



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



CARLA CRISTINA GUIMARÃES NOGUEIRA

**CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DE AGLUTINANTES PARA
PRODUÇÃO DE PILARES TEMPORÁRIOS ESTÉTICOS EM
ZIRCÔNIA PARA PRÓTESES SOBRE IMPLANTES PELA TÉCNICA
DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO**

VOLTA REDONDA

2024

CARLA CRISTINA GUIMARÃES NOGUEIRA

**CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DE AGLUTINANTES PARA
PRODUÇÃO DE PILARES TEMPORÁRIOS ESTÉTICOS EM
ZIRCÔNIA PARA PRÓTESES SOBRE IMPLANTES PELA TÉCNICA
DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, na Área de Concentração de Processamento e Caracterização de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos e na Linha de Pesquisa de Materiais Cerâmicos.

Orientadora: Profa. Dra. Renata Martins Parreira

VOLTA REDONDA

2024

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

N778c Nogueira, Carla Cristina Guimarães
Caracterização e seleção de aglutinantes para produção de pilares temporários estéticos em zircônia para próteses sobre implantes pela técnica de moldagem por injeção. / Carla Cristina Guimarães Nogueira. - Volta Redonda: UniFOA, 2024.
69 p.: Il

Orientador (a): Profa. Renata Martins Parreira

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2024

1. Materiais - dissertação. 2. Zircônia em pó. 3. Injeção cerâmica - moldagem. 4. Solventes poliméricos. I. Parreira, Renata Martins. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS




CARLA CRISTINA GUIMARÃES NOGUEIRA

CARACTERIZAÇÃO E SELEÇÃO DE AGLUTINANTES PARA PRODUÇÃO DE PILARES
TEMPORÁRIOS ESTÉTICOS EM ZIRCÔNIA PARA PRÓTESES SOBRE IMPLANTES PELA TÉCNICA
DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO


Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Martins Parreira


ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE
"MESTRE EM MATERIAIS"

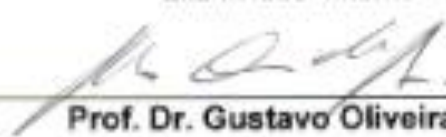
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE MESTRADO
PROFISSIONAL EM MATERIAIS


Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof.ª Dr.ª Renata Martins Parreira
Presidente / UniFOA


Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira
Examinador interno / UniFOA


Prof. Dr. Gustavo Oliveira dos Santos
Examinador externo / UFF

Março de 2024.

AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Renata Martins Parreira, que abraçou, acolheu, reconfigurou, supervisionou e encaminhou este projeto, com toda competência e envolvimento que ele exigiu.

Ao Professor Dr. Bruno Chaboli Gambarato, que inspirou este projeto em sua concepção.

Ao Professor Dr. Roberto de Oliveira Magnago, coordenador do Mestrado em Materiais do UniFOA, que me aconselhou, se prontificou com presteza e viabilizou encontros que permitiram o desenrolar do projeto.

À Professora Dra. Cirlene Fourquet Bandeira e ao Técnico em Mecânica e Eletromecânica Dirceu Hartung de Camargo Coutinho, pela imensa ajuda técnica e laboratorial neste trabalho.

A toda a equipe de vendas Sul Americana da Saint-Gobain, gerenciada por Rodolfo Fischer Moreira Oliveira, por permitir esta pesquisa disponibilizando a zircônia para esse fim.

Ao meu irmão, Dr. Rafael Guimarães Nogueira, e aos meus amigos mestres Sergio Barbosa Ribeiro, Lorraine Pizzo da Cruz e Vanessa Matos Leal, que tanto colaboraram com este trabalho e em tantos outros momentos da minha vida.

Aos meus pais, Neuza Maria Guimarães Nogueira e José Carlos Nogueira, meus pilares nesta jornada e desde sempre.

Aos meus familiares, amigos e colegas de trabalho que tanto apoiaram e incentivaram este projeto.

Por fim, ao meu marido Gilmar de Paula Dias, que constrói, dia a dia, uma família comigo. Durante este projeto, fomos agraciados por Deus com nosso melhor trabalho: Camila Nogueira Dias. A vocês, todo meu amor.

NOGUEIRA, C. C. G. Caracterização e seleção de aglutinantes para produção de pilares temporários estéticos em zircônia para próteses sobre implantes pela técnica de moldagem por injeção. 2024. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2024.

RESUMO

O sucesso no tratamento por prótese sobre implantes em regiões anteriores depende diretamente da provisionalização bem executada, visando promover e perpetuar a saúde e a estética dos tecidos peri-implantares, potencializada pelo emprego de pilares temporários personalizados. Sendo a moldagem por injeção de pós cerâmicos a técnica que permite a produção de peças com geometrias complexas com menor custo, o objetivo deste trabalho foi caracterizar, avaliar e selecionar aglutinantes para injeção de pó de zircônia reciclada que preservem suas inerentes propriedades, a fim de produzir pilares cerâmicos temporários personalizados. Para esse fim, realizaram-se duas rotas de processamento distintas através da agregação direta dos solventes e de sólidos à parafina (A), com eliminação prévia da parafina das pré-amostras (B) e, posteriormente, com incorporação dos solventes, resultando no segundo grupo de amostras (C), sendo os solventes o PEAD puro e uma associação do PEAD em com PEBD, denominados amostras 1 e 2, respectivamente. Avaliaram-se, então, as amostras por TGA, Dureza Shore-D, DRX e microscopia eletrônica de varredura, concluindo-se que: a análise termogravimétrica apresentou temperatura de 434,0°C para remoção total dos solventes das amostras, sendo o PEAD puro o solvente com menor interferência na zircônia A1 e C1; houve a redução da dureza Shore D em todas as amostras, com maior índice de redução para a amostra C2; a difração de raio-X demonstrou picos com maior amplitude e definição nas amostras com parafina A1 e A2 e maior percentagem de zircônia tetragonal nas amostras com PEAD puro A1 e C1; na microscopia, observaram-se dispersão da zircônia e disposição mais regular e homogênea dos poros nas amostras com blendas de solventes A2 e C2. Através dos resultados, conclui-se que a amostra C2 se mostrou mais favorável ao processo de moldagem por injeção.

Palavras-chave: zircônia em pó; moldagem por injeção cerâmica; solventes poliméricos; pilares de próteses sobre implantes; provisionalização.

NOGUEIRA, C. C. G. Characterization and selection of agglutinatives for the production of temporary aesthetic zirconia pillars for prosthesis on implants using the injection molding technique. 2024. Dissertation (Professional Master of Material) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2024.

ABSTRACT

The success of prosthetic treatment on implants in anterior regions directly depends on well-executed provisionalization, aiming to promote and perpetuate the health and aesthetics of the peri-implant tissues, enhanced by the use of personalized temporary pillars. As injection molding of ceramic powders is the technique that allows the production of parts with complex geometries at a lower cost, the objective of this work was to characterize, evaluate and select binders for injection of recycled zirconia powder that preserve their inherent properties, in order to produce customized temporary ceramic pillars. For this purpose, two distinct processing routes were carried out through the direct aggregation of solvents and solids to the paraffin (A), with prior elimination of the paraffin from the pre-samples (B) and, subsequently, with the incorporation of the solvents, resulting in the second group of samples (C), the solvents being pure HDPE and an association of HDPE with LDPE, called samples 1 and 2, respectively. The samples were then evaluated by TGA, Shore-D Hardness, XRD and scanning electron microscopy, concluding that: thermogravimetric analysis showed a temperature of 434.0°C for total removal of solvents from the samples, with HDPE the solvent with the least interference with A1 and C1 zirconia is pure; there was a reduction in Shore D hardness in all samples, with a higher reduction rate for sample C2; X-ray diffraction demonstrated peaks with greater amplitude and definition in samples with paraffin A1 and A2 and a higher percentage of tetragonal zirconia in samples with pure HDPE A1 and C1; under microscopy, zirconia dispersion and a more regular and homogeneous arrangement of pores were observed in samples with solvent blends A2 and C2. Through the results, it is concluded that sample C2 was more favorable to the injection molding process.

Keywords: zirconia powder, ceramic injection molding, polymeric solvents, prosthetic abutments on implants, provisionalization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estufa.....	36
Figura 2. Zircônia para secagem.....	36
Figura 3. Balança de precisão.....	37
Figura 4. Moinho de bolas.....	37
Figura 5. Zircônia e ácido esteárico no moinho de bolas.....	38
Figura 6. Pré-amostra B1.....	40
Figura 7. Pré-amostra B2.....	40
Figura 8. Pré-amostra B3.....	40
Figura 9. Durômetro Shore D.....	42
Figura 10. Amostras A1 e A2.....	42
Figura 11. Difratorômetro de raio-X.....	43
Figura 12. Amostra no difratorômetro de raio-X.....	43
Figura 13. Microscópio eletrônico de varredura.....	44
Figura 14. Amostra para microscopia.....	44
Figura 15. Gráfico comparativo TGA de A1 e A2.....	47
Figura 16. Gráfico comparativo TGA de B1, B2 e B3.....	48
Figura 17. Gráfico comparativo TGA DE C1 E C2.....	49
Figura 18. Gráfico TGA de A1 com derivada.....	49
Figura 19. Gráfico TGA de A2 com derivada.....	50
Figura 20. Gráfico TGA de B1 com derivada.....	51
Figura 21. Gráfico TGA de B2 com derivada.....	51
Figura 22. Gráfico TGA de B3 com derivada.....	52

Figura 23. Gráfico TGA de C1 com derivada.....	52
Figura 24. Gráfico TGA de C2 com derivada.....	53
Figura 25. Gráfico do difratograma de RX da amostra A1.	55
Figura 26. Gráfico do difratograma de RX da amostra A2.	56
Figura 27. Gráfico do difratograma RX da amostra C1.	56
Figura 28. Gráfico do difratograma RX da amostra C2.	57
Figura 29. Gráfico com refinamento da zircônia na amostra A1.	57
Figura 30. Gráfico com refinamento da zircônia na amostra A2.	58
Figura 31. Gráfico com refinamento da zircônia na amostra C1.	58
Figura 32. Gráfico com refinamento da zircônia na amostra C2.	59
Figura 33. Micrografia da amostra A1.....	60
Figura 34. Micrografia da amostra A2.....	60
Figura 35. Micrografia da pré-amostra B1.	60
Figura 36. Micrografia da pré-amostra B2.	60
Figura 37. Micrografia da pré-amostra B3.	61
Figura 38. Micrografia da amostra C1.	61
Figura 39. Micrografia da amostra C2.	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Proporções em massa das amostras de processamento único.	38
Quadro 2. Nomenclatura e composição das pré-amostras anteriormente à eliminação da parafina.	39
Quadro 3. Composição das amostras após eliminação da parafina.	41
Quadro 4. Resultado do TGA das amostras e pré-amostras.	46
Quadro 5. Proporções esperadas nas amostras finais	46
Quadro 6. Resultados da dureza Shore D das amostras em HD.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
AE	Ácido esteárico
PF	Cera de parafina
CA	Cera de abelha
EVA	Etilenoacetato de vinila
PEBDL	Polietileno linear de baixa densidade
SEBS	Copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PPA	Ácido propileno poliacrílico
PP	Polipropileno
Zr	Zircônia
ZPT-Y	Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria
FSZ	Zircônia totalmente estabilizada
PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada
TPZ	Zircônia tetragonal cristalina
PMMA	Polimetilmetacrilato
TGA	Termogravimetria
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difratometria de raio-x
ATZ	Alumina e zircônia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	16
1.2 OBJETIVOS.....	18
1.2.1 Objetivo geral.....	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.3 JUSTIFICATIVAS	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 APLICABILIDADE DA ZIRCÔNIA EM PILARES DE PRÓTESES SOBRE IMPLANTES E A BUSCA POR BIOMATERIAIS ESTÉTICOS PROMOVENDO EXCELÊNCIA NO TRATAMENTO REABILITADOR ODONTOLÓGICO	22
2.2 MATERIAIS RECICLÁVEIS PASSÍVEIS DE USO EM PILARES PROVISÓRIOS PELA TÉCNICA DA MOLDAGEM POR INJEÇÃO EM CERÂMICA	25
2.3 MOLDAGEM POR INJEÇÃO EM ZIRCÔNIA.....	28
2.4 SOLVENTES E AGLUTINANTES NA MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE CERÂMICAS	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 MATERIAIS	35
3.2 MÉTODOS.....	35
3.2.1 Pré-tratamento da zircônia.....	36
3.2.2 Preparo da zircônia e aglutinantes por agregação direta	38
3.2.3 Preparo prévio da zircônia pré-tratada com parafina para técnica de duplo processamento	39
3.2.4 Preparação dos aglutinantes	39
3.2.5 Remoção prévia da parafina da zircônia e dos grupos de aglutinantes	40
3.2.6 Incorporação das pré-amostras e obtenção das amostras de duplo processamento	41
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	41
3.3.1 TGA.....	41
3.3.2 Dureza Shore D.....	41
3.3.3 Difração de Raio-X.....	42
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 TGA	45

4.2 DUREZA SHORE D	53
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	55
4.4 MICROCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	59
5 CONCLUSÃO	62
6 TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A zircônia é uma biocerâmica que se diferencia dos demais materiais cerâmicos disponíveis na Odontologia, especialmente em aplicações protéticas, devido às suas características únicas, como associação das propriedades mecânicas comparáveis aos dos metais com a excelência estética. Dessa forma, tornou-se amplamente empregada em reabilitações protéticas, como pilares de próteses sobre implantes, infraestruturas de próteses fixas, próteses parciais fixas e, até mesmo, no desenvolvimento de implantes em zircônia (Belo, et al., 2013).

Um dos grandes desafios da produção por moldagem e modelagem de peças heterogêneas, de pequenas dimensões e alta complexidade de formato, em materiais cerâmicos deriva da dificuldade do manuseio dos pós cerâmicos, consequente da fraca coesividade entre suas partículas e da sua baixa plasticidade na obtenção da forma desejada (He, et al., 2017).

Desta maneira, no fabrico de peças cerâmicas com geometria complexa, a moldagem por injeção é a técnica mais promissora, por aliar precisão e produtividade, sendo, muitas vezes, a melhor alternativa, comparativamente com os outros processos, especialmente o da compactação isostática, a laminação e o processo de colagem de barbotina.

Entretanto, materiais como ligantes ou veículos orgânicos são necessários para favorecer suas interações moleculares, podendo ser empregados polímeros, plastificantes, dispersantes e solventes, a fim de promover melhor trabalhabilidade à técnica do processamento do pó por injeção. Isso deve-se ao fato de que o composto do pó cerâmico e dos solventes e suas composições e proporções podem propiciar as suas interações, contribuir para propriedades de fluxo e de deformação em todas as etapas de produção até as peças finais sinterizadas (Ourique, 2012) (Ourique, et al., 2013).

Estudos utilizando o ácido esteárico como surfactante da zircônia com propósito de diminuir a interação entre as partículas da zircônia evidenciam o favorecimento de sua dispersão na matriz orgânica, sendo, por isso, incluído

diretamente aos solventes no processamento ou em pré-tratamento da zircônia (Auscher, et al., 2017) (Tseng, et al., 1999) (Liu, et al., 2011). Outros estudos apontam a utilização da parafina e a da cera de abelha para promover uma melhor da fluidez, apresentando bons resultados (Liu, et al., 2015). Em busca de uma melhor fluidez ao material, trabalhos comprovaram que a associação da parafina ao polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) resultou na redução da tensão superficial e no alongamento de ruptura com aumento do módulo de Young nos ensaios mecânicos (Krupa, et al., 2001).

Objetivando desenvolver uma melhor técnica para moldagem por injeção em cerâmica, o uso e a seleção de aditivos ligantes como os polímeros orgânicos vêm ganhando destaque. Seguindo essa premissa, avaliaram-se o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polipropileno (PP), o etilenoacetato de vinila (EVA) e o copolímero de estireno – etileno/butileno – estireno (SEBS) (Cano, et al., 2019) (WEN, et al., 2016). Verificou-se que o PEAD, enquanto ligante, associado a outro polímero na proporção (ou acima desta) de 70/30, é favorável a injeção (Delarosa, et al., 2020). Blendas de PEAD com PEBD e EVA também demonstraram propriedades ótimas para injeção, além dos maiores valores de resistência à flexão e à densidade relativa (Liu, et al., 2015) (WEN, et al., 2016). Para utilização em fabricação aditiva, a blenda que apresentou melhor formação de fio foi a do copolímero estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) associado à cera de parafina (Cano, et al., 2019).

Em associação às propriedades de injeção, tais componentes orgânicos precisam ser removidos por solventes e/ou por tratamento térmico, mantendo a integridade da peça injetada previamente a sinterização da cerâmica. Em se tratando da etapa de remoção do ligante da peça injetada para preparo para sinterização, o EVA, enquanto ligante, não foi indicado quando o solvente de separação utilizado foi o querosene, por causar defeitos à peça injetada (WEN, et al., 2016).

Em concordância com o trabalhos citados, solventes empregados são de grande importância para o sucesso final da cerâmica pela técnica de moldagem por injeção, pois envolvem diversas linhas de agregação de propriedades à blenda, a fim de favorecer o fluxo e a dispersão homogênea das partículas do pó cerâmico no

Vislumbrando a redução do custo de produção do pilar temporário através do reaproveitamento de recursos, levantou-se o emprego de materiais como a zircônia e o PEAD obtidos por reciclagem, que foram testados e apresentaram propriedades mecânicas semelhantes aos dos materiais virgens (Cordeiro, 2015) (Su, et al., 2020). Outros estudos que testaram o PEAD reciclado demonstraram modificações nas propriedades mecânicas, como uma pequena redução da viscosidade e um consequente aumento na fluidez, devido ao rompimento das cadeias; sendo assim, o PEAD reciclado apresentou-se mais vantajoso para moldagem por injeção quando comparado com o virgem (Candian, 2007) (Rocha, et al., 2021) (Júnior, et al., 2013).

