *Journal of Non Crustalline Solids*, v. 100, n. 1-3, pp. 321-324, Mar. 1988.
- [48] – ALVES, V. A., SILVA, L. A. and BOODTS, J. F. C., “Análise por Difração de Raios-X de Filmes de Óxidos Cerâmicos Compostos de IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>”, *Química Nova*, vol. 23, No. 5, pág.608-613, Set./ Out. 2000.
- [49] – PANZERA, C. and DIMEGLIO, L. M., Two-Phase Dental Porcelain Composition, C03C 10/10, U. S. n. 5,653,791, March 12, 1996, August 5, 1997.
- [50] – WEE, A. G., CHEN, W. Y. and JOHNSTON, W. M., “Color Formulation and Reproduction of Opaque Dental Ceramic”, *Dental Materials*, v. 21, n. 7, pp.665-670, Jul. 2005.
- [51] – JOINER, A., “Tooth Colour: a review of the Literature”, *Journal of Dentistry*, v.32, n. 1, pp. 3-12, Jan. 2004.
- [52] – REICH, S. and HORNBERGER, H., “The Effect of Multicolored Machinable Ceramics on the Esthetics of All-Ceramic Crowns”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 88, n. 1, pp. 44-49, Jul. 2002.
- [53] – MACKTA, L., Pigment Package Dental Filling Materials, Int. A61K 5/02, U. S. n. 3,932,938, December 11,1972, January 20, 1976.
- [54] – MCLAUGHLIN, G. G., Light Activated Coloration of Dental Restorations, Int. A61C 5/10, U. S. n. 5,162,130, November 10, 1994, March 25, 1997.
- [55] – MAESTRO, P., “Rare Earths and Color: Properties and Industrial Applications”, *Journal of the Less Commom Metals*, v.111, n. 1-2, pp. 43-48, Sep. 1985.
- [56] – YOLDJIAN, G., “The Use of Rare Earths in Ceramics”, *Journal of the Less Commom Metals*, v. 111, n. 1-2, pp. 17-22, Sep. 1985.
- [57] – DMITRI, B., CARLINO, P. and PANZERA, P., Dental Porcelains, Int. A61C 13/83, U. S. n. 6,761,760, June 12, 2002, July 13, 2004.
- [58] – SMYTH, M. B., Fluorescent Artificial Teeth, Int. A61C 13/00, U. S. n. 4,170,823, February 13, 1978, October 16, 1979.
- [59] – MACHADO, P. P. et al, “Controle de Qualidade para Revestimentos Cerâmicos através de Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática”, *Cerâmica Industrial*, vol. 2, n. 3/4, pág 51-55, Maio/ Ago.1997.
- [60] – WEE, A. G., MONAGHAN, P. and JOHNSTON, W. M., “Variation in Color Between Intended Matched Shade and Fabricated Shade of Dental

Porcelain”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 87, n. 6, pp. 657-666, Jun. 2002.

- [61] – ZHANG, Y., GRIGGS, J. A. and BENHAM, A. W., “Influence of Powder/Liquid Mixing Ratio Porosity and Translucency of Dental Porcelains”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 91, n. 2, pp. 128-135, Feb. 2004.
- [62] – DOZIC, A. et al, “The Influence of Porcelain Layer Thickness on the Final Shade of Ceramic Restorations”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 90, n. 6, pp. 563-570, Dec. 2003.
- [63] – UCHIDA, H. et al, “Color Stability of Dental Composites as a Function of Shade”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 79, n. 4, pp. 372-377, Apr. 1998.
- [64] – JEANNETTE, W. W., Multiple Dental Shade Guide System, Int. A46B 32/71, U. S. n. 4,207,678, September 26, June 17, 1980.
- [65] – NAGAI, S. I. et al, “Reproducibility of Tooth Color Gradation using a Computer Color-Matching Technique Applied to Ceramic Restorations”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 93, n. 2, pp. 129-137, Feb. 2005.
- [66] – MESSER, P. F., PIDDOCK, V. and LLOYD, C. H., “The Strength of Dental Ceramics”, *Journal of Dentistry*, v.19, n. 1, pp. 51-55, Feb. 1991.
- [67] – JOACHIM, N., ALBERT, E., Artificial Tooth, Int. A61C013/087, U. S. n. 5,548,000, August 20, 1996.
- [68] – SÁNCHEZ, E., “Matérias-Primas para Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos”, *Cerâmica Industrial*, v. 2, n.3/4, pág 32-40, Maio/ Ago.1997.
- [69] – WEISS, N. L., *Mineral Processing Handbook*, 1º ed., New York, Published by Society of Mining Engineers, 1985.
- [70] – CHUNG, D. Y. and LEE, E. H., “Microwave-Induced Combustion Synthesis of  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  Powder and its Characterization”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, n. 1-2, pp. 69-73, Jul. 2004.
- [71] – MAHATA, T. et al, “Combustion Synthesis of Gadolinia Doped Ceria Powder”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 391, n. 1-2, pp. 129-135, Apr. 2005.
- [72] – HAINES, P. J., *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1º ed., Great Britain, Published by Royal Society of Chemistry, 2002.
- [73] – SKOOG, D. L. and LEARY, J. J., *Principles of Instrumental Analysis*, 4º ed., New York, Published by Saunders College, 1992.

