



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



Bruna de Freitas Vallerini

Influência dos tratamentos térmicos de nucleação na fração cristalina e morfologia dos cristais de dissilicato de lítio LaMaV CAD

Araraquara

2019



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



Bruna de Freitas Vallerini

Influência dos tratamentos térmicos de nucleação na fração cristalina e morfologia dos cristais de dissilicato de Lítio LaMaV CAD

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Odontologia, Araraquara para
obtenção do título de Mestre em Reabilitação
Oral, na Área de Materiais Odontológicos e
Prótese.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Lúgia Antunes Pereira
Pinelli

Coorientadora: Prof^ª Dr^ª Mariana de Oliveira
Carlos Villas-Bôas

Araraquara

2019

Vallerini, Bruna de Freitas

Influência dos tratamentos térmicos de nucleação na fração cristalina e morfologia dos cristais de dissilicato de lítio LaMaV CAD / Bruna de Freitas Vallerini. -- Araraquara: [s.n.], 2019
65 f. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Reabilitação oral) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia

Orientador: Profa. Dra. Lígia Antunes Pereira Pinelli

Coorientador: Profa. Dra. Mariana de Oliveira Carlos Villa-Bôas

1. Cerâmica 2. Tratamento térmico 3. Cristalização 4. Microscopia eletrônica de varredura 5. Difração de raios X I. Título

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Marley C. Chiusoli Montagnoli, CRB-8/5646

Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Odontologia, Araraquara
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Bruna de Freitas Vallerini

**Influência dos tratamentos térmicos de nucleação
na fração cristalina e morfologia dos cristais de
dissilicato de lítio LaMaV CAD**

Comissão julgadora

Defesa de Mestrado em Reabilitação Oral

Profª Drª Lígia Antunes Pereira Pinelli

Profª Drª Renata Garcia Fonseca

Profª Drª Andréa Cândido dos Reis

Araraquara, 28 de fevereiro de 2019.

DADOS CURRICULARES

BRUNA DE FREITAS VALLERINI

NASCIMENTO: 27/12/1991 – Araraquara – SP

FILIAÇÃO: Silvio Tadeu Vallerini

Cláudia de Freitas Vallerini

2012 - 2016: Curso de Graduação na Faculdade de Odontologia de Araraquara -
FOAr/UNESP

2017- atual: Curso de Pós-Graduação em Reabilitação Oral, nível de Mestrado,
Faculdade de Odontologia de Araraquara - FOAr/UNESP

“O segredo da saúde, mental e corporal, está em não se lamentar pelo passado, não se preocupar com o futuro, nem se adiantar aos problemas, mas viver sábia e seriamente o presente.”

— Buda

É com imensa gratidão e amor que eu dedico este trabalho às pessoas que acreditaram nos meus sonhos e me apoiaram para que isso fosse possível...

Aos meus pais, **Silvio e Claudia**, que fizeram dos meus sonhos,
seus sonhos;

que traçaram comigo todo o meu caminho, segurando minha
mão em grande parte do trajeto e, muitas vezes, me
acolhendo em seus braços nos momentos de
dificuldade.

Vocês são minha fonte de inspiração, seja como pais ou como
colegas de profissão. Sou grata por toda dedicação e
carinho. Obrigada por cada momento e cada etapa
que vencemos juntos.

Vocês são minha essência e meu espelho.

Amo muito vocês.

À minha orientadora **Prof^a. Dr^a. Lígia Antunes Pereira
Pinelli** que é minha fonte de inspiração como
profissional acadêmica e como exemplo de vida.

Você me acolheu em um dos momento mais importantes de
minha vida, segurando minha mão e mostrando o
quão capaz eu sou.

Agradeço a Deus pelo privilégio de ser sua orientada, sou
extremamente grata por isso. Obrigada por todo
carinho, paciência e dedicação.

Agradeço Especialmente...

A **Deus**, por iluminar meu caminho estando sempre presente e me acolhendo nos momentos de dificuldade em que acreditei que poderia fraquejar e não seria capaz de continuar, dando-me forças para nunca desistir.