Sendo a moldagem por injeção de pós cerâmicos a técnica de processamento que propicia versatilidade, produtividade e precisão em associação às propriedades inerentes aos materiais cerâmicos, a busca e a seleção dos solventes empregados se tornam fundamentais. Desta forma, este trabalho visa avaliar o ácido esteárico, a parafina e os polietilenos de alta e de baixa densidade como aglutinantes da zircônia em pó na técnica de moldagem de por injeção (PIM), selecionando o tipo de solvente que melhor preserve as propriedades da zircônia na peça injetada para esse tipo de processamento, caracterizando as propriedades micro e macroscópicas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a utilização de polietileno de alta e de baixa densidade, da parafina como componentes poliméricos e do ácido esteárico como surfactante para moldagem da zircônia pela técnica de moldagem de pós por injeção (PIM), selecionando o tipo de solvente que melhor preserve as propriedades da zircônia na peça injetada para esse tipo de processamento, caracterizando as propriedades micro e macroscópicas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o pré-tratamento da zircônia com ácido esteárico, a fim de melhorar a dispersão e promover a redução de aglomerados da cerâmica;

- Verificar se o tipo de rota de processamento com os solventes poliméricos, sendo único ou em duas etapas, influencia na dispersão da zircônia pré-tratada;
- Avaliar a compatibilidade das propriedades dos aglutinantes poliméricos e orgânicos de acordo com a sua utilização em moldagem por injeção cerâmica, como ponto de fusão inferior ao da zircônia, ampla distribuição e facilidade de aquisição, possibilidade de desinfecção e de esterilização;
- Selecionar aglutinante ou grupo de aglutinantes que permitam a dispersão homogênea da zircônia ao longo de toda a peça injetada, favorecendo sua estabilidade dimensional;
- Viabilizar o emprego do pó de zircônia reciclada proveniente da fresagem de blocos pré-sinterizados, reduzindo o custo da produção de pilares temporários cerâmicos personalizados em prótese sobre implante.

1.3 JUSTIFICATIVAS

A principal justificativa para utilização da técnica de injeção de cerâmicos é a natureza intrinsecamente difícil de manusear e moldar pós cerâmicos. Esses materiais possuem uma coesividade limitada entre suas partículas e apresentam baixa plasticidade, o que torna sua manipulação e conformação na forma desejada um desafio substancial. O processo de injeção supera essas limitações, permitindo a transformação eficaz do pó cerâmico em peças com geometrias complexas e precisas.

Outro ponto a ser destacado é a redução da necessidade de etapas posteriores de acabamento. A precisão alcançada pelo processo de injeção de pós cerâmicos, frequentemente, elimina ou minimiza a necessidade de retrabalho das peças, resultando em economias de tempo e de recursos consideráveis, além de minimizar a propagação de microtrincas. Em associação, destaca-se a viabilidade de emprego da zircônia em pó reciclada proveniente da fresagem de blocos cerâmicos pré-sinterizados na técnica investigada, vislumbrando redução de recursos para produção de peças protéticas de uso temporário com reaproveitando de materiais de alto custo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A tendência dos estudos em materiais cresce progressivamente na área dos biomateriais, que são definidos como de única substância ou um composto. Uma vez inseridos em sistemas biológicos, permitem o tratamento, a proliferação ou a substituição de tecidos, órgãos ou funções do corpo. Por conseguinte, os biomateriais devem proporcionar crescimento e proliferação celular, ter propriedades biodegradáveis e biocompatibilidade, permitir taxas de crescimento celular, bem como apresentar propriedades mecânicas compatíveis com as formas biológicas substituídas (Bernardo, et al., 2021). Desta forma, os biomateriais estéticos aliam estética a funcionalidade.

Nesse contexto, os materiais cerâmicos e os poliméricos vêm se destacando. Dentre os poliméricos, há o poli-éter-éter-cetona (PEEK), que apresenta baixa densidade e alta estabilidade, devido a suas propriedades de insolubilidade e de resistências química, mecânica e térmica elevadas. Dentre as suas vantagens em relação ao titânio, listou-se ser menos alergênico, radiolúcido e mais estético, pela cor bege acinzentada, além de versátil, pela alta usinabilidade, possuindo alto desempenho termoplástico, sendo, por isso, considerado um biomaterial esterilizável (Rahmitasari, et al., 2017) (Rocha, et al., 2016). Seu uso em Odontologia foi levantado por características como ausência de citotoxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade ou imunogenicidade, classificando-o como bioinerte. Avaliou-se a sua indicação PEEK para uso em implantes dentários, pilares sobre implantes dentários, próteses fixas e removíveis e ortodontia. Constatou-se a resistência à mastigação satisfatória para seu uso em pilares temporários de próteses sobre implantes odontológicos, verificando-se transmissão benéfica das cargas mastigatórias e sem tensões ao implante, favorecendo à remodelação óssea (Tekin, et al., 2018).

No campo dos biomateriais cerâmicos, a zircônia possui destaque na forma tetragonal policristalina estabilizada por ítria (ZTP-Y), por melhorar suas propriedades mecânicas, permitindo sua ampla utilização em Odontologia restauradora (Belo, et al., 2013). Sua aplicabilidade provém da semelhança da sua cor com a dos dentes naturais, essencial em áreas estéticas, além da transmissão de luz na interface entre o tecido gengival marginal ou peri-implantar e os componentes protéticos (Freitas, et

al., 2017). Por conseguinte, devido à sua excelente biocompatibilidade, à integração tecidual e à baixa afinidade à placa com a associação das propriedades mecânicas favoráveis, os estudos visam ampliar suas indicações, como biomaterial para implantes odontológicos e ortopédicos (HUREN, 2020).

Estudos comparam as vantagens da zircônia em relação ao titânio quanto à sua aplicabilidade em pilares de próteses sobre implantes, apresentando alta percentagem de sucesso a longo prazo, semelhante ao do metal. Assim, a zircônia revela-se como uma alternativa estética viável para as restaurações sobre implantes (Sadowsky, 2019).

Em adição, avaliou-se a biocompatibilidade através de testes *in vitro*, de toxicidade por cultivo celular e pelo método de extração, constatando-se ausência de citotoxicidade por cálculo da viabilidade celular e pelo maior crescimento celular consequente, em torno de 93,17%. Tais resultados potencializam a aplicabilidade da zircônia com biomaterial para implantes dentários e médicos (Sharanraj, et al., 2021).

Reforçando esse achado, outro levantamento de estudos *in vivo* e *in vitro* descreveu a zircônia como biocompatível, bioinerte, bioreativa e bioativa devido à baixa proliferação de placa bacteriana, à limitada formação de infiltrado inflamatório e à compatibilidade com os tecidos moles, reduzindo a promoção das doenças peri-implantares. Contudo, em comparação com o titânio, ainda apresenta limitações biomecânicas, devido à propagação de trincas resultantes da usinagem para sistemas de implante. Salientou-se que, nos sistemas de duas peças, seriam amplamente desejáveis pilares aparafusados em zircônia, pela associação da estética com novos *designs* de peças protéticas, aprimorando o resultado final no tratamento (CIONCA, et al., 2017).

Contraopondo-se, um estudo subsequente conclui que a zircônia estabilizada com ítria possui alta biocompatibilidade, baixa aderência superficial à placa bacteriana, bem como elevada resistência a flexão e tenacidade a fratura devido a um mecanismo de endurecimento por transformação. Tais achados habilitam-na para emprego em pilares e infraestruturas de coroas implanto-suportadas, em que falhas foram raras (Guess, et al., 2010).

Em mais uma revisão sistemática, verificou-se que as fraturas em pilares zircônicos foram referidas sem diferenças estatísticas entre os pilares pré-fabricados

ou personalizados, independentemente do tipo de conexão, externa ou interna. Em todos os trabalhos levantados, a estética foi atingida em padrões ditos satisfatórios ou excelentes em harmonia com os tecidos peri-implantares. Conclui-se que única limitação aos pilares zircônicos é mecânica, porém com prognóstico promissor (Naveau, et al., 2018).

2.1 APLICABILIDADE DA ZIRCÔNIA EM PILARES DE PRÓTESES SOBRE IMPLANTES E A BUSCA POR BIOMATERIAIS ESTÉTICOS PROMOVENDO EXCELÊNCIA NO TRATAMENTO REABILITADOR ODONTOLÓGICO

Nas reabilitações por próteses sobre implantes, os pilares intermediários são fixados a plataformas protéticas dos implantes dentários, por meio de parafusos de fixação. Sobre o pilar, se assentará a prótese dentária indicada, realizando, dessa forma, a ligação entre o implante e a prótese odontológica. Por intermediar a conexão entre implante osseointegrado com componente em que se incidem as forças mastigatórias, o problema mecânico mais comum nos pilares é o afrouxamento de parafusos ou fraturas, localizados, frequentemente, na junção entre implante e pilar intermediário. Tal falha pode ocasionar complicações biológicas, como inflamação dos tecidos ceratinizados ao redor do implante, com agravo progressivo, afetando até a osseointegração.

A escolha indiscriminada do pilar universal pelos profissionais nas reabilitações promove esses transtornos, como soltura ou afrouxamento de parafusos, dificuldade de assentamento passivo das estruturas e, em um segundo momento, perda óssea peri-implantar (Zavanelli, et al., 2015). Essa afirmação destaca a relevância da seleção do material e da técnica para confecção das peças temporárias, devido ao seu impacto no condicionamento e na manutenção da saúde dos tecidos peri-implantares, podendo viabilizar ou não a obtenção de um resultado do tratamento com excelência estética e funcional (Santos, 2020) (Passos, 2019) (Barros, 2021).

Propiciada pelo avanço e pela solidificação das técnicas e dos materiais empregados, a reabilitação dentária por prótese sobre implantes apresenta-se como alternativa consolidada. O esforço atual consiste em preservar, manter e dar

naturalidade aos tecidos peri-implantares, com prioridade à mucosa ceratinizada circundante (Passos, 2019). Desta forma, a utilização de pilares e de cicatrizadores personalizados promove e perpetua o perfil de emergência e a estética dos tecidos moles (Santos, 2020) (Bruno Góes da Costa Pinto, 2018). Além disso, a provisionalização imediata personalizada, convencional ou digital, permite o condicionamento dos tecidos peri-implantares no período pós-cirúrgico, levando ao êxito o padrão estético proposto. Proporcionada pela evolução dos métodos de escaneamento, de fresagem e de impressão, a via digital configura-se como uma opção de previsibilidade e de precisão dessa etapa crucial do tratamento reabilitador (Barros, 2021) (Araújo LB, 2017) (Dinato JC, 2019).

Para a fase de instalação dos componentes protéticos permanentes da prótese sobre implante, estão disponíveis os pilares em titânio, que possuem desvantagens, como transmissão de corrente galvânica sobre os implantes dentários, baixa resistência ao risco e sobreamento metálico nas restaurações, principalmente em dentes anteriores. Por outro lado, os pilares cerâmicos apresentam maior dureza superficial e cor compatível com a da coroa dentária e podem ter perfil de emergência individualizado. As cerâmicas apresentavam limitações mecânicas, como a baixa resistência à tração.

Desta forma, avaliou-se a resistência a fratura de dois tipos de pilares cerâmicos: óxido de alumínio (CerAdapt) e dióxido de zircônio (Wohlwend Innovative) – sobre implantes de titânio e suportando coroas cerâmicas IPS Empress. O grupo com pilares de óxido de alumínio foi mais homogêneo e apresentou fratura com carga média de 280,1N (variações de 133,6N a 449,2N); o grupo do dióxido de zircônio, por sua vez, mostrou-se mais heterogêneo, com valores de 619,5N a 1365,6N; contudo, o valor médio foi maior que o dobro da amostra de óxido de alumínio, sendo de 788.1N. Tais resultados eram esperados pelos autores devido à composição dos materiais testados (Yildirim, et al., 2003).

Todavia, possibilitada pela ascensão dos materiais cerâmicos e de seu processamento, relataram-se, em trabalhos seguintes, resultados de casos clínicos com excelência, nos quais se utilizaram pilares em zircônia, pré-fabricados ou injetados, sendo mais preciso o sistema assistido por computador (Filho, et al., 2016) (ID, et al., 2011) (DOMINGOS, 2018) (BUTIGNON, 2011).

Em associação, com a progressão dos estudos, em dois casos clínicos, empregou-se a zircônia tetragonal estabilizada com ítria em implantes moldados por injeção com pilares provisórios em PEEK por 3 meses, para reabilitação de dois pacientes distintos com perda de pré-molares superiores. Após esse período, os pilares permanentes pré-fabricados em zircônia foram instalados e receberam coroas em dissilicato de lítio confeccionadas pela técnica digital. Ambos os casos clínicos foram acompanhados por 12 meses após o término do tratamento. Evidenciou-se, assim, o êxito clínico e radiográfico dos implantes referente à estabilidade e à osteointegração completa do implante, com ausência de sinais de peri-implantite, com manutenção estável do nível ósseo marginal e com excelente estética dos tecidos moles. Durante o acompanhamento dos casos, não houve complicações biológicas ou mecânicas, sugerindo que o tratamento por implantes de zircônia de duas peças moldadas por injeção em associação a pilares de zircônia se apresenta como opção estável e promissora (Thomé, et al., 2021).

Em mais um trabalho, avaliaram-se duas técnicas de sinterização para zircônia, a fim de averiguar o impacto do processamento nas propriedades. Nele, a zircônia em pó estabilizada com ítria foi processada através da moldagem por injeção. Uma amostra foi sinterizada com um ciclo de 30 minutos a 1500°C; e uma segunda amostra, em dois ciclos. Iniciou-se com a temperatura de 1500°C por 5 minutos, baixou-se, rapidamente, a 1300°C e foi mantida por 10 horas. Com os resultados obtidos, demonstrou-se que a amostra com dois ciclos de queima obteve resistência a flexão quatro vezes maior do que a amostra de única queima (1078 MPa *versus* 295 Mpa, respectivamente), sugerida pelo aumento da densidade da microestrutura no grão fino, possibilitada pelo tratamento térmico. Apesar desse dado, no ensaio de difração de RX, as amostras não apresentaram diferenças em relação a compostos tetragonais e monoclinicos, indicando que o melhor resultado no teste de flexão se deve à alta densidade da amostra e ao menor tamanho do grão, sem relação com a fase tetragonal (Lee, 2004).

Em se tratando da fase de provisionalização, dispõem-se de pilares provisórios em titânio ou em PEEK, pré-fabricados ou personalizados, para conformação dos tecidos no período de osteointegração dos implantes dentários (Passoni BB, 2017). Visando essa aplicação, a alternativa estética em regiões anteriores recai sobre o PEEK, que, no estudo de três casos clínicos, apresentou excelente resultado estético

e estabilidade, somados ao conforto e à segurança para o paciente, além do baixo custo e da facilidade de ajuste no ambiente clínico (Tetelman, et al., 2008). Contudo, contrapondo ao seu emprego, destaca-se a sua baixa aderência ao polimetilmetacrilato (PMMA), principal material utilizado nas coroas provisórias, levando à busca de materiais alternativos a ele, como a resina fotopolimerizável (C.-H. Valencia-Llano, 2021).

Há, portanto, uma lacuna de material estético e funcional para emprego temporário em pilares de próteses sobre implantes. De maneira alternativa, outro estudo relatou um caso clínico em que um pilar zircônico pré-fabricado reanatomizado por enceramento com posterior injeção cerâmica prensada permitiu obtenção do perfil de emergência e com adaptação às margens do tecido ceratinizado peri-implantar associada à promoção e à manutenção das propriedades biológicas, estéticas e mecânicas, aliada à redução de custo de processamento (Barreiros, et al., 2011).

2.2 MATERIAIS RECICLÁVEIS PASSÍVEIS DE USO EM PILARES PROVISÓRIOS PELA TÉCNICA DA MOLDAGEM POR INJEÇÃO EM CERÂMICA

As cerâmicas policristalinas à base de zircônia podem ser classificadas em três tipos, de acordo com a sua microestrutura: a zircônia totalmente estabilizada (FSZ), que se encontra em sua forma cúbica; a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), constituída de partículas nanométricas nas formas monoclinica ou tetragonal, que são precipitadas na matriz de zircônia cúbica; e a zircônia tetragonal cristalina (TPZ), que é o tipo de cerâmica à base de zircônia mais utilizado para aplicação odontológica, constituída predominantemente pela fase tetragonal.

Embora a TPZ possa conter pequenas quantidades de fase cúbica secundária, geralmente é estabilizada com óxido de ítrio (3%-6% em peso), dando origem à Y-TZP (zircônia tetragonal estabilizada), reduzindo a geração de tensões de compressão e nucleação de microtrincas ao redor do defeito, impedindo, conseqüentemente, que a trinca se propague e leve à fratura do material. Esse mecanismo é o principal responsável por eleger a Y-TZP como cerâmica nas reabilitações odontológicas pelas excelentes propriedades mecânicas.

A evolução da tecnologia CAD-CAM permitiu o uso das cerâmicas de alta resistência a fratura e a opacidade, proveniente do seu alto conteúdo cristalino, em infraestruturas de próteses dentárias fixas. Nesse sistema, usina-se a infraestrutura a um tamanho aproximadamente 20% maior do que o tamanho final desejado, para compensar a contração de sinterização. Empregam-se blocos parcialmente sinterizados, que aumentam a eficiência do processo de usinagem, produzindo restaurações com melhor adaptação. Esse processo, no entanto, é demorado e envolve grande desgaste dos instrumentos, além de elevado custo operacional (Belo, et al., 2013).

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, com propriedades dependentes da quantidade de cada fase: amorfa e cristalina. Devido à composição parafínica, ao alto peso molecular, à presença de estrutura cristalina, além de sua insolubilidade a todos os solventes em temperaturas inferiores a 60 °C, diz-se que é inerte. Desta forma, tais polímeros são atóxicos, indicados para armazenamento de produtos alimentícios e farmacêuticos. Derivado da insolubilidade do PEAD, este possui alta aplicabilidade em diversos segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção. Pelo processo de injeção, permite a confecção de inúmeros utensílios domiciliares e da construção civil. Além disso, o polietileno de baixa densidade (PEBD) possui cadeias ramificadas distintas, além da matriz cristalina. Essas ramificações determinam a presença de cristalitos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina. Essa composição determina uma combinação única de propriedades: resistência, alta capacidade de absorção de impacto, flexibilidade, facilidade de processamento, estabilidade e notáveis características elétricas (Coutinho, et al., 2003).