- [74] – BARBOSA, R. et al, “Síntese e Caracterização do Espinélio  $Zn_7Sb_2O_{12}$  Dopado com Terras Raras”, *Revista Matéria*, vol. 10, n 2, pág. 364-369, Jun. 2005.
- [75] – SULCOVÁ, P., “The Synthesis of  $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}Nd_yO_{2-y/2}$  Pigments”, *Dyes and Pigments*, v. 47, n. 3, pp. 285-289, Dec. 2000.
- [76] – MOHALLEM, N. D. S. and AEGERTER, M. A, “Multilayer  $SiO_2$  and  $TiO_2$  Coatings on Glasses by the Sol-Gel Process”, *Journal of Non Crustalline Solids*, v. 100,n. 1-3, pp. 526-530, Mar. 1988.
- [77] – TUNG, F. F. et al, “The Repeatability of an Intraoral Dental Colorimeter”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 88, n. 6, pp. 585-590, Dec. 2002

## **ANEXOS**

## ANEXO I

**Tabela 22** – Classificação colorimétrica dos revestimentos com pigmento de  $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$  e referências comerciais de acordo com classificação odontológica.

Revestimentos	Lado 1		Lado 2		Meio		Lado 3		Lado 4	
	CL	VI	CL	VI	CL	VI	CL	VI	CL	VI
$\text{RTiO}_2.1\%$	A1	1m1.5	A2	1.5m1.5	A1	1m1.5	A1	1m2	A1	1m1.5
$\text{RTiO}_2\text{-}0,02\text{CeO}_2.1\%$	A1	1m2	A1	1m1.5	A1	1.5m1.5	A1	1m1.5	A1	1m1.5
$\text{RTiO}_2\text{-}0,06\text{CeO}_2.1\%$	A1	1.5m1.5	A1	1m2	A1	1.5m1.5	A1	1m2	A1	1.5m1.5
$\text{RTiO}_2\text{-}0,10\text{CeO}_2.1\%$	A1	1.5m1	A1	1.5m1.5	B1	2m1	A1	1m1.5	A1	1.5m1.5
$\text{RTiO}_2\text{-}0,13\text{CeO}_2.1\%$	A1	1m1.5	A2	2m2	A1	1m1.5	A1	1m1.5	A1	1.5m1.5
$\text{RTiO}_2\text{-}0,17\text{CeO}_2.1\%$	A1	1m1.5	A1	0.5m2	A1	2m1	A1	1m1.5	A1	2m1
$\text{RTiO}_2.2\%$	A2	1.5m2.5	A2	1.5m2.5	A2	2.5l2	A2	1.5m2.5	A2	1.5m2.5
$\text{RTiO}_2\text{-}0,02\text{CeO}_2.2\%$	A2	2L1.5	A2	2m2	B2	2.5L1.5	A2	2.5l2	A2	1.5m2.5
$\text{RTiO}_2\text{-}0,06\text{CeO}_2.2\%$	A2	2.5L2	A2	2L2	C2	3L1.5	B2	2.5L1.5	A2	2.5l1.5
$\text{RTiO}_2\text{-}0,10\text{CeO}_2.2\%$	B2	2L2	A1	2L1.5	C1	2.5L1.5	B2	2.5L1.5	B2	1.5m2
$\text{RTiO}_2\text{-}0,13\text{CeO}_2.2\%$	A1	2m1	A1	1.5m2.5	A1	1.5m1.5	A1	1m2	A1	1m1.5
$\text{RTiO}_2\text{-}0,17\text{CeO}_2.2\%$	A2	2m1.5	A2	2m1.5	A1	2L1.5	A1	1.5m1.5	A1	1.5m1.5
Referência 1	A2	2m3	A2	2m2.5	A2	2m2	A2	2.5m2.5	A2	2.5m2.5
Referência 2	A1	1m1.5	A1	1m1.5	A1	1m1	A1	1m1.5	A1	1m1.5
Referência 3	A1	1.5m1	A1	1.5m1	A1	1m1.5	A1	1.5m1	A1	0.5m2
Referência 4	A1	1m1.5	A2	1m2	A2	1m2	A2	1m2	A2	1m2

## ANEXO II

**Tabela 23** – Classificação colorimétrica dos revestimentos com pigmento de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  e  $TiO_{2-x}CeO_2$  e referências comerciais de acordo com classificação odontológica.