Aos meus pais, **Silvio e Claudia**, por sempre serem os meus maiores exemplos de vida. Sem o apoio e dedicação de vocês eu jamais conseguiria chegar até aqui. Vocês foram essenciais para minha formação tanto pessoal como profissional. Ambos são meu porto seguro, pois, nos momentos de desespero, nas madrugadas mal dormidas, nas minhas instabilidades emocionais estavam sempre ao meu lado, segurando minha mão e me acolhendo em seus braços fazendo com que eu me sentisse protegida. É uma honra ser filha de vocês e não há palavras que expressem a gratidão que sinto por tudo que fizeram e ainda fazem por mim. Amo muito vocês.

Ao meu irmão **Felipe**, que, apesar de nossas diferenças, é um dos meus maiores companheiros e sempre esteve presente em minha vida, seja nos momentos de maior alegria como nos de maior dificuldade. Obrigada por estar ao meu lado em mais uma conquista.

Ao meu Avô, **Manoel**, que sempre será meu bem mais precioso; você é meu exemplo de dedicação, paciência e esforço. Obrigada por cada ensinamento e por cada momento ao meu lado me apoiando e me aconselhando nas minhas maiores dificuldades. Amo você.

Ao meu namorado **Lucas**, por entender meus momentos de instabilidade emocional, por toda sua paciência, compreensão, e, principalmente, por me acolher e me cuidar em uma das fases mais importantes e mais difíceis de minha vida. Cada dia você se torna mais essencial nos meus dias, sendo meu ponto de paz nos momentos mais inconstantes. Obrigada por todo carinho, companheirismo, cumplicidade e por acreditar que sou capaz de ser muito mais do que imagino ser.

À minha orientadora e também minha segunda mãe, **Prof^a. Dr^a. Lígia Antunes Pereira Pinelli**, por ter me aceitado e acolhido em seus braços em um momento decisivo da minha vida. Por compartilhar comigo seu conhecimento e experiência, por suas palavras de sinceridade, por sempre estar presente nos momentos de euforia me acalmando, por todos os conselhos não só em relação a minha formação acadêmica, mas na minha vida pessoal. Você me ensinou a ser uma pessoa mais leve, me mostrando que na vida sempre haverá obstáculos e que, para lidar com eles, é preciso ter equilíbrio e paciência, pois, ao final de cada jornada, sempre alcançaremos nossos sonhos.

À minha coorientadora, **Prof^a. Dr^a. Mariana de Oliveira Carlos Villas-Bôas**, por me aceitar e me receber de braços abertos me dando todo apoio necessário e mostrando que juntos podemos criar algo maior; você é minha inspiração quando se trata de determinação. Obrigada por toda dedicação e por compartilhar comigo seus conhecimentos, sem eles eu jamais conseguiria chegar até aqui.

À minha banca de defesa de mestrado, **Prof^a Dr^a Renata Garcia Fonseca** e **Prof^a Dr^a Andréa Cândido dos Reis**, por aceitarem e disponibilizarem parte do seu tempo para compartilhar um dos momentos mais importantes de minha vida.

À **Prof^a. Dr^a. Andreia Affonso Barretto Montandon**, o meu agradecimento especial por estar presente nessa etapa da minha vida desde o início, me aconselhando, me acolhendo e me cuidando. Você se tornou uma pessoa muito especial, obrigada por todo carinho e apoio.

Ao **Prof. Dr. João Neudenir Arioli Filho**, o meu agradecimento especial pelo carinho e acolhimento em todos os momentos, por ser meu segundo pai, me aconselhando nos momentos de dificuldade e compartilhando seu conhecimento, tanto profissional como pessoal. Por nossas conversas de corredor, nem que fossem por poucos minutos. Você sempre será, além de professor, um grande amigo e tenho um carinho excepcional por você. Muito obrigada por tudo.

Ao **Prof. Dr. Weber Adad Ricci**, por ser um grande amigo e mentor, por sempre me ajudar e estar disposto a compartilhar seus conhecimentos. Muito obrigada por cada ensinamento.