Considerando os materiais expostos e a crescente preocupação com acúmulo de resíduos sólidos, sendo a reciclagem o caminho para equilibrar a produção, o consumo e o descarte, a busca por materiais passíveis de reutilização sem risco de uso ou perda das propriedades inerentes ao material virgem torna-se uma necessidade (Madhu, et al., 2022). Tais materiais devem apresentar propriedades mecânicas e estéticas, disponibilidade de aquisição, usinabilidade, biocompatibilidade, além de serem passíveis de esterilização e terem custo adequado

ao uso temporário e possibilidade de aplicação em sistemas digitais de produção (Madhu, et al., 2022).

Seguindo essa linha, avaliou-se a zircônia em pó reciclada obtida a partir do pó da fresagem de blocos cerâmicos, sinterizada, permitindo a obtenção de corpos de prova. Esses foram caracterizados nos ensaios de termogravimetria, análise térmica diferencial, difração de raio-x, eletroscopia de energia dispersiva de raio-x (composição química por fluorescência de raio x), determinação de distribuição do tamanho da partícula, porosidade e densidades aparentes, microscopia eletrônica de varredura, microdureza Vickers e, finalmente, resistência a flexão em três pontos. Neles, a zircônia em pó reciclada apresentou resultados semelhantes aos dos corpos de prova provenientes dos blocos de zircônia para fresagem sinterizados (Cordeiro, 2015). Corroborando o estudo anterior, a zircônia em pó virgem e a reciclada foram testadas após processamento por impressão e sinterização, de forma que, exceto pela resistência a flexão, em todos os ensaios propostos DRX, microdureza Vickers e MEV, os valores encontrados foram compatíveis, habilitando seu uso em dentes anteriores (Su, et al., 2020).

Além disso, caracterizou-se o PEAD comercializado proveniente de reciclagem e verificou-se que estava livre de contaminação. Ademais, suas propriedades mecânicas, avaliadas nos ensaios de tração, de compressão, de flexão e de impacto Izod, foram semelhantes aos PEAD virgem (Candian, 2007). Em outro estudo, avaliaram-se e compararam-se as propriedades do PEAD virgem e pós-consumo. Tais materiais foram extrudados e ensaiados quantificando densidade, dureza Shore D, fluidez, eletroscopia no infravermelho de Fourier E DRX. O reciclado revelou-se 6% mais macio no ensaio de dureza e ligeiramente menos denso também. A fluidez teve redução significativa na amostra pós-consumo, pela redução da viscosidade, justificada pela quebra das cadeias, melhorando o escoamento. Na difratometria, os resultados foram semelhantes, com a presença de um pico a mais na amostra reciclada. Desta forma, relatou-se que as forças moleculares diminuíram após processamento, reduzindo densidade e dureza (Júnior, et al., 2013).

De maneira aditiva, blendas com 10%, 20%, 30% e 40% de copolímero de estireno-butadieno-estireno (SEBS) e PEAD virgem ou PEAD reciclado, bem como amostras dos três polímeros puros, foram caracterizados. Realizaram-se os ensaios de dureza Shore D, densidade, MFI (fluidez) e MEV, sendo a dureza e a densidade

semelhantes nas amostras. Mesmo naquelas com maiores quantidades de SBS, houve redução da fluidez e aumento da viscosidade, com maiores proporções de SBS em blendas com PEAD virgem. Observou-se o oposto no reciclado, pela presença de plastificantes. No reciclado, houve melhor dispersão do elastômero na avaliação por microscopia (Rocha, et al., 2021).

2.3 MOLDAGEM POR INJEÇÃO EM ZIRCÔNIA

A moldagem por injeção é a técnica de eleição na obtenção de peças cerâmicas com geometria complexa e envolve a mistura de pós inorgânicos com ligantes orgânicos e agentes de superfície. As diferenças surgem no equipamento utilizado (alta ou baixa pressão), na preparação, no tipo de mistura proposta com os ligantes e pós cerâmicos, alterando o grau e a morfologia das interações físico-químicas dos componentes da mistura e afetando a reologia desta, o seu comportamento de massa e o empacotamento das partículas resultantes, a formação de aglomerados, a trabalhabilidade e a extração dos ligantes, além da precisão dimensional que impacta em defeitos na peça sinterizada final (Ourique, 2012) (Ourique, et al., 2013).

No processo de moldagem por injeção de zircônia, diversos materiais são incorporados com solventes, ligantes, surfactantes, a fim de proporcionar molhabilidade às partículas do pó, propiciando tanto o fluxo de injeção, como a dispersão homogênea da cerâmica dentro da peça (Auscher, et al., 2017). Nesse processo, relatou-se o PEAD como solvente de alta afinidade à zircônia. Conseqüentemente, vem sendo avaliado como solvente nos processos de moldagem por injeção e fabricação aditiva (WEN, et al., 2016).

2.4 SOLVENTES E AGLUTINANTES NA MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE CERÂMICAS

Na busca por uma blenda de solventes orgânicos para injeção, o pré-tratamento do pó da zircônia proporcionou melhor dispersão das partículas cerâmicas

na matriz orgânica. Relatou-se que o pré-tratamento da zircônia com 3% em massa de ácido esteárico favoreceu a dispersão das partículas, reduzindo a formação de aglomerados (Delaroa, et al., 2020). Obteve-se tal resultado apenas com uma camada de ácido esteárico, sem gerar superaquecimento, aumentando, inclusive, o hidrofobicidade do pó, aprimorando a capacidade de processamento da zircônia (He, et al., 2017).

De maneira aditiva, foi avaliado o efeito do pré-tratamento da zircônia em moinho de bolas com o ácido esteárico. Observou-se uma melhora significativa na dispersão das partículas, menor formação de aglomerados, associada à modificação da superfície do pó, com redução da sua viscosidade de cisalhamento (Ani, et al., 2013) (Ani, et al., 2013). Em outro trabalho que corrobora esse achado, examinou-se o efeito do ácido esteárico no pré-tratamento do pó de zircônia e as alterações no seu comportamento. A adição até 3% em massa ocasionou dispersão das partículas, reduzindo os aglomerados, com diminuição significativa do poro e da viscosidade. Relatou-se, ainda, que uma taxa superior a 5% em massa promove a propagação de rachaduras (Tseng, et al., 1999).

Colaborando com o trabalho anterior, a zircônia teve a superfície tratada por ácido esteárico em moinho de bolas previamente ao processamento com os demais veículos. As amostras foram compostas de zircônia, ácido esteárico, polimetilmetacrilato, copolímero de acetato etileno vinila, parafina, dois tipos de polietilenoglicol e fenotiazina. Foram utilizados dois meios de remoção dos ligantes residuais: lixiviação e pirólise térmica, para, posteriormente, serem avaliados por MEV, espectrômetro infravermelho e sua reologia. Conclui-se que o pré-tratamento da zircônia no moinho de bolas aumentou a dispersão, evitando a formação de aglomerados. Além disso, permitiu a alteração da superfície do pó convertendo para hidrofobicidade, reduzindo a viscosidade de cisalhamento e favorecendo o material para o processamento a base d'água por fabricação aditiva (Liu, et al., 2011).

Paralelamente, a fim de avaliar as modificações nas propriedades reológicas pela adição de ácido esteárico em materiais à base de zircônia, processou-se o ácido com PEBD em três tipos de zircônias estabilizadas com ítria 3% em pó com D50 e áreas de superfície específica de: 0.2 μm e 14.3 m^2/g , 0.3 μm e 6.0 m^2/g , e 60 μm e 9.6 m^2/g . Os pós foram homogeneizados à matriz fundida por 180°C por 10 minutos e, em

seguida, prensados. As avaliações consistiram em reologia dinâmica, caracterização por infravermelho, medição do ângulo de contato, absorção isotérmica e MEV. Concluiu-se que o AE foi capaz de melhorar as propriedades de processamento da zircônia com apenas uma camada e sem superaquecimento, inclusive tornando o pó hidrofóbico. A concentração mínima e ótima de AE encontradas foram de 2,2% em peso (Auscher, et al., 2017).

Dentre os solventes propostos para viabilizar a aplicabilidade da zircônia, propuseram-se compósitos obtidos de materiais estéticos para produção de componentes da área médica. Nesse sentido, destaca-se o estudo em que PEAD, alumina e zircônia (ATZ) foram dispostos em proporções de PEAD/ATZ: 100/0, 99/1, 98/2, 97/3, 95/5, 93/7, 88/12. A extrusão simples permitiu a dispersão da carga na matriz. Os agregados e vazios foram diretamente proporcionais ao aumento da carga; e a rigidez do polímero e a dureza, inversamente proporcionais. Ocorreu aumento no alongamento de ruptura na presença de 1 a 3% de carga, além de a carga elevar a resistência ao desgaste. Assim, configura-se como um compósito passível de uso em próteses ortopédicas de carga mediana (Maro, et al., 2021).

Em outro trabalho, avaliaram-se as propriedades físicas da blenda de PEBDL e parafina dura oxidada em diversas proporções, a saber: 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 60/40, 50/50, através dos ensaios de tração, fluxo e tensão superficial, sendo anteriormente caracterizadas pelo TGA e DSC. No DSC, o teor de cera nas amostras não alterou as temperaturas de início, de pico e de fusão. Já no TGA, o teor de cera influenciou diretamente na diminuição da estabilidade térmica. Nos demais ensaios, verificou-se que o aumento da parafina eleva o módulo de Young e diminui a tensão e o alongamento de ruptura, não influenciando no ponto de escoamento (Krupa, et al., 2001).

De maneira complementar, investigou-se a quantidade ideal de carga dos pós cerâmicos alumina e zircônia para moldagem por injeção em compósitos. Utilizando a proporção de 80/20 de Al/Zr e em concentrações em volume de 53, 55 e 57%, posteriormente agregando PEAD 50%, 46% parafina e 4% ácido esteárico, as amostras tiveram as propriedades reológicas avaliadas pelo teste padrão para método de absorção de óleo. Também se examinaram a viscosidade e a taxa de cisalhamento em diferentes temperaturas e cargas. De acordo com os resultados, todas as

amostras foram compatíveis com processo de injeção; contudo, a amostra com 57% de carga cerâmica foi a que apresentou resultado mais favorável (Ani, et al., 2013).

Em adição, levantaram-se os efeitos da temperatura e da pressão para injeção de compósitos. Os materiais cerâmicos empregados foram a alumina e a zircônia, ambas em pó, na proporção de 80/20. Essas foram pré-misturadas e adicionadas nos aglutinantes na proporção de 57% em volume nas medidas de 50% PEAD, 46% PF e 4% AE em peso. Para o procedimento de injeção, as amostras foram submetidas a temperaturas que variaram entre 150°C a 170°C e à pressão de 90 a 120 Mpa, com velocidade de 20mm/s, resfriadas por 10 segundos e moldadas a 50°C, com mínimo de 5 amostras por tipo de processamento. Concluiu-se, a partir das densidades verificadas, que o aumento da temperatura e da pressão eleva a densidade, mas favorece rachaduras e a separação do ligante. Desta forma, a densidade ideal obtida ao se utilizar 160°C e 110Mpa de temperatura e pressão, respectivamente (Ani, et al., 2013).

Em um outro estudo conduzido com as proporções supracitadas, avaliaram-se a remoção dos aglutinantes em dois estágios e sua relação com a manutenção das propriedades e da estrutura do material cerâmico. Primeiramente, as amostras foram submersas em heptano com variações de temperatura de 50°C a 70°C por 2 horas; em seguida, secas, pesadas e injetadas, para eliminar os aglutinantes de acordo com os valores obtidos no TGA prévio. Desta forma, observou-se que a união da imersão a 60°C por 16 horas seguida de tratamento térmico guiado por TGA leva à remoção de 96.8% dos aglutinantes, permitindo uma peça injetada perfeita (Ani, et al., 2014).

Avaliou-se a moldabilidade da zircônia em pó para injeção através de quatro grupos de aglutinantes: (A) 50%PEAD + 40%PF + 10%AE, (B) 50%PEAD + 40%CA + 10%AE, (C) 50%EVA + 35%PF+ 15%AE e (D) 20%PEAD + 45%EVA + 25%CA + 10%AE. CA era cera de abelha; e EVA, polivinilacetato. Verificou-se que a injeção foi incapaz copiar regiões menores que 500µm e que a cera de abelha se apresentou mais estável e fluida do que a parafina nessa blenda. A amostra com melhores características reológicas para microinjeção foi a D, composta por PEAD+EVA+CA+AE, na qual se observou a combinação benéfica entre PEAD e EVA (Liu, et al., 2015).

Em outro estudo, testaram-se sete diferentes composições de ligantes à base de parafina, a fim de caracterizar o comportamento da zircônia para injeção. Os aglutinantes possuíam um ou dois polímeros, parafina, ácido esteárico e dibutilftalato, como plastificante. Iniciou-se o processamento aquecendo os polímeros de 140°C a 170°C; foi acrescida a zircônia na medida de 54.6% em peso; em sequência, a parafina, o ácido esteárico e, finalmente, o dibutilftalato em extrusora dupla rosca, por um tempo total de 40 minutos. Em um segundo momento, os componentes orgânicos foram removidos por solventes e por tratamento térmico.

As amostras foram caracterizadas por TGA, sinterizadas e aferidas a densidade e a flexão. Desta maneira, pôde-se apurar que EVA apresentou defeitos associados a separação do solvente (querosene), não sendo indicado. Por outro lado, a amostra que continha PEAD e PEBD apresentou propriedades ótimas para injeção, além dos maiores valores de resistência a flexão e densidade relativa (WEN, et al., 2016).

Nessa direção, com a finalidade de investigar a homogeneidade da zircônia e a porção da peça com maior homogeneidade obtida por injeção, dispôs-se a zircônia D50, 90nm com 6.7m²/g dissolvida em água em um teor de 67% em peso e, posteriormente, os dispersantes adicionados em peso de 1,2% ácido propileno poliacrílico (PAA) e 0,8% de álcool polivinílico, a fim de melhorar a dispersão.

Em seguida, foram secos a temperaturas de 260°C a 120°C. Como a redução do tamanho das partículas prejudica a dispersão da zircônia nos solventes, esta foi agregada no volume de 45% aos solventes parafina, PEAD, PP e ácido esteárico no misturador por 135°C, por duas horas. Foram produzidas amostras a partir de injeção a 155°C de temperatura e 100Mpa de pressão (constante durante todo o processo), de 5 a 10s de tempo de injeção e com medidas de 50x10x6mm. Essas tiveram os solventes removidos por tratamento químico e térmico, com posterior ciclo de sinterização.

Em sequência, foram caracterizados por ensaios densidade e microdureza Vickers avaliados em 10 pontos, um a cada 3mm do longo eixo da barra, e a flexão em 4 barras de 19x4x4,2mm provenientes da secção longitudinal das barras injetadas. Após mensuração dos resultados, pôde-se concluir que houve diferença considerável entre os valores obtidos nas secções próximas, médias e distantes da peça em relação ao orifício de saída da injeção. Nas porções mais próximas da saída da

injeção, a peça apresentou densidade 6 vezes maior, sendo que os valores de dureza e de flexão foram duas vezes maiores, justificados pela queda de pressão e temperatura no período final de impressão da peça (He, et al., 2017).

A fim de averiguar a influência da composição dos ligantes poliméricos em compósitos de zircônia para injeção, examinaram-se, primariamente, diferentes proporções entre os solventes, seguida da análise da incorporação da zircônia em percentagens de 0 a 50 por volume.

Assim, obtiveram-se cinco diferentes razões entre PEAD e PP, que variaram de 0/100, 70/30, 50/50, 30/70 a 100/0, cada uma com 56% em peso de parafina. Essas foram processadas a 180°C por 15 minutos, injetadas a 170°C, levadas para remoção da cera em imersão em álcool 70°C por 24h e, finalmente, secas em temperatura ambiente. Ao se caracterizarem os polímeros puros, verificou-se que o PEAD se apresenta miscível, quando fundido à cera, além de distribuição homogênea, porosidade de distribuição e tamanho uniforme com 200nm; contudo, há separação de fases na cristalização.

Por sua vez, o PP tem baixas viscosidade e miscibilidade com a cera quando fundidos (o que piora na cristalização), predispondo a fissuras, poros concentrados em 40 e 1500nm, sugerindo melhor eliminação da cera e manutenção dos poros. Nas amostras compostas por blendas, as amostras com 50/50 e 30/70 de PEAD/PP apresentaram poros centrados em 40 e 350nm, respectivamente, ambos com cera dispersa.

A melhor distribuição de poros foi obtida na proporção 70/30 de PEAD/PP, em que esses foram homogêneos, associados ao PEAD pela afinidade já relatada, não promovendo fissuras. Uma vez selecionada a melhor composição de solventes poliméricos, a zircônia foi agregada em proporções que variaram de 10 a 50% em peso (em pó estabilizada com γ tria, D50 de 0.3 μ m e área de superfície de 7 m²/g com 0,55% de ácido esteárico).

Observaram-se a formação de aglomerados dispersos na matriz das amostras com baixos teores de zircônia, a diminuição do tamanho do poro com aumento das concentrações e a homogeneidade em concentrações acima de 40%. Com aumento dos sólidos, ocorre preenchimento dos poros a aprisionamento da matriz, conseguida pelas propriedades de miscibilidade do PEAD, que, quando presente em 70% em

peso, permite maior densidade final da zircônia. Sugerem-se, desta forma, mais investigações com a utilização de PEAD em maior concentração associado a outros polímeros (Delarosa, et al., 2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho, utilizou-se:

- Zircônia estabilizada com ítria de grão D50 60 μ m, densidade de 1.3g/cc, área de superfície específica de 6-8m²/g (GY3Z-R60 3 mol% Y-TZP granules Dental applications Saint-Gobain ZirPro);
- Polietileno de alta densidade (SHC7260LS-L, Braskem);
- Polietileno de baixa densidade (SBC818, Braskem);
- Ácido esteárico vegetal com ponto de fusão de 60°C;
- Cera de parafina com ponto de fusão e fulgor de, respectivamente, 60,3°C e 244°C, penetração 100g/5s a 25°C em partículas de 0.1mm.