Revestimentos	Lado 1		Lado 2		Meio		Lado 3		Lado 4	
	CL	VI	CL	VI	CL	VI	CL	VI	CL	VI
RP1P3.1%1%	C4	5m3	C4	5m3	C4	5m3	C4	5m3	C4	5m3
RP1P3.2%2%	C4	5m3	C4	5m3	C4	5m3	C4	5m3	C4	5m3
RP1P3.1%3%	A4	5m3	C4	5m3	C4	5m3	C4	5m3	C4	5m3
RP1P4.1%3%	A4	4.5m3	A4	4.5m3	A4	4m3	A4	4m3	A4	4m3
Referência 5	C4	5m1	C4	5m1	C4	5m1	C4	5m1	C4	5m1
Referência 6	C4	5m1	C4	5m2	C4	5m1	C4	5m2.5	C4	5m1.5
Referência 7	C4	5m1	C4	5m1	C4	5m1	C4	5m1	C4	5m1
Referência 8	C4	5m1	C4	5m1	C4	5m1	C4	5m1	C4	5m1

### ANEXO III

**Tabela 24** – Coordenadas colorimétricas dos revestimentos com pigmento de  $\text{TiO}_2\text{-xCeO}_2$  e referências comerciais de acordo com classificação odontológica.

Revestimentos	Colorímetro Color Touch			Revestimentos	Espectrofotômetro Vita Easyshade		
	L*	a*	b*		L*	a*	b*
RTiO <sub>2</sub> .1%	90,18	-1,75	6,54	RTiO <sub>2</sub> .1%	87,80	-0,4	18,80
RTiO <sub>2</sub> -0,02CeO <sub>2</sub> 1%	91,12	-0,94	7,36	RTiO <sub>2</sub> -0,02CeO <sub>2</sub> 1%	88,68	-0,34	18,30
RTiO <sub>2</sub> -0,06CeO <sub>2</sub> 1%	91,24	-0,85	6,72	RTiO <sub>2</sub> -0,06CeO <sub>2</sub> 1%	86,48	-0,50	17,80
RTiO <sub>2</sub> -0,10CeO <sub>2</sub> 1%	90,73	-0,92	8,25	RTiO <sub>2</sub> -0,10CeO <sub>2</sub> 1%	86,52	-2,48	14,62
RTiO <sub>2</sub> -0,13CeO <sub>2</sub> 1%	91,19	-0,83	7,05	RTiO <sub>2</sub> -0,13CeO <sub>2</sub> 1%	88,30	-0,34	17,60
RTiO <sub>2</sub> -0,17CeO <sub>2</sub> 1%	90,73	-0,91	7,80	RTiO <sub>2</sub> -0,17CeO <sub>2</sub> 1%	87,24	-0,22	16,18
RTiO <sub>2</sub> .2%	90,48	-0,85	8,86	RTiO <sub>2</sub> .2%	84,38	-0,18	21,84
RTiO <sub>2</sub> -0,02CeO <sub>2</sub> .2%	89,98	-1,17	11,58	RTiO <sub>2</sub> -0,02CeO <sub>2</sub> .2%	82,00	-0,14	20,36
RTiO <sub>2</sub> -0,06CeO <sub>2</sub> .2%	90,33	-1,13	10,01	RTiO <sub>2</sub> -0,06CeO <sub>2</sub> .2%	80,04	-0,38	20,04
RTiO <sub>2</sub> -0,10CeO <sub>2</sub> .2%	90,65	-1,08	9,67	RTiO <sub>2</sub> -0,10CeO <sub>2</sub> .2%	82,90	-0,74	17,92
RTiO <sub>2</sub> -0,13CeO <sub>2</sub> .2%	90,48	-0,95	8,21	RTiO <sub>2</sub> -0,13CeO <sub>2</sub> .2%	88,60	-0,38	17,06
RTiO <sub>2</sub> -0,17CeO <sub>2</sub> .2%	90,06	-1,15	10,33	RTiO <sub>2</sub> -0,17CeO <sub>2</sub> .2%	84,42	-0,20	17,80
Referência 1	91,18	-1,21	11,38	Referência 1	81,58	0,40	22,70
Referência 2	92,61	-0,82	6,12	Referência 2	90,26	-0,30	14,94
Referência 3	92,38	-0,84	6,93	Referência 3	88,56	-0,16	15,40
Referência 4	91,36	-0,82	9,38	Referência 4	88,60	0,38	20,60

## ANEXO IV

**Tabela 25** – Coordenadas colorimétricas dos revestimentos com pigmento de  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  e  $TiO_{2-x}CeO_2$  e referências comerciais obtidas em colorímetro *Color Touch* e espectrofotômetro *Vita Easyshade*.

Revestimentos	Colorímetro Color Touch			Revestimentos	Espectrofotômetro Vita Easyshade		
	L*	a*	b*		L*	a*	b*
RP1P3.1%1%	68,32	17,10	32,46	RP1P3.1%1%	53,00	5,60	17,20
RP1P3.2%2%	66,01	23,21	34,85	RP1P3.2%2%	50,68	13,80	27,02
RP1P3.1%3%	77,24	11,74	28,14	RP1P3.1%3%	51,00	27,00	30,80
RP1P4.1%3%	82,90	6,21	24,47	RP1P4.1%3%	71,66	14,98	36,58
Referência 5	80,43	4,01	20,40	Referência 5	59,66	19,36	33,64
Referência 6	75,62	9,87	33,76	Referência 6	67,86	14,12	35,72
Referência 7	79,48	4,23	23,23	Referência 7	62,40	15,06	35,22
Referência 8	74,38	9,97	32,08	Referência 8	41,32	16,10	31,46