Aos funcionários e amigos **Diego Cardoso Pendenza** e **Antônio Parciaseppe Cabrini (Totó)**. Vocês estiveram presente em vários momentos importantes de minha vida e agora estão participando de mais um deles. Obrigada por todas as conversas e risadas, por todos os conselhos nos momentos de dificuldade e por sempre me receberem de braços abertos nem que fosse apenas para passar rapidamente na sala de vocês. Tenho um carinho enorme por vocês.

Aos meus amigos **Andreia Bufalino, Amanda Lima, Ana Clara Saggioro, Artur Toshiharu Hirai Olivi, Camila Barbeiro, Debora Laurindo, Diego Dantas Lopes dos Santos, Fernanda Alves, Lucas Portela, Máisa Pereira da Silva, Marcela Dantas Dias da Silva, Paloma Beatriz Rosa e Pedro Carvalho.** Vocês se tornaram uma família para mim e tiveram um papel essencial durante esse período. Muito obrigada por todos os momentos maravilhosos que me proporcionaram.

À minha “irmã” **Camila Luiz Jabr,** por ser muito mais que uma amiga ou companheira, você é insubstituível. Muito obrigada por estar presente em mais uma etapa tão importante da minha vida, eu não tenho dúvida alguma de que você foi essencial para que esse sonho fosse possível. Obrigada por cada momento, por cada risada, por cada vez que você falou: “calma, vai ficar tudo bem, tudo vai dar certo”, porque eram nesses momentos que eu mais precisava de você do meu lado sendo meu pontinho de luz. Foram tantos momentos, tantos obstáculos e tantos medos, mas uma coisa eu posso dizer com muita certeza: sou grata por ter compartilhado tudo isso com você. Obrigada mais uma vez por cada momento e cada detalhe. Agora comemoramos juntas mais uma conquista.

À minha “irmã” **Carla Maria Improta Dias**, que, apesar da distância, nunca deixou de ser presente em minha vida. Você foi um dos maiores presentes que esta faculdade pôde me dar e guardo você com muito amor e carinho. Muito obrigada por sempre me acolher e me cuidar nos momentos mais difíceis, quando eu estava mais vulnerável, me abraçando e se fazendo presente, sou extremamente grata por cada gesto e cada momento que passamos juntas.

À minha “irmã” **Gláucia Coletto Nunes**, que, a cada dia, se torna mais essencial em minha vida. Você sempre se fez presente tanto nos melhores momentos como nos mais difíceis, pronta para me dizer aquilo que fazia mais sentido e amenizando meu coração. Obrigada por sempre me apoiar, acreditar e me fazer acreditar que eu podia alcançar meus sonhos e superar cada obstáculo que surgia no decorrer do caminho. Sou extremamente grata por cada gesto e cada momento que passamos juntas, mais uma vez muito obrigada.

Obrigada a todos, amo vocês.

Agradecimentos...

À Faculdade de Odontologia de Araraquara (FOAr/UNESP), na pessoa de sua Diretora, **Prof^a. Dr^a. Elaine Maria Sgavioli Massucato**, e do Vice-Diretor, **Prof. Dr. Edson Alves de Campos**, por disponibilizar todos os recursos necessários para a realização desta pesquisa.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMA/UFSCar), em especial o Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV), nas figuras do **Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto** e **Prof. Dr. Oscar Peitl Filho**, à aluna de graduação **Anelise Simões Sampaio** e ao funcionário **José Rodrigues da Silva**. Muito obrigada por me acolherem em sua instituição estando sempre à disposição para me auxiliarem e compartilharem seus conhecimentos.

À Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Reabilitação Oral, **Prof^a. Dr^a. Ana Cláudia Pavarina**, e a todos os docentes do Curso de Pós-Graduação do Programa, por todo conhecimento compartilhado, dedicação e empenho em nossa formação como mestrandos.

À CAPES:

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Aos docentes da disciplina de Prótese Parcial Fixa Convencional e sobre Implantes, **Prof. Dr. José Maurício dos Santos Nunes Reis**, **Profª. Drª. Lígia Antunes Pereira Pinelli** e **Prof. Dr. Filipe de Oliveira Abi Rached**, que me acolheram e compartilharam seus conhecimentos, colaborando com meu desempenho profissional e pessoal.