3.2 MÉTODOS

A fim de avaliar a influência do processamento, este estudo empregou duas rotas de processamento da zircônia com os aglutinantes.

Em uma primeira técnica, a zircônia pré-tratada foi agregada diretamente aos dois grupos de diferentes composições de aglutinantes e parafina, com o propósito de obter duas diferentes amostras para injeção.

Em uma segunda técnica de processamento, inicialmente, incorporou-se a parafina à zircônia e aos dois grupos de aglutinantes; em sequência, a parafina foi removida, gerando as pré-amostras, que, posteriormente, foram mensuradas e incorporadas, resultando em dois grupos de aglutinantes distintos com a zircônia, ambos livres de parafina. De acordo com o tamanho da partícula da zircônia empregada de 60 μ m, optou-se pelo uso de 40% de zircônia em massa como carga, devido ao relato de que menores partículas pioram as características de injeção (He, et al., 2017).

3.2.1 Pré-tratamento da zircônia

A zircônia foi seca em estufa de secagem (Quimis Modelo Q31714-33, número de série 11080907), a 110°C por 1h (Ani, et al., 2013), como apresentado nas figuras 1 e 2. Em todos os procedimentos para mensuração dos materiais, utilizou-se a balança de precisão (modelo: AY220, Número de série: D305600878, Ano 2010 Marte Balanças e Aparelhos de Precisão LTDA), como apresentado na figura 3.

Após resfriamento, a zircônia recebeu ácido esteárico 4% em massa e foi levada ao moinho de bolas (Pulverisette5, da Marca Alemmar S.A), por 15 minutos a 50rpm, a fim de promover ligação química com sua superfície, reduzindo a interação entre suas partículas e melhorando o estado de dispersão (Liu, et al., 2011) (Ani, et al., 2013) (Auscher, et al., 2017) (Delaroa, et al., 2020), como apresentado nas figuras 4 e 5.

Figura 1. Estufa.



Fonte: Autora (2024).

Figura 2. Zircônia para secagem.



Fonte: Autora (2024).

Figura 3. Balança de precisão.



Fonte: Autora (2024).

Figura 4. Moinho de bolas.



Fonte: Autora (2024).

Figura 5. Zircônia e ácido esteárico no moinho de bolas.



Fonte: Autora (2024).

3.2.2 Preparo da zircônia e aglutinantes por agregação direta

No preparo da rota de único processamento, incorporou-se, diretamente, a zircônia pré-tratada com cada grupo de solvente (ou solventes) e a parafina no homogeneizador (MH-100-220V, número de série 5711 com frequência de 60Hz da MH Equipamentos) por 7 minutos. Os componentes, suas proporções e a composição da amostra final estão listados no quadro 1.

Quadro 1. Proporções em massa das amostras de processamento único.

	SÓLIDOS (40% da amostra em massa)	AGLUTINANTES (60% da amostra em massa)
A1	Zr96% AE4%	PEAD 44% PF56%
A2	Zr96% AE 4%	PEAD33% PEBD 11 % (proporção de 75/25) PF56%.

Fonte: Autora (2024)

3.2.3 Preparo prévio da zircônia pré-tratada com parafina para técnica de duplo processamento

Iniciou-se a rota de duplo processamento acrescentando-se 56% em massa de parafina a zircônia pré-tratada através do homogeneizador (MH-100-220V, número de série 5711 com frequência de 60Hz da MH Equipamentos) por 7 minutos. Em todos os procedimentos para mensuração dos materiais, utilizou-se a balança de precisão (modelo: AY220, Número de série: D305600878, Ano 2010 Marte Balanças e Aparelhos de Precisão LTDA). As proporções da pré-amostra estão listadas no quadro 2.

Quadro 2. Nomenclatura e composição das pré-amostras anteriormente à eliminação da parafina.

B1	Zr40% AE4% PF56%
B2	PEAD 44% PF56%
B3	PEAD33% PEBD 11% (proporção de 75/25) PF56%.

Fonte: Autora (2024)

3.2.4 Preparação dos aglutinantes

Para obtenção da pré-amostra de aglutinantes, repetiram-se as composições e proporções de solventes aplicados na rota de único processamento, incluindo-se parafina. Obtiveram-se as pré-amostras a partir da mensuração na balança de precisão (modelo: AY220, número de série: D305600878, Ano 2010 Marte Balanças

e Aparelhos de Precisão LTDA) e do processamento no misturador homogeneizador (MH-100-220V, número de série 5711 com frequência de 60Hz da MH Equipamentos) por 7 minutos. As proporções das pré-amostras estão listadas no quadro 2.

3.2.5 Remoção prévia da parafina da zircônia e dos grupos de aglutinantes

Através da imersão em álcool isopropílico a 70° por 24h, removeu-se a parafina das pré-amostras B1, B2 e B3, que, em seguida, foram drenadas e secas em temperatura ambiente. As pré-amostras estão apresentadas nas figuras 6, 7 e 8.

Figura 6. Pré-amostra B1.



Fonte: Autora (2024).

Figura 7. Pré-amostra B2.



Fonte: Autora (2024).

Figura 8. Pré-amostra B3.



Fonte: Autora (2024).

3.2.6 Incorporação das pré-amostras e obtenção das amostras de duplo processamento

Finalizou-se o processo mensurando-se em massa e agregando as pré-amostras de zircônia e cada um dos dois grupos de aglutinantes com uso do homogeneizador (MH-100-220V, número de série 5711 com frequência de 60Hz da MH Equipamentos) por 7 minutos, gerando as amostras finais. Os componentes e as proporções das amostras finais da dupla rota de processamento estão listados no quadro 3.

Quadro 3. Composição das amostras após eliminação da parafina.

C1 (B1+B2)	Zr 40%	PEAD 60%
C2 (B1+B3)	Zr 40%	PEAD 48% E PEBD 12%

Fonte: Autora (2024)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 TGA

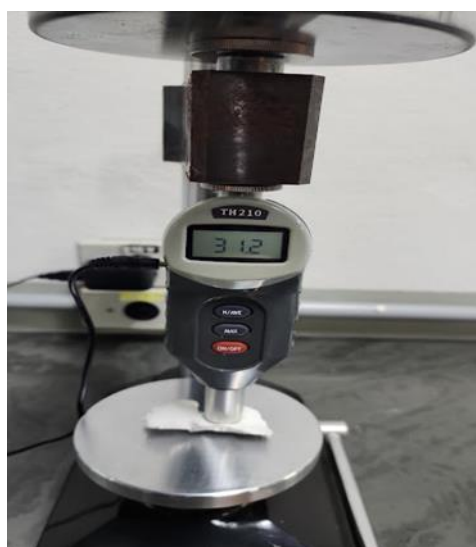
Os ensaios de termogravimetria (TGA) das amostras foram realizados em um equipamento STA 6000 (Análise Térmica Simultânea) da PerkinElmer Ltda, disponível em Laboratório de Caracterização dos Materiais do UniFOA. As curvas foram obtidas através de rampas de aquecimento na faixa de 30°C e 700°C, taxa de 20 °C.min⁻¹, com o fluxo de nitrogênio de 20mL.min⁻¹ e massa de aproximadamente 10mg, depositada em cápsulas de alumina. Essa análise teve o objetivo verificar a temperatura de degradação dos aglutinantes, bem como os teores dos materiais usados na composição.

3.3.2 Dureza Shore D

Utilizou-se o Durômetro Shore D (Digimess TH210, capacidade de 0 a 100 Shore D, resolução 0,1 Shore D, exatidão ± 1 Shore D), como ilustrado na figura 9.

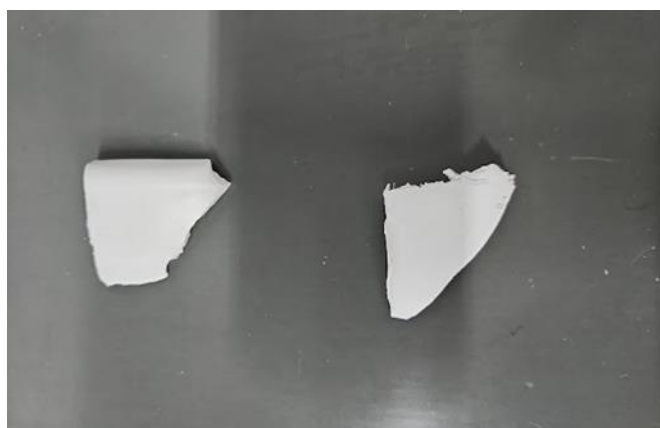
Realizaram-se cinco aferições em cada amostra, como representado na figura 10, a partir das quais se obteve a média aritmética para cada amostra, de acordo com a ASTM D2240 (2017).

Figura 9. Durômetro Shore D.



Fonte: Autora (2024).

Figura 10. Amostras A1 e A2.



Fonte: Autora (2024).

3.3.3 Difração de Raio-X

Aplicou-se o Difratorômetro de Raio-X DRX (Shimadzu modelo XRD-6100/700 versão 7.00: main, voltagem 20KV, amperagem 2.0 mA, tempo de aquecimento 5 minutos), como apresentado na figura 11. As condições do ensaio

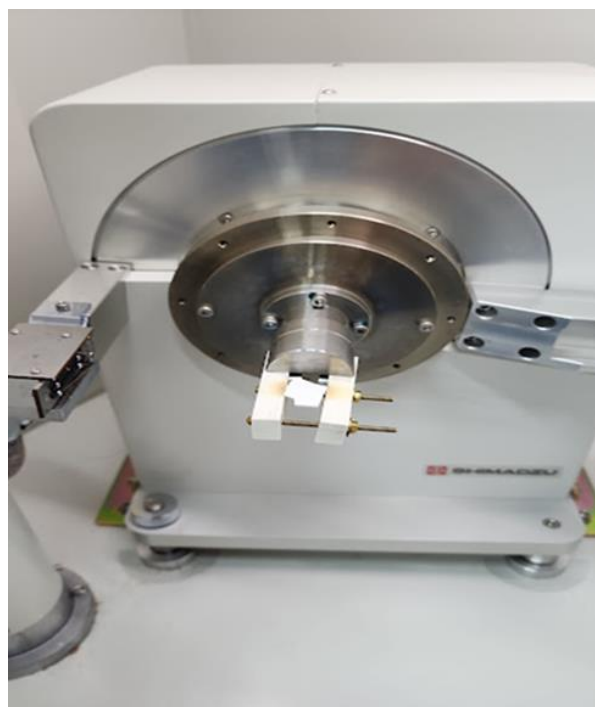
foram voltagem do tubo de RX com leitor de cobre: 40.0KV, amperagem (corrente elétrica): 30.0miliampere, *scan range* (faixa de varredura): 10.000 a 80.000 graus, *scan speed* (velocidade de digitalização): 2.000deg/min, passo: 0.02, com 40 minutos para cada amostra, temperatura de Chiller: 18-19°C. Através dos dados do ensaio, obtiveram-se o padrão difratométrico e o gráfico das amostras, como representado na figura 12. Em sequência, verificou-se a porcentagem de cristalinidade das amostras através de software Match!2.

Figura 11. Difratorômetro de raio-X



Fonte: Autora (2024)

Figura 12. Amostra no difratorômetro de raio-X.



Fonte: Autora (2024).

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para verificar a dispersão da zircônia nos solventes e a formação de poros, empregou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (TM3000, software tabletop Microscope Hitachi High-Technologies Corporation Ano 2010, 2011, versão 02-03), como ilustrado nas figuras 13 e 14. As condições do ensaio utilizadas foram voltagem do filamento variando de 5KV à 15KV, a 90°C.

Figura 13. Microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Autora (2024).

Figura 14. Amostra para microscopia.



Fonte: Autora (2024).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TGA

No quadro 4, pode-se observar que as amostras A1 e A2 apresentam inicial eliminação da parafina nas temperaturas de 165,0°C e 191,9°C, respectivamente. Os percentuais de perda demonstram ser equivalentes aos mensurados para esse aglutinante na composição das amostras, como demonstrado nos quadros 4 e 5, sendo de 34,02% para A1 e 35,60 em A2, bem como ao serem atingidas temperaturas próximas as da temperatura de fulgor desta. Seguindo-se o ensaio, às temperaturas de 433,8°C para A1 e 423,6°C para A2, de acordo com o quadro 4, ocorrem as segundas perdas que se mostram semelhantes. A estas temperaturas, há degradação dos aglutinantes, com valores de perda 41,05 e 40,19 e resíduos convergentes 24,93 e 24,21, respectivamente para A1 e A2, ressaltando similaridade nas proporções desses dispersantes nas duas amostras, como indicado nos quadros 4 e 5.

Na amostra B1, como demonstrado no quadro 5, a degradação ocorreu em um único evento a temperatura de 158,6°C, podendo-se associar isso à perda da parafina 45,23% e, assim, mostrando-se que o resíduo total seja composto exclusivamente pela zircônia, 54,77%. Já para a amostra B2, à temperatura de 223,6°C, ocorreu degradação total da amostra, indicando-se equivalência para degradação da parafina e de PEAD, como ilustrado nos quadros 4 e 5. Em B3, a 201,7°C, houve degradação inicial da parafina; e a 434,0°C, ocorreu a perda total da amostra composta pelos PEAD e PEBD. Nas amostras sem a presença da zircônia, B2 e B3, não há a deposição de resíduo, demonstrando que, à temperatura 223,6°C, quando os solventes são a parafina e o PEAD, e à temperatura de 434,0°C, quando se emprega parafina, PEAD e PEBD, ocorre a eliminação total dos solventes das amostras.

Pôde-se verificar, no ensaio TGA, que, para as amostras C1 e C2 que não continham a parafina, como ilustrado no quadro 4, as temperaturas iniciais de degradação são superiores às das demais amostras. As temperaturas iniciais foram semelhantes, 221,4°C para C1 e 221,9°C para C2, com porcentagens de perda similares, 49,96% para C1 e 43,99% em C2. Contudo, apesar das temperaturas do segundo evento serem aproximadas, 434,3°C em C1 e 440,2°C em C2, demonstraram-

se valores de perda e resíduo divergentes nas amostras, pois C1 degradou 19,88% e depositou 30,16%, e C2 perdeu 34,81%, restando 21,20% em resíduo.

Quadro 4. Resultado do TGA das amostras e pré-amostras.

Amostra	Número de eventos	Ti (primeiro evento) (°C)	Ti (segundo evento) (°C)	1º. Perda (%)	2º. Perda (%)	Resíduo (%)
A1	2	165,0	433,8	34,02	41,05	24,93
A2	2	191,9	423,6	35,60	40,19	24,21
B1	1	158,6	---	45,23	---	54,77
B2	1	223,6	---	100,0	---	0,0
B3	2	201,7	434,0	50,51	49,49	0,0
C1	2	221,4	434,3	49,96	19,88	30,16
C2	2	221,9	440,2	43,99	34,81	21,20

Fonte: Autora (2024).

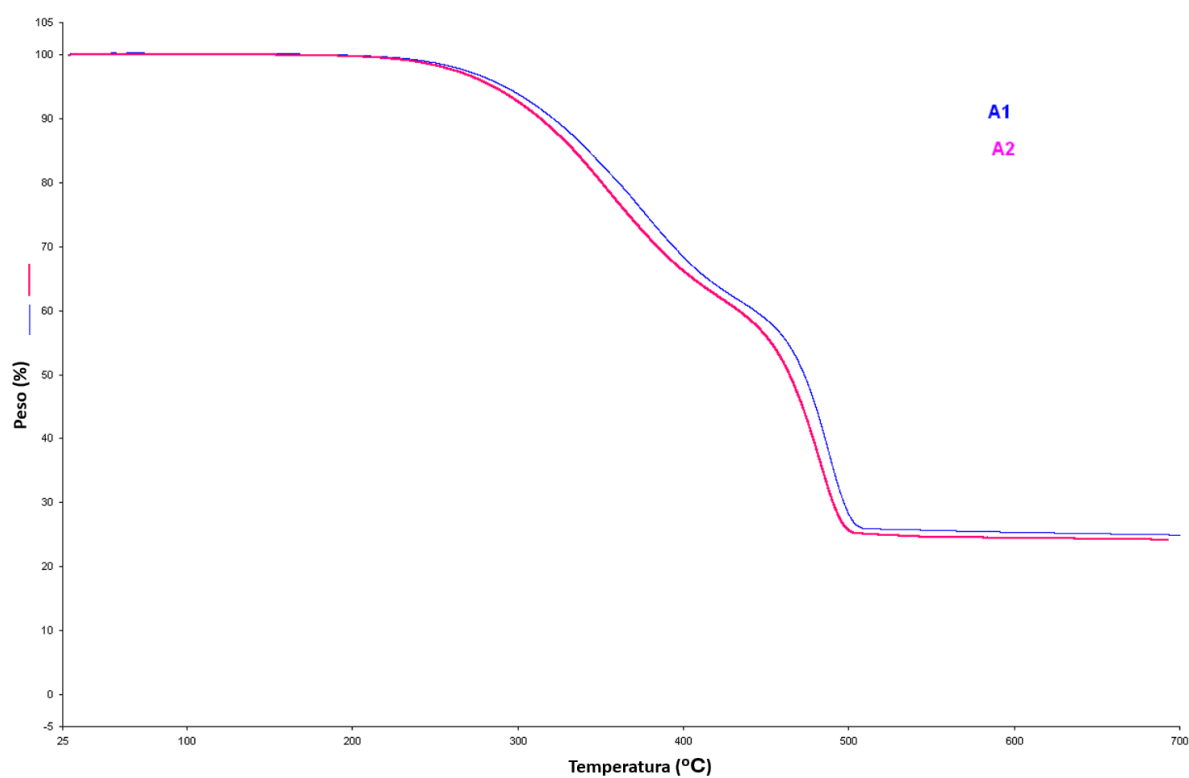
Quadro 5. Proporções esperadas nas amostras finais

A1	ZR 38,4%, AE 1,6%, PEAD 26,4%, PF 33,6%
A2	ZR 38,4%, AE 1,6%, PEAD 19,8%, PEBD 6,6%, PF 33,6%
B1	ZR40%, AE4%, PF56%
B2	PEAD 44%, PF56%
B3	PEAD33%, PEBD 11%, PF56%
C1	ZR 38,4%, AE 1,6%, PEAD 60%
C2	ZR 38,4%, AE 1,6%, PEAD 48%, PEBD 12%

Fonte: Autora (2024).

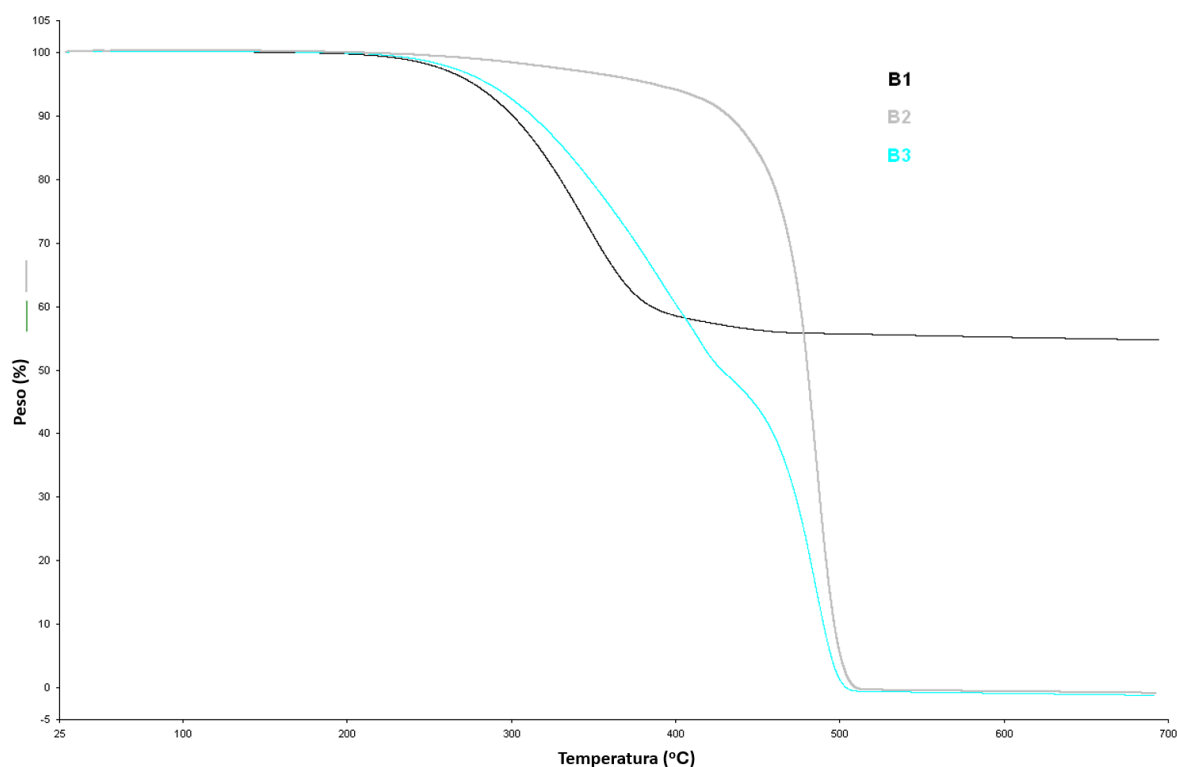
Nos gráficos comparativos explicitados nas figuras 15 e 17, visualiza-se a degradação dos solventes empregados com e sem a presença de parafina. Os resultados apresentados demonstram padrões semelhantes para amostras que compartilham a mesma rota de processamento. Nota-se maior similaridade de resultado entre amostras que contêm a parafina, A1 e A2, devido a confluente degradação dos solventes PEAD e PEBD nas amostras, como ilustrado na figura 15.

Figura 15. Gráfico comparativo TGA de A1 e A2.



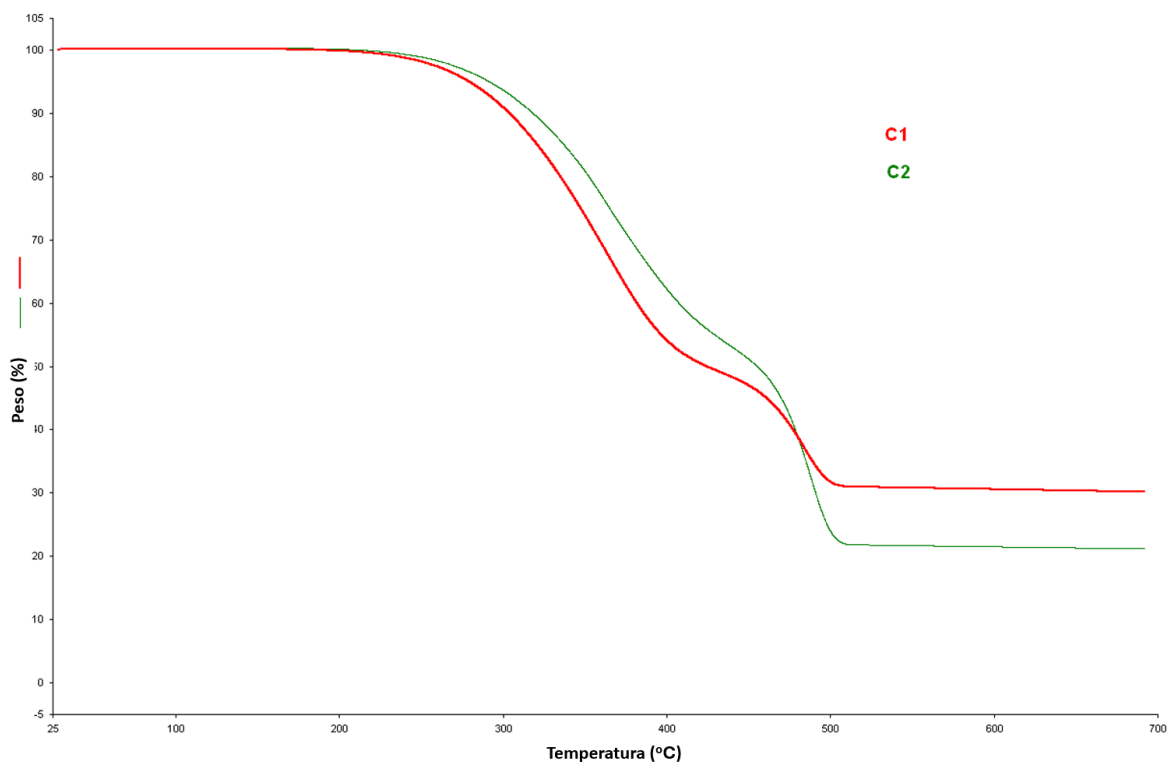
Fonte: Autora (2024).

No gráfico ilustrado na figura 16, destacam-se diversos padrões de degradação devido às divergentes composições das pré-amostras B1, B2 e B3.

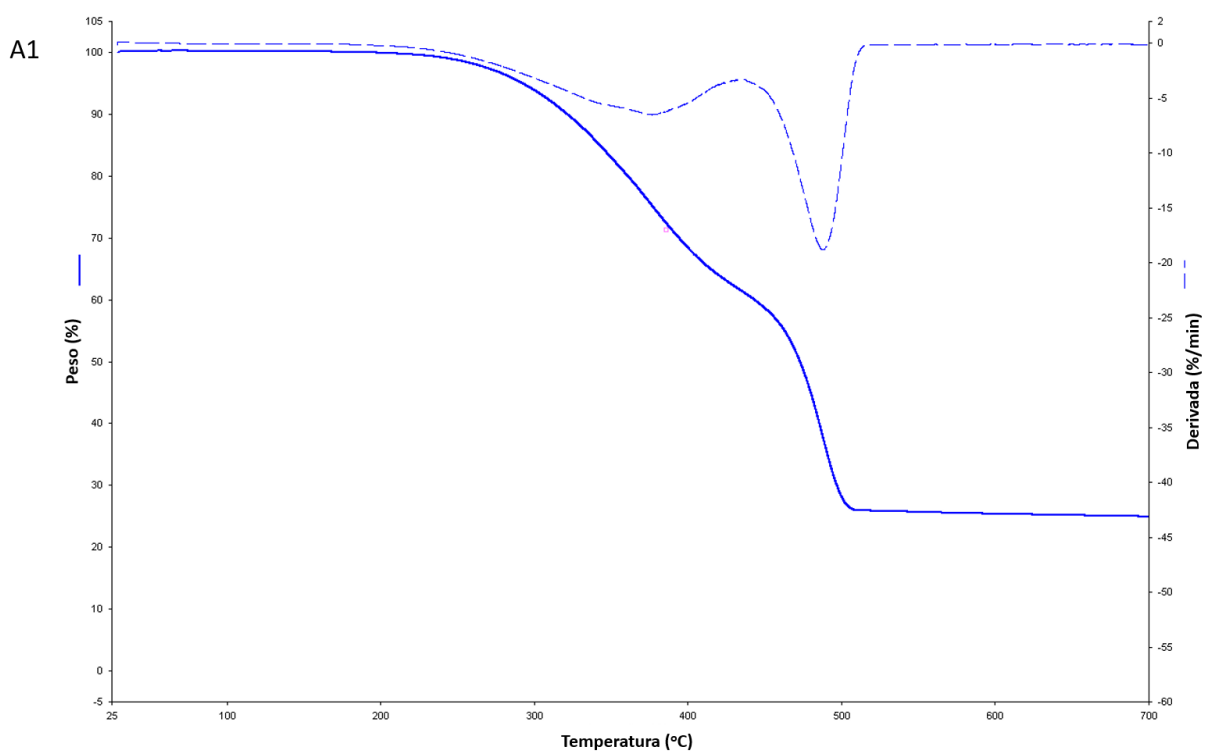
Figura 16. Gráfico comparativo TGA de B1, B2 e B3.

Fonte: Autora (2024).

Através desse ensaio, avaliando-se a figura 17, observou-se que as amostras C1 e C2 apresentaram padrões de degradação divergentes, configurando que a presença da parafina altera esse perfil, quando comparada às amostras A1 e A2 (cf. a figura 15). Em associação, pôde-se observar, a partir da figura 17 e do quadro 4, que a amostra C1, após remoção térmica dos aglutinantes, apresentou a proporção de zircônia residual mais próxima com a proporção esperada pela mensuração inicial dos componentes, como ilustrado no quadro 5. Tal achado corrobora o estudo em que se empregou o PEAD e, após sua eliminação por imersão em heptano e posterior remoção térmica, verificou-se a manutenção da dispersão das cerâmicas empregadas (Ani, et al., 2014).

Figura 17. Gráfico comparativo TGA DE C1 E C2.

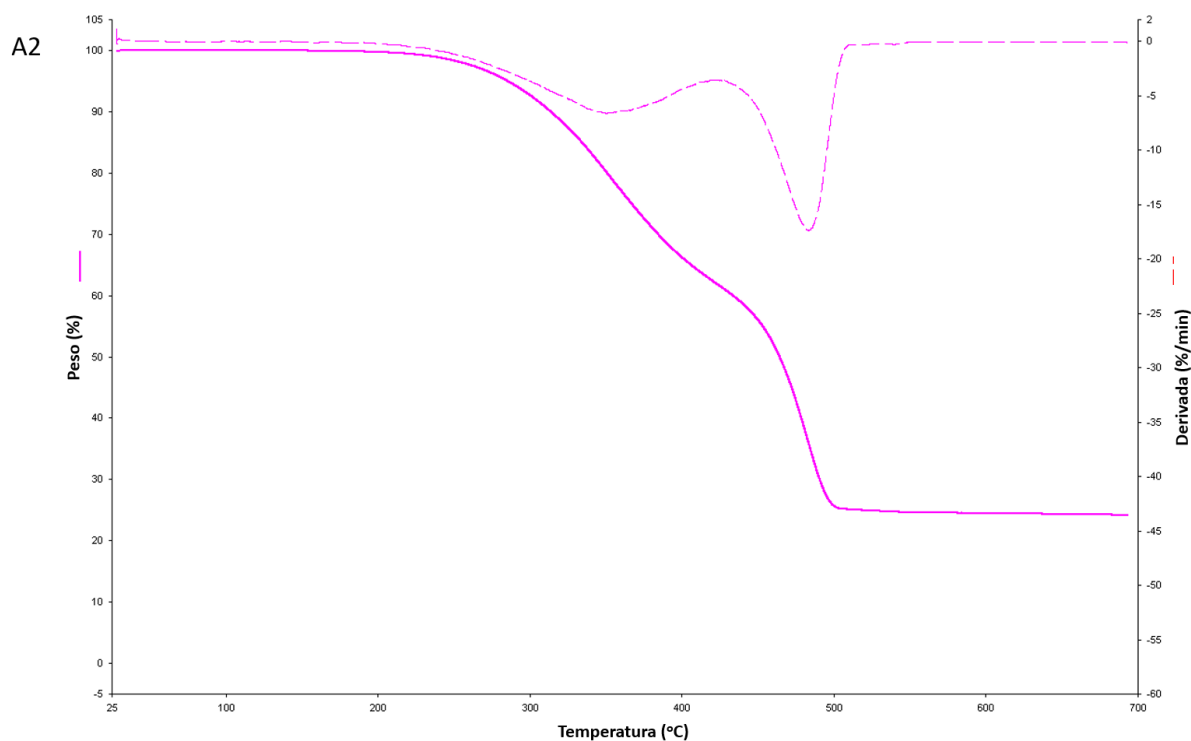
Fonte: Autora (2024).

Figura 18. Gráfico TGA de A1 com derivada.

Fonte: Autora (2024).

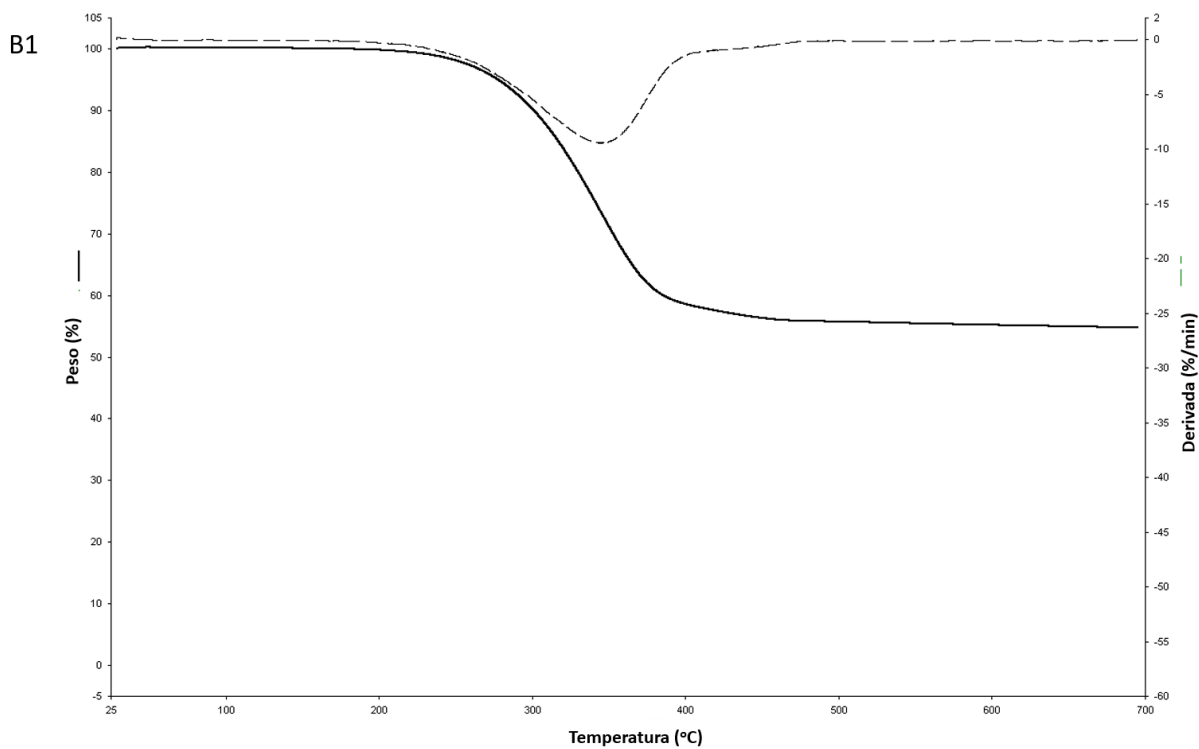
De acordo com as figuras 18 e 19, o tempo de eliminação e o de degradação dos solventes e dos aglutinantes nas amostras A1 e A2 foram semelhantes, compatíveis com os padrões encontrados na literatura (LG, et al., 2018).

Figura 19. Gráfico TGA de A2 com derivada.