Aos meus colegas de mestrado, em especial, **Camila Luiz Jabr**, **Mariana Citta**, **Diego Dantas Lopes dos Santos**, **Marcela Dantas Dias da Silva**, **Thais Soares Nunes**, **Cláudia Carolina Jordão**, **Camila Olga Tasso**, **Laís Medeiros Cardoso** e **Carlos Rangel de Moura Oliveira**, que sempre estiveram presente e se tornaram pessoas muito especiais.

À todos os funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, em especial, **Miriam Perpétua Comar Freza**, **Tania Aparecida Moreira dos Santos**, **Domenica Morvillo e Silveira**, **Marta Almeida de Ponte**, **Fernando Rogério Moura Leite**, **João Monti Júnior**, por toda paciência e por sempre estarem dispostos a ajudar. Obrigada por toda atenção.

Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação, **José Alexandre Garcia** e **Cristiano Afonso Lamounier**, por toda atenção, gentileza com que sempre me receberam, pela enorme paciência e competência e por resolverem tantas dúvidas.

Às funcionárias da Biblioteca, **Ana Cristina Jorge** e **Ceres Maria Carvalho Galvão de Freitas**, por toda disposição e atenção.

Ao **Laboratório de Microscopia Avançada** do Instituto de Química – Campus de Araraquara, em especial ao **Diego Luiz Tita**, pelas imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Obrigada por toda disposição e atenção.

Ao **Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas (LabCACC)** do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química – Campus de Araraquara, em especial à pós-doutoranda **Selma Gutierrez Antonio**, pelas análises dos resultados de difratometria de raios X. Obrigada por toda disposição e atenção.

“
*Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros
de gigantes.*”

— Isaac Newton

Vallerini BF. Influência dos tratamentos térmicos de nucleação na fração cristalina e morfologia dos cristais de dissilicato de lítio LaMaV CAD. [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2019.

RESUMO

Os materiais destinados a próteses odontológicas têm evoluído ao longo dos anos permitindo chegar a materiais cerâmicos com alta qualidade, sendo o dissilicato de lítio um dos materiais mais utilizados devido à sua ampla gama de indicações; isto é possível pois sua microestrutura está diretamente relacionada com suas boas propriedades mecânicas, físicas e óticas. O Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos está desenvolvendo um dissilicato de lítio do tipo fresado que permite obter próteses a um custo futuro mais acessível; porém, estudos ainda são necessários para otimizar a microestrutura. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência dos diferentes tratamentos térmicos de nucleação na fração cristalina e morfologia dos cristais de LaMaV CAD. Para tanto foram confeccionados discos (12 mm de diâmetro x 1,2 mm de espessura) de dissilicato de lítio LaMaV CAD e de IPS e.max CAD (grupo controle, n=3). Os discos de LaMaV CAD foram submetidos a recozimento a 380°C por 2h seguido de diferentes tratamentos térmicos de nucleação, processo no qual se variou o tempo e a temperatura compondo quatro subgrupos (n=3): T1 (1h30 por 500°C), T2 (3h por 500°C), T3 (6h por 500°C) e T4 (6h por 480°C). Os discos de IPS e.max CAD foram cristalizados de acordo com as recomendações do fabricante. Foram obtidas imagens em microscópio óptico de varredura (MEV) para caracterizar a microestrutura e quantificar a fração cristalina. Tal quantificação foi realizada utilizando-se o software *ImageJ*, pelo qual se obteve uma porcentagem estimada das fases vítreas e cristalina. Difração de raios-X foi realizada para se verificar, por meio do refinamento de Rietveld, as fases presentes nas amostras. As imagens de MEV foram analisadas descritivamente bem como os resultados referentes à fração cristalina. A análise de DRX mostrou picos de aproximadamente 86% de dissilicato de lítio para todos os grupos. As imagens feitas em MEV mostraram morfologia dos cristais em formato acicular e homogêneos para todos os grupos, e o grupo que mais se assemelhou ao grupo controle foi o Grupo T1. O Grupo T4 mostrou uma maior nucleação de cristais em relação ao controle. A fração cristalina (%) foi: C= 59,31; T1= 61,73; T2= 60,13; T3= 55,51 e T4= 57,52, mostrando que os grupos experimentais possuíam fração cristalina próxima à do controle. Concluiu-se que a temperatura de nucleação influenciou no tamanho e na quantidade dos cristais de dissilicato de lítio e que os tratamentos que apresentaram melhores resultados foram os submetidos aos tempos de 1 hora e 30 minutos a 500°C e 6 horas a 480°C.