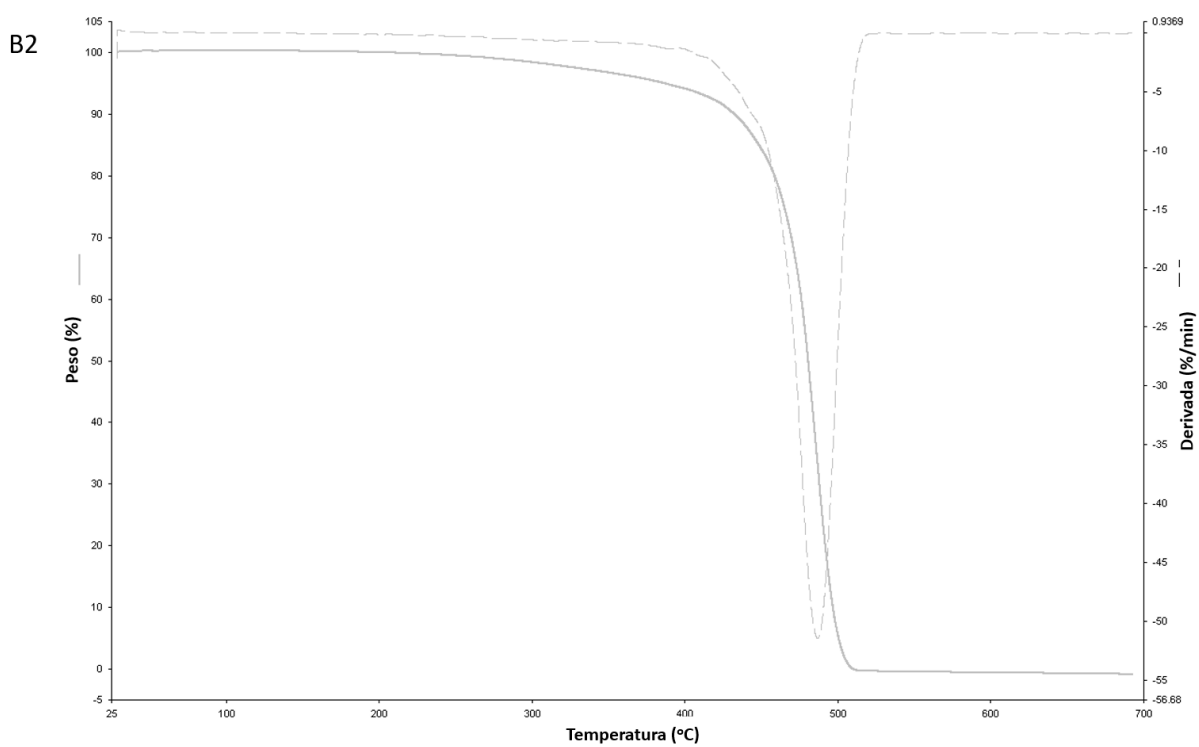


Fonte: Autora (2024).

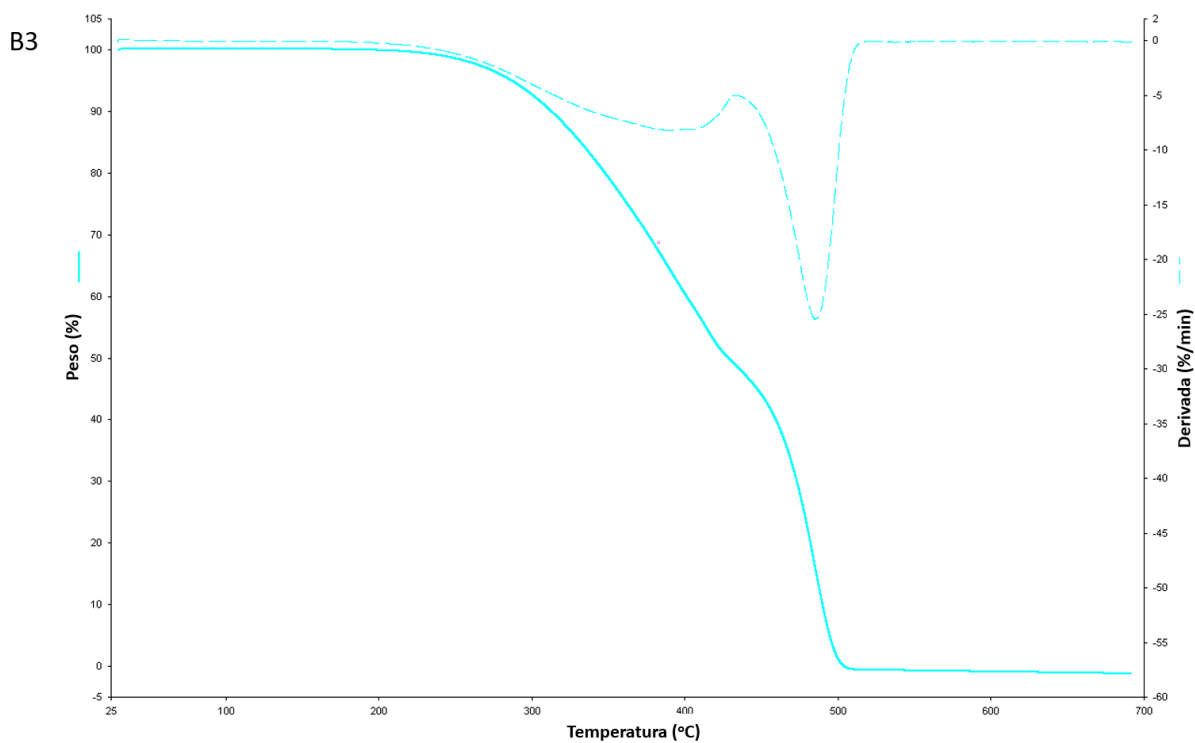
Corroborando o gráfico da figura 16, nas figuras 20, 21 e 22, explicitam-se os tempos de eliminação dos aglutinantes: em B1, obteve-se a exclusão da parafina no menor tempo dentre as três pré-amostras; nas demais, os aglutinantes são eliminados em tempos progressivos, iniciando-se pela pré-amostra B3 e, por fim, na B2, variando faixas de temperatura que divergem de acordo com a estrutura química de cada pré-amostra.

Figura 20. Gráfico TGA de B1 com derivada.

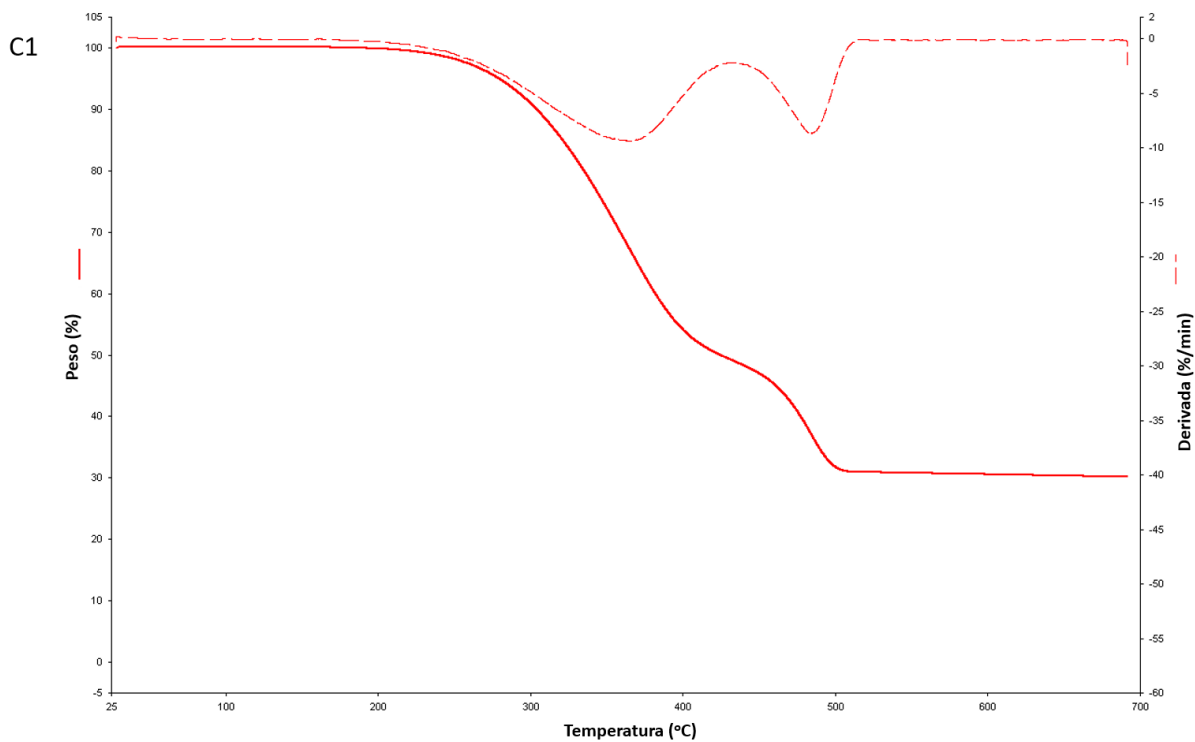
Fonte: Autora (2024).

Figura 21. Gráfico TGA de B2 com derivada.

Fonte: Autora (2024).

Figura 22. Gráfico TGA de B3 com derivada.

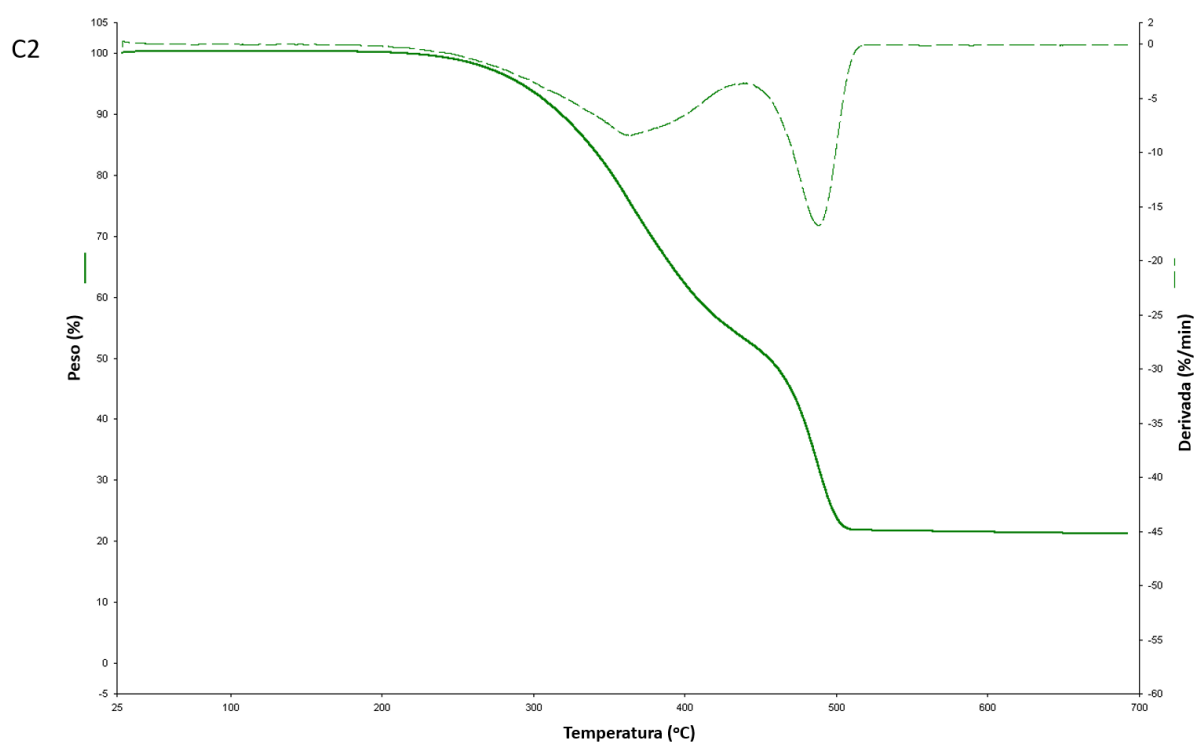
Fonte: Autora (2024).

Figura 23. Gráfico TGA de C1 com derivada.

Fonte: Autora (2024).

Nas figuras 23 e 24, visualizam-se os gráficos das amostras C1 e C2 com derivadas, ressaltando que houve proximidade nos tempos de remoção dos aglutinantes. A avaliação das curvas demonstra o mesmo comportamento, explicitando um único decaimento – o que evidencia que a degradação ocorreu em uma única etapa. As faixas de temperatura convergem devido à proximidade das estruturas químicas dos polímeros, como citado em trabalho anterior (LG, et al., 2018).

Figura 24. Gráfico TGA de C2 com derivada.



Fonte: Autora (2024).

4.2 DUREZA SHORE D

Neste ensaio, como demonstrado no quadro 6, para as amostras de único processamento, sem eliminação da parafina, a amostra A1 (que possui apenas PEAD como solvente) apresentou valor de dureza Shore D semelhante ao da amostra A2, que possui a blenda de PEAD/PEBD. Já nas amostras com eliminação prévia da parafina (C1 e C2), a amostra C1, que utiliza apenas o PEAD puro, apresentou diferença significativa em relação às aferições da amostra C2, que utilizava a blenda

com o PEBD como solvente. Nas amostras com dupla rota de processamento, C2 apresentou significativa redução na dureza Shore D em todas as aferições, quando comparada às aferições das amostras C1 e, inclusive, às amostras A1 e A2. Portanto, os resultados aferidos e as médias resumem-se em: A1~A2 e C1>C2.

Quadro 6. Resultados da dureza Shore D das amostras em HD.

AMOSTRAS:	A1	A2	C1	C2
1° MEDIÇÃO	31.0	30.4	33.2	24.3
2° MEDIÇÃO	31.2	31.3	30.1	24.2
3° MEDIÇÃO	31.2	31.5	37.5	25.1
4° MEDIÇÃO	31.3	31.2	30.1	25.3
5° MEDIÇÃO	31.1	31.2	30.1	25.5
MÉDIA (HD):	31.16	31.12	32.2	24.88

Fonte: Autora (2024).

Em todas as amostras registradas no quadro 6, todas as medições apresentaram valores inferiores aos referidos pelo fabricante de PEAD puro, sendo de 62HD ou como encontrado em trabalhos anteriores que investigaram a usinabilidade para polímeros (Ahrens, et al., 2002; Oliveira, et al., 2010). Isso sugere que a alteração nas propriedades tribológicas, inseridas pelo processamento com a parafina, mesmo após a sua remoção, estão mantidas.

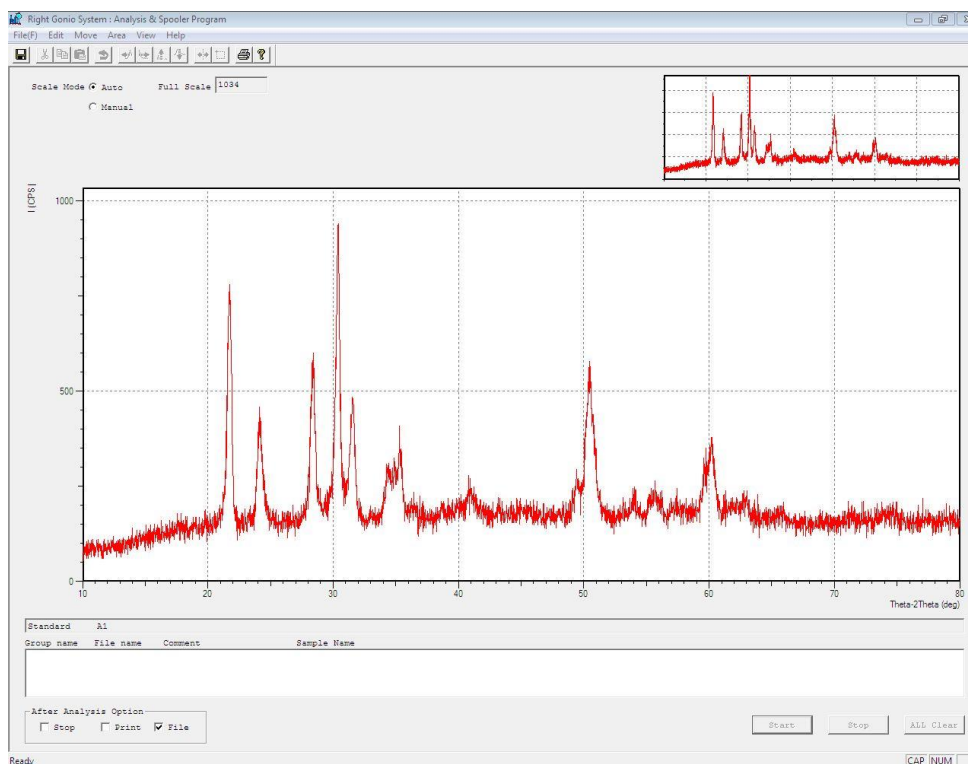
Uma vez que a diminuição da viscosidade aumenta o índice de fluidez, como relatado anteriormente (Rocha, et al., 2021), a redução na dureza e na viscosidade apresentam-se benéficas ao procedimento de injeção. Além disso, observou-se que tal redução nos materiais reciclados se deve à alteração nas forças intermoleculares pelo reprocessamento (Júnior, et al., 2013). A diminuição da viscosidade e a melhor dispersão do copolímero em PEAD reciclado, quando comparado ao virgem, também foram verificadas anteriormente (Bernardo, et al., 2021).

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

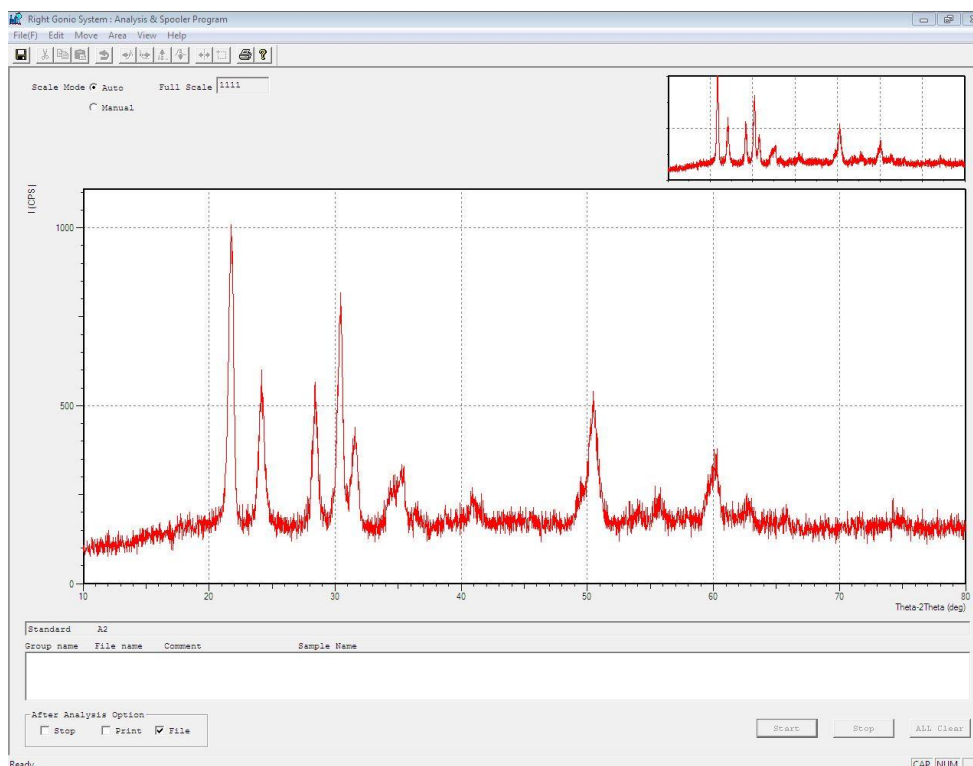
Os gráficos das figuras 25 a 28 apresentam o resultado do ensaio de difração de RX das amostras. Para amostras em que se empregou a mesma rota de processamento, os gráficos mostraram-se mais semelhantes.