Palavras-chave: Cerâmica. Tratamento térmico. Cristalização. Microscopia eletrônica de varredura. Difração de raios X.

Vallerini BF. Influence of heat treatment of the nucleation on the crystalline fraction and morphology of crystals of LaMaV CAD lithium disilicate [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2019.

ABSTRACT

Materials destined to dental prostheses have evolved over the years allowing reaching ceramics materials with high quality, lithium disilicate is one of the most used materials due to its wide range of indications, this is possible because its microstructure is directly related to its good mechanical, physical and optical properties. The Laboratory of Vitreous Materials (LaMaV) of the Federal University of São Carlos is developing a lithium disilicate in a milling type that allows prostheses to be obtained at a more affordable future cost, but studies are still necessary to optimize the microstructure. Thus, the aim of this study was to evaluate the influence of the different heat treatments of nucleation on the crystalline fraction and crystal morphology of the LaMaV CAD. Discs (12 mm diameter x 1.2 mm thickness) of LaMaV CAD lithium disilicate and IPS e.max CAD (control group, n = 3) were made. The LaMaV CAD discs were annealed at 380°C for 2h followed by different nucleation heat treatments in which time and temperature were varied by composing four subgroups (n = 3): T1 (1h30/500°C), T2 (3h/500°C), T3 (6h/500°C) and T4 (6h/480°C). The IPS e.max CAD discs were crystallized according to the manufacturer's recommendations. Microscopy electron scanning (SEM) images were obtained to characterize the microstructure and to quantify the crystalline fraction. This quantification was performed using the ImageJ software, in which an estimated percentage of the vitreous and crystalline phases were obtained. X-ray diffraction was performed to verify, through the refinement of Rietveld, the phases present in the samples. SEM images were analyzed descriptively as well as the results concerning the crystalline fraction. XRD analysis showed peaks of approximately 86% lithium disilicate for all groups. The SEM images showed the morphology of the crystals in an acicular and homogeneous format for all groups; the group that most resembled the control group was the T1 group. The T4 group showed higher nucleation of crystals in relation to the control. The crystalline fraction (%) was: C = 59.31, T1 = 61.73, T2 = 60.13, T3 = 55.51 and T4 = 57.52, showing that the experimental groups had crystalline fraction close to the control. It was concluded that the nucleation temperature influenced the size and quantity of the crystals of lithium disilicate, the treatments that presented the best results were those that received treatments at 1 hour and 30 minutes at 500°C and 6 hours at 480°C.

Keywords: Ceramics. Thermic treatment. Crystallization. Microscopy, electron, scanning. X-Ray diffraction.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 PROPOSIÇÃO	21
3 REVISÃO DE LITERATURA	22
3.1 Vitrocerâmicas à Base de Dissilicato de Lítio e sua Forma de Obtenção	22
3.2 Influência das Características Microestruturais	25
3.3 Processamento do Dissilicato de Lítio Fresado	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 Delineamento Experimental	29
4.2 Prova Piloto para Adequação da Metodologia	30
4.2.1 Processo de manufatura do dissilicato de lítio LaMaV CAD	30
4.2.2 Determinação das condições dos tratamentos térmicos de recozimento e nucleação	32
4.2.3 Confecção dos espécimes do grupo controle	35
4.2.4 Difração de raios X	36
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	36
4.2.6 Quantificação da fração cristalina	37
4.3 Grupos Experimentais	37
4.4 Forma de Análise dos Resultados	38
5 RESULTADOS	39
6 DISCUSSÃO	55
7 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas odontológicas têm sido um dos materiais de escolha quando se trata de restaurações estéticas indiretas, principalmente nos casos que envolvem dentes anteriores em consequência da sua alta capacidade de mimetizar os tecidos dentais. Atualmente, com as cerâmicas de alto conteúdo cristalino, torna-se viável substituir as estruturas metálicas utilizadas em restaurações metalocerâmicas por estruturas totalmente cerâmicas, e isso é possível devido à biocompatibilidade, capacidade estética e resistência mecânica adequada desses materiais¹⁻⁵.