Nos gráficos das figuras 25 e 26, observa-se que as amostras sem eliminação da parafina demonstraram picos maiores e mais bem definidos, em comparação com os gráficos das figuras 27 e 28, das amostras de dupla rota de processamento. Isso se torna ainda mais notório quando se observam os gráficos de mesma composição de solventes poliméricos. Quando se comparam os gráficos de caracterização das zircônias na literatura, observa-se que as amostras nas quais a parafina permaneceu, independentemente do tipo de solvente polimérico empregado, apresentam maior porcentagem de cristalinidade (Santos, et al., 2014) (Magalhães, 2017).

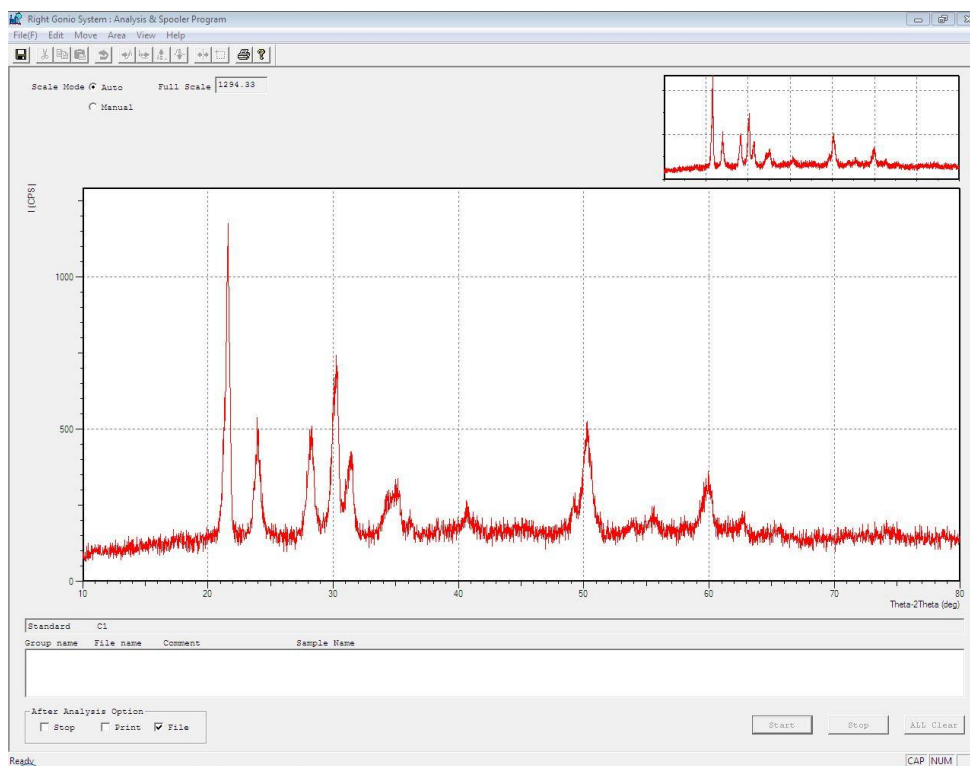
Figura 25. Gráfico do difratograma de RX da amostra A1.



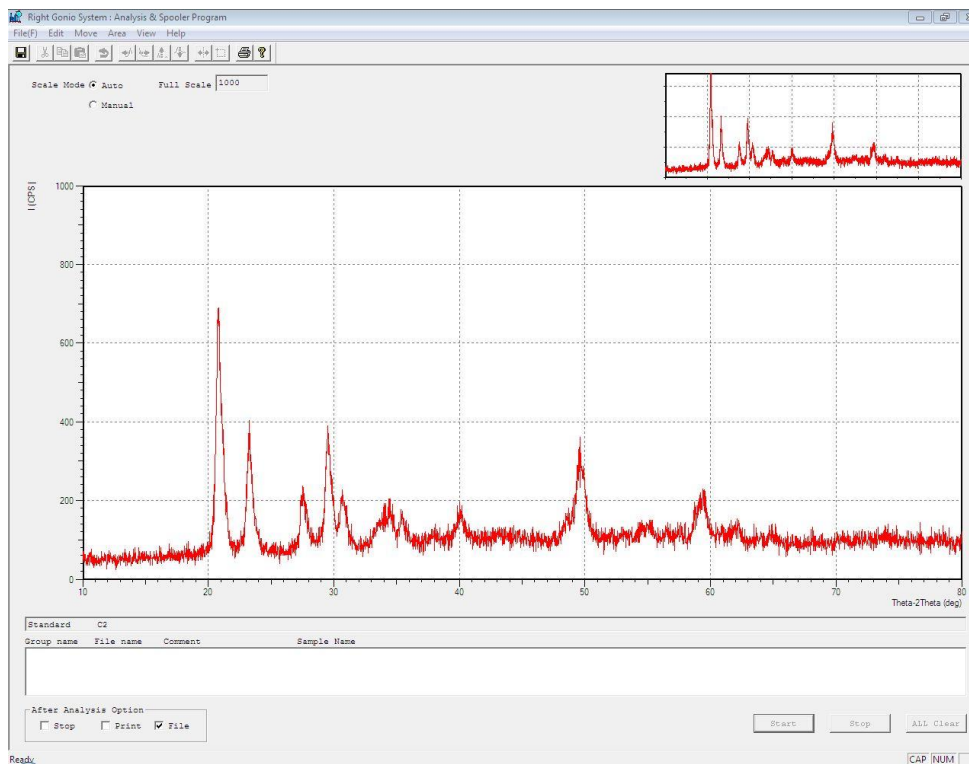
Fonte: Autora (2024).

Figura 26. Gráfico do difratograma de RX da amostra A2.

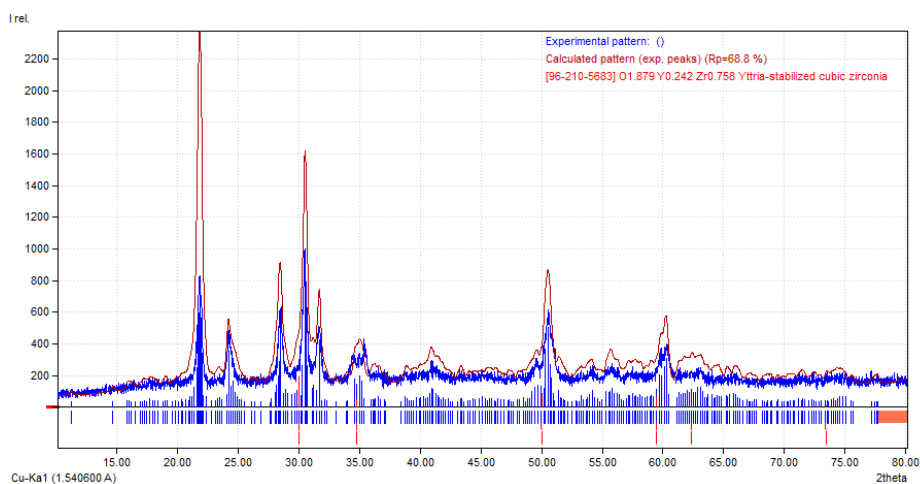
Fonte: Autora (2024).

Figura 27. Gráfico do difratograma RX da amostra C1.

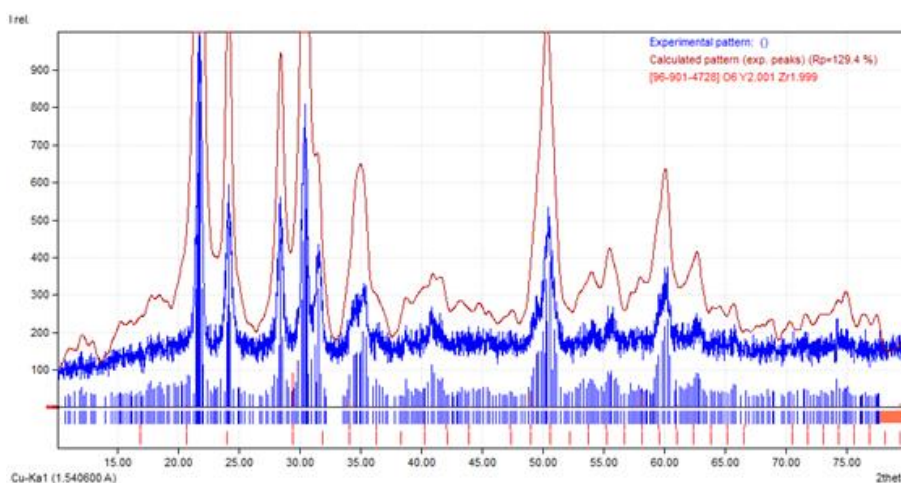
Fonte: Autora (2024).

Figura 28. Gráfico do difratograma RX da amostra C2.

Fonte: Autora (2024).

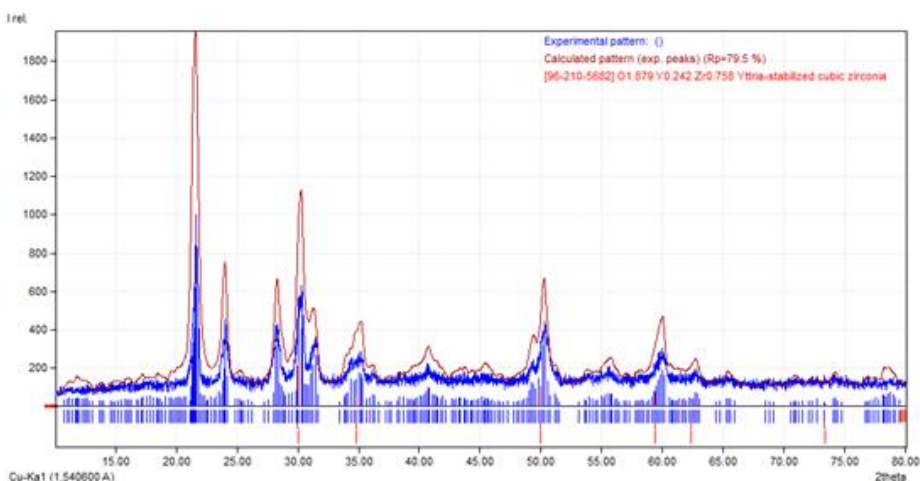
Figura 29. Gráfico com refinamento da zircônia na amostra A1.

Fonte: Autora (2024).

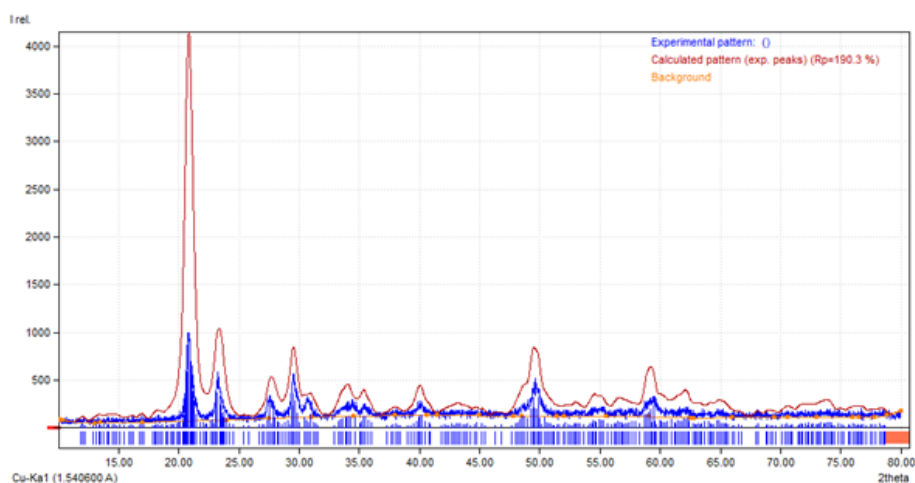
Figura 30. Gráfico com refinamento da zircônia na amostra A2.

Fonte: Autora (2024).

Nos gráficos em que se elimina o ruído por refinamento via *software*, as amostras A1 e C1, que possuem apenas o PEAD como solvente (com ou sem parafina), apresentaram picos mais definidos e mais compatíveis com os gráficos de Y-TZP, conforme as figuras 29 a 32. Em associação, o *software* empregado proporcionou quantificar a zircônia tetragonal nas amostras, mensurando-se maiores porcentagens desta nas amostras A1 e C1, como referenciado em trabalho anterior (Santos, et al., 2014).

Figura 31. Gráfico com refinamento da zircônia na amostra C1.

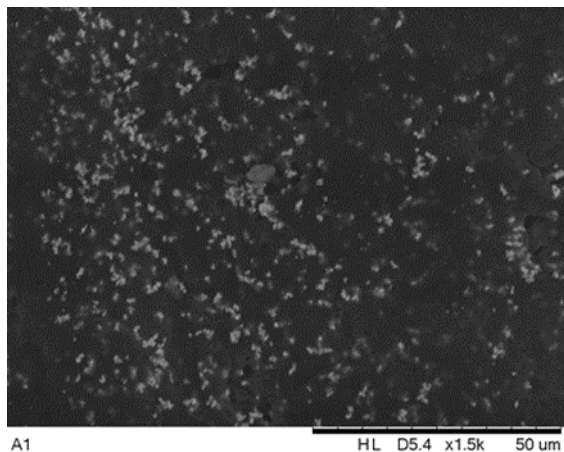
Fonte: Autora (2024).

Figura 32. Gráfico com refinamento da zircônia na amostra C2.

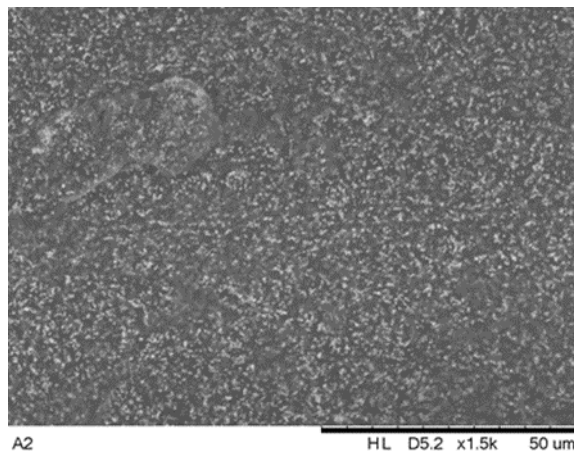
Fonte: Autora (2024).

4.4 MICROCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Através da análise das micrografias, visualizou-se a maior formação de aglomerados de zircônia e de poros heterogêneos na amostra A1, que continha apenas o PEAD como solvente, como ilustrado na figura 33. Em contraponto, verificaram-se maior dispersão e menor formação de aglomerados de zircônia, poros com tamanho regulares e dispersão mais homogênea na amostra A2, que continha a associação do PEBD como solvente polimérico, como ilustrado nas figuras 34. Sendo assim, pode-se mensurar a dispersão das amostras: $A2 > A1$. Tal disposição da zircônia nas amostras configura que a blenda de solventes poliméricos se apresentou mais favorável para a utilização como veículo em moldagem por injeção, uma vez que a distribuição e a dispersão mais homogênea da zircônia ao logo da peça injetada são favoráveis à manutenção das suas propriedades – como indicado em trabalho anterior, em que se sugeriu o uso do PEAD como solvente em concentração maior ou igual a 70% em associação a outro solvente (Delaroa, et al., 2020).

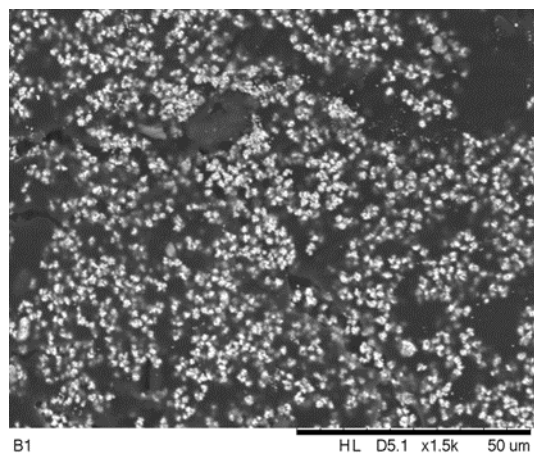
Figura 33. Micrografia da amostra A1.

Fonte: Autora (2024).

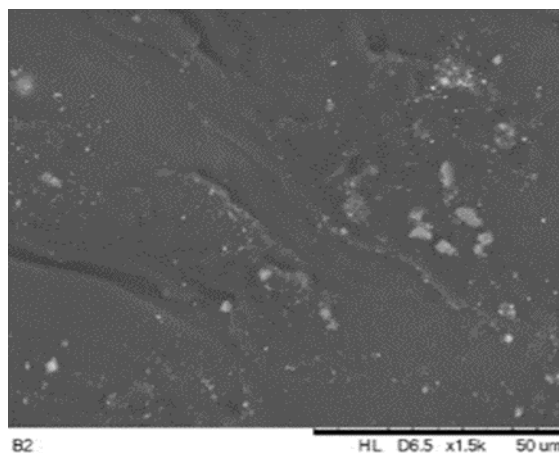
Figura 34. Micrografia da amostra A2.