As cerâmicas com maior resistência mecânica são as cerâmicas à base de alumina e zircônia⁵. A zircônia possui a melhor indicação quando se trata de resistência mecânica por sua transformação matersintica que gera uma melhor resistência à flexão e tenacidade à fratura⁶, porém apresentando uma baixa transmitância⁷, o que força o cirurgião-dentista a usar porcelanas de cobertura juntamente com a zircônia quando se necessita de uma estética mais aprimorada. No entanto, essa prática limita o sucesso clínico, pois é comum ocorrer fraturas dentro da porcelana de revestimento, comprometendo o resultado final do material⁸⁻¹¹. Contudo, novos materiais, como as vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), têm ampliado as indicações para próteses de múltiplos elementos, visto que possuem resistência à flexão entre 300 e 400 MPa, tenacidade à fratura entre 2,8 e 3,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ e excelentes propriedades óticas^{6-8,12-16}, podendo também ser utilizadas para confeccionar inlays, onlays, coroas parciais e totais unitárias anteriores e posteriores¹⁷⁻²² e pilares de prótese sobre implante⁵.

Considera-se que, quanto maior a estética do material, menor sua resistência à fratura, isto porque cerâmicas mais estéticas possuem uma maior fase vítrea e uma menor fase cristalina, contudo a resistência também depende do tamanho do cristal, do tipo de fase e também da porosidade²¹, bem como da translucidez, que não é ditada somente pela quantidade de fase cristalina, mas também pelo tamanho dos cristais e pelo índice de refração das duas fases, uma vez que o controle do tamanho dos cristais e do índice de refração das fases pode permitir obter tanto resistência quanto estética⁶. Assim, com um adequado desenho da microestrutura,

que pode ser alterada em função de diferentes tratamentos térmicos de recozimento e nucleação, é possível encontrar materiais que aliem esses dois fatores.

As vitrocerâmicas são materiais policristalinos fabricados por cristalização de vidros de acordo com um tratamento térmico controlado que promove nucleação e crescimento de cristais. O material resultante pode ser composto por uma ou mais fases cristalinas embebidas em uma matriz vítrea, cuja fração volumétrica cristalizada pode variar de partes por milhão a quase 100%²³, e possuem resistência ao desgaste, resistência química, resistência à flexão, dureza, tenacidade à fratura e estabilidade dimensional otimizadas em relação a outros vidros^{5-11,24-27}. As propriedades das vitrocerâmicas dependem basicamente de mudanças na composição e no processo de tratamento térmico¹⁷.

A vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio apresenta uma cristalização mais fácil do que alguns materiais vítreos, pois sofre nucleação homogênea^{9,19,28} e pode ser processada de duas formas: pastilhas para injeção e blocos para fresagem em CAD/CAM (Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing). Além disso, novas vitrocerâmicas têm sido desenvolvidas em função dos requisitos estéticos e mecânicos da atual odontologia em face às necessidades dos pacientes.

A rota convencional do processo de produção das vitrocerâmicas consiste nas etapas de fusão (geralmente na presença de um ou mais agentes nucleantes), homogeneização e indução da cristalização interna por meio do controle de diferentes tratamentos térmicos, resultando em um material praticamente sem poros. A etapa de cristalização é fundamentada na cinética de transformação, que consiste em desenvolver um protocolo de tempo e temperatura para conversão do vidro em vitrocerâmica, considerando