Fonte: Autora (2024).

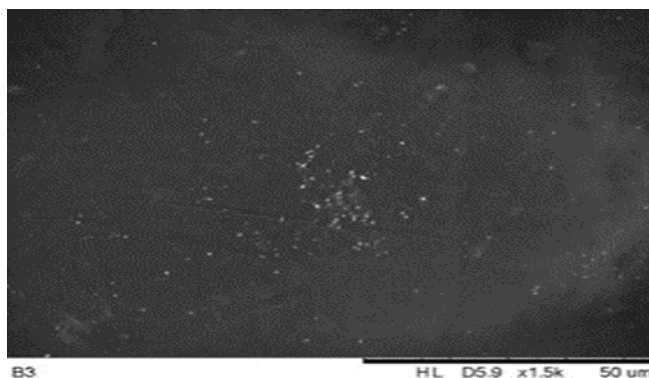
Nas figuras 35, 36 e 37, observam-se as pré-amostras da segunda rota de processamento tratadas com parafina, nas quais há a zircônia pré-tratada com ácido esteárico, o PEAD puro e a blenda de PEAD em associação ao PEBD.

Figura 35. Micrografia da pré-amostra B1.

Fonte: Autora (2024).

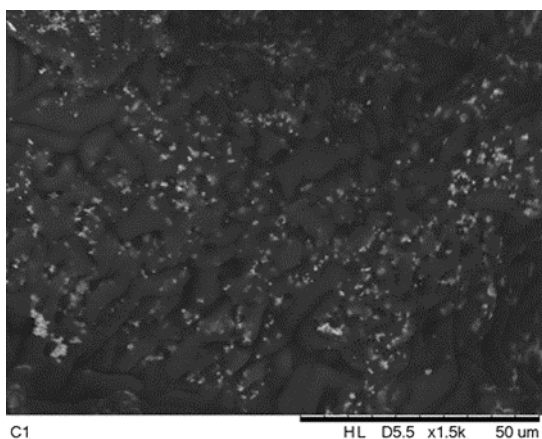
Figura 36. Micrografia da pré-amostra B2.

Fonte: Autora (2024).

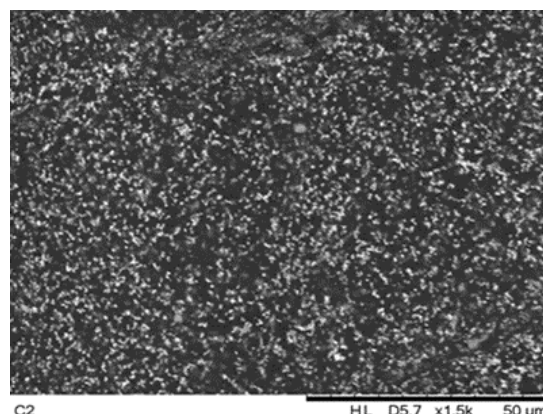
Figura 37. Micrografia da pré-amostra B3.

Fonte: Autora (2024).

Convergindo com os resultados das amostras de único processamento (A1 e A2), nas amostras de duplo processamento, também se visualizou, na micrografia, a segregação da matriz polimérica pelo emprego de PEAD puro como solvente na amostra C1, ilustrada na figura 38, como já relatado em trabalho anterior (Delarosa, et al., 2020). Em contraposição, na amostra C2, em que se adicionou o PEBD como solvente, obteve-se maior dispersão da zircônia com redução na formação de aglomerados de zircônia, poros com tamanho regulares e dispersão mais homogênea através da amostra, como ilustrado na figura 39. Sendo assim, pôde-se mensurar a dispersão das amostras: $C2 > C1$. Considerando, então, que a distribuição homogênea da zircônia ao longo da amostra preserva e perpetua suas propriedades intrínsecas, determinantes para sua utilização pela técnica de moldagem por injeção, apresentaram-se as melhores configurações nas amostras que possuem blenda de solventes.

Figura 38. Micrografia da amostra C1.

Fonte: Autora (2024).

Figura 39. Micrografia da amostra C2.

Fonte: Autora (2024).

5 CONCLUSÃO

- Constatou-se que, no ensaio TGA, a amostra C1, após remoção térmica dos aglutinantes, manteve a proporção de zircônia residual mais próxima da proporção esperada pela mensuração inicial dos componentes.
- Demonstrou-se, no ensaio TGA, que, à temperatura de 223,6°C, quando se empregam os solventes parafina e PEAD, e à 434,0°C, quando se empregam parafina, PEAD e PEBD, obtém-se a eliminação total dos solventes das amostras.
- Verificou-se a redução significativa da dureza Shore D, quando comparada aos valores de referência dos solventes poliméricos, em todas as amostras (A1, A2, C1 e C2). Essa redução pode ser atribuída à introdução da parafina à blenda, que se manteve, mesmo após a sua remoção.
- Observou-se a maior redução do valor médio da dureza Shore D na amostra de dupla rota de processamento, em que se empregou o PEBD associado ao PEAB (C2), concluindo-se: A1~A2 e C1>C2. Constatou-se, assim, que XXXX é mais favorável ao processo de moldagem por injeção.
- Avaliou-se, na difração de raio-x, que, nas amostras com presença da parafina, os picos foram maiores e mais bem definidos, em comparação com as amostras sem parafina.
- Mensurou-se, na difração de raio-x, após refinamento via *software*, que as amostras que continham apenas o PEAD como solvente, A1 e C1, apresentaram maior percentagem de zircônia tetragonal.
- Verificou-se, no MEV, que a maior dispersão e a menor formação de aglomerados de zircônia ocorreram nas amostras que continham a blenda de solventes poliméricos composta de PEAD e PEBD, A2 e C2,

características associadas à manutenção das propriedades inerentes a zircônia na amostra.

- Observou-se uma disposição mais regular e homogênea no tamanho dos poros entre as partículas de zircônia nas amostras em que se empregou o PEBD em associação ao PEAD como solvente: A2>A1 e C2>C1.
- Considerando que a amostra C2 apresentou a maior redução de dureza Shore D dentre as demais, bem como uma dispersão homogênea e regular da zircônia na microscopia eletrônica de varredura, concluiu-se ser essa amostra a mais favorável ao processo de moldagem por injeção, até o presente estudo.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Calcular a perda dos aglutinantes e a consequente contração do material, a fim de prever a percentagem de ampliação da peça impressa a ser incluída para injeção.
- Injetar as amostras e verificar comportamento reológico e dispersão da zircônia na peça injetada.
- Remover a parafina das amostras A1 e A2 e dos solventes poliméricos em todas as amostras e, em seguida, reavaliar a dispersão da zircônia ao longo da peça injetada.
- Realizar ensaios mecânicos com amostras sinterizadas e comparar com os demais estudos.
- Avaliar a precisão na conexão entre a peça finalizada e o implante/análogo, a fim de averiguar a adaptação entre os componentes.
- Viabilizar via de coleta para zircônia proveniente da fresagem de blocos cerâmicos pré-sinterizados, a fim de empregá-la na obtenção de peças protéticas dentárias em geral pela técnica de moldagem por injeção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRENS C. H. *et al.* Estudo da estrutura e propriedades de peças de pp moldados por injeção em ferramentas de prototipagem. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Natal, RN: [s.n.], 2002.

ANI, Sarizal *et al.* Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts. **Ceramics International**, v. 40, p. 2819-2824, 2014.

ANI, Sarizal *et al.* Effects of Injection Temperature and Pressure on Green Part Density for Ceramic Injection Molding. **Advanced Materials Research**, v. 622-623, p. 429-432, 2013.

ANI, Sarizal *et al.* Optimum Powder Loading of Feedstock Based on an Alumina-Zirconia Powder for Ceramic Injection Molding. **Advanced Materials Research**, v. 686, p. 275-279, 2013.

ARAÚJO, LB; FONSECA, RC; CADIDÉ, TJM; SOUZA, DM. Provisionalização imediata em zona estética: relato de caso. **Rev. Ciên. Saúde**, v. 2, n. 3, p. 13-18, 2017.

ASTM - American Society for Testing Materials. ASTM D2240 - 15 - Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness. [s. l.]: **Annual Book of ASTM Standards**, 2017.

AUSCHER, M. C. *et al.* Zirconia based feedstocks: influence of particle surface modification on the rheological properties. **Ceramics International**, 2017.

BARREIROS I. D. *et al.* Personalização de pilar em zircônia por meio de cerâmica injetada: alternativa para casos estéticos. **Implantnews**, v. 8, p. 371-375, 2011.

BARROS, Matheus Nicolau Matos. **Transferência digital do perfil de emergência em prótese sobre implante**: relato de um caso. São Luís: [s.n.], 2021.

BELO, Y. D. *et al.* Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica. **Cerâmica** 59, v. 59, p. 352, dez. 2013.

BERNARDO, M. P. *et al.* Processamento e aplicação de biomateriais poliméricos: avanços recentes e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 44, n. 10, p. 1311-1327, 2021.

BUTIGNON, Luís Eduardo. **Influência do tipo de pilar na resistência mecânica pré-ciclagem, quantidade de torque retido e desajuste vertical pré epós-ciclagem, com análise estrutural em MEV**. Araraquara: [s.n.], 20 jul. 2011.

CANDIAN, Livia Matheus. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais**. (Dissertação) Mestrado em estruturas - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CANO, Santiago *et al.* Additive manufacturing of zirconia parts by fused filament fabrication and solvent debinding: Selection of binder formulation. **Additive Manufacturing**. v. 26, p. 117-128, 2019.

CIONCA, N.; HASHIM, D.; MOMBELLI, A. Zirconia dental implants: where are we now, and where are we heading? **Periodontology 2000**, v. 73, p. 241-258, 2017.

CORDEIRO, V. V. **Aproveitamento de resíduo de zircônia oriundo do processo CAD/CAM visando aplicação em prótese odontológica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

COSTA PINTO, Bruno Góes; SPINELLI, Flávia de Lima Cavalcanti. Cicatrizador personalizado posterior associado a implante imediato: relato de caso. **Anais – 1º COREO – Congresso Internacional de Reabilitação Oral**. Campinas: [s. n.], 2018.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA, Maria L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 1-13, 2003.
DELAROA, Claire *et al.* Impact of Polymer Binders on the Structure of Highly Filled Zirconia Feedstocks. **Polymers**, v. 12, 2020.

DINATO, J. C.; DINATO, T. R.; SCZEPANIK, F. S. C.; UHLENDORF, J. Fluxo digital facilitando a cirurgia guiada com implante, pilar personalizado e provisório imediato. **Full Dent. Sci.**, v. 39, p. 10, 2019.

DOMINGOS, Ana Clara Candido; SILVA, Vinícius Almeida. **A utilização de pilar de zircônia para prótese sobre implante em região estética** – relato de caso clínico. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Uberaba, Curso de Odontologia, Área de Prótese, Uberaba, 2018.

DUTRA, L. G; OLIVEIRA Jr, D. L; BERTUOL, D. A. Avaliação dos perfis de degradação térmica de poliolefinas através de TGA e PY-EGA. **COBEQ2018**, São Paulo:Blucher, 2018.

FILHO, R. O. S.; VASCONCELLOS, A. A.; CASSELLI, H. Pilares cerâmicos utilizados na odontologia: revisão de literatura. Recife, **Odontol. Clín. Cient.**, p. 19 - 24, jan./mar. 2016.

FREITAS, P. H. *et al.* Implantes de zircônia na odontologia: revisão de literatura. **Rev. Odontol. Bras. Central**, v. 26, n. 79, p. 1-8, 2017.

GUESS, P. C.; ATT, W.; STRUB; J. R. Zirconia in Fixed Implant Prosthodontics. **Clinical Implant Dentistry and Related Research**, v. 14, n. 5, p. 633-45, 2010.
HE JIANQIAO *et al.* Investigation of inhomogeneity in powder injection molding of nano zirconia. **Powder Technology**, v. 17, p. 31035-5, 2017.

HUREN, Carlos Henrique. **Implantes de zircônia**: revisão de literatura. Trabalho de Conclusão de Curso. Centro Universitário Uniguairacá, Graduação em Odontologia, Guarapuava, 2020.

JÚNIOR, D. T. *et al.* **Processamento e caracterização de filmes planos de PEAD virgem e pós-consumo.** 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol). 2013.
KRUPA, I.; LUYT, A. S. Physical properties of blends of LLDPE and an oxidized paraffin wax. **Polymer**, v. 42, p. 7285-7289, 2001.

LEE, Shinn-Yih. Sintering behavior and mechanical properties of injection-molded zirconia powder. **Ceramics International**, v. 30, p. 579-594, 2004.

LIU, L. *et al.* Mouldability of various zirconia micro gears in micro powder injection moulding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, p. 171-177, 2015.

LIU, Wei *et al.* Surface Modification Mechanism of Stearic Acid to Zirconia Powders Induced by Ball Milling for Water-Based Injection Molding. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 94, p. 1327-1330, 2011.

MADHU, Nithar Ranjan *et al.* Fused deposition modelling approach using 3D printing and recycled industrial materials for a sustainable environment: a review. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, p. 2125–2138, 2022.

MAGALHÃES, B. H. F. **Comparação entre as técnicas difração de raios-x e DSC na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD.** Belo Horizonte: [s.n.], 2017.

MARO, M. Di *et al.* High density polyethylene composites containing alumina-toughened zirconia particles: Mechanical and tribological behavior. **Composites Part B**, 2021.

NAVEAU A.; RIGNON-BRET, C.; WULFMAN, C. Zirconia abutments in the anterior region: A systematic review of mechanical and esthetic outcomes. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, 2018.

OLIVEIRA, C. A. M. *et al.* Teste de usinabilidade de compósitos de epóxi e alumínio em CNC correlacionando parâmetros de corte a rugosidade superficial média Ra e a defeitos por meio desuperfície de resposta. **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica.** Campina Grande: [s.n.], 2010.

OURIQUE, P. A. *et al.* Efeito do processamento em misturas de alumina/ligantes orgânicos usadas na moldagem por injeção em baixa pressão. **Cerâmica**, v. 59, p. 71-73, 2013.

OURIQUE, Pedro Antonio. **Efeito das variáveis de processamento em misturas de alumina com ligantes orgânicos usadas na moldagem por injeção em baixa pressão.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Materiais Caxias do Sul, 2012.

PASSONI, B. B. VENÂNCIO, F.; FORMIGA, M. C.; SCHULDT FILHO, G.; MAGINI, R. S.; BENFATTI, C. A. M. Implante imediato com provisionalização imediata através de cicatrizador multifuncional de Peek. **INPERIO**, v. 2, n. 4, p. 747-52, set. 2017.

PASSOS, Juvenal Diniz. **Métodos e técnicas para obtenção do perfil de emergência em prótese sobre implantes**. (Monografia) Especialização em Implantodontia, Facsete – Faculdade Sete Lagoas, 2019.

RAHMITASARI, F. *et al.* PEEK with Reinforced Materials and Modifications for Dental Implant Applications. **Dent. J.** v. 5, n. 4, p. 35, 2017.

ROCHA, J. S. *et al.* Blendas de PEAD virgem e pós-consumo com diferentes teores de SBS processadas em extrusora dupla-rosca. Curitiba, **Brazilian Journal of Development**, v. 11, n. 7, p. 102249-102258, nov. 2021.

ROCHA, R. F. V. *et al.* Bonding of the Polymer Polyetheretherketone (PEEK) to Human Dentin: Effect of Surface Treatments. **Braz. Dent. J.**, v. 27, 2016.

SADOWSKY, Steven J. Has zirconia made a material difference in implant prosthodontics? A review. **Dent Mater**, 2019.

SANTOS, Carlos Dinis. **Utilização da tecnologia CAD/CAM na obtenção de cicatrizadores personalizados - revisão narrativa**. (Dissertação) Mestrado Integrado em Medicina Dentária, Universidade Fernando Pessoa, Faculdade de Ciências da Saúde, Porto, 2020.

SANTOS, H. E. S. *et al.* Caracterização da zircônia policristalina estabilizada por ítria por difração de raio-X. **Revista Militar de Ciência Tecnologia - CIT**, v. XXXI, n. 41, 2014.

SHARANRAJ, V. *et al.* Zirconia: as a biocompatible biomaterial used in dental implants. **Advances In Applied Ceramics**, v. 2, n. 120, p. 63-68, 2021.

SU, Cherng-Yuh *et al.* Additive manufacturing of dental prosthesis using pristine and recycled zirconia solvent-based slurry stereolithography. **Ceramics International**, 2020.

TEKIN, S. *et al.* Areas for use of PEEK material in dentistry. **IDR**, v. 2, n. 8, 2018.

TETELMAN, Evan D.; BABBUSH, Charles A. A New Transitional Abutment for Immediate Aesthetics and Function. **Implant Dentistry**, p. 51-57, 2008.

THOMÉ, G. *et al.* Clinical and radiographic success of injection-molded 2-piece zirconia implants submitted to immediate loading: A 12-month report of two cases. **Clin. Case Rep.**, v. 9, n. 12, dez. 2021.

TSENG, Wenjea J.; LIU, Dean-Mo; HSU, Chung-King. Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics. **Ceramics International**, v. 25, n. 2, p. 191-195, 1999.

VALENCIA-LLANO, C. H.; MUÑOZ-VÉLEZ, M. F.; RODRÍGUEZ-PAZ, M. L.; MOSQUERA-VICTORIA, I. Prototyped Temporary Abutments as an Alternative to Polyether Ether Ketone Temporary Abutments. **Revista Facultad de Ingeniería**, v. 30, n. 57, 2021.

WEN, Jiaxin *et al.* Effects of different backbone binders on the characteristics of zirconia parts using wax-based binder system via ceramic injection molding. **Journal of Advanced Ceramics**, 2016.

YILDIRIM, Murat *et al.* In vivo fracture resistance of implant-supported all-ceramic restorations. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, p. 325-331, out. 2003.

ZAVANELLI, R. A. *et al.* Critérios e orientações para a seleção de pilares intermediários em implantodontia. **PRO-ODONTO Implante**, v. 92, p. 191, 2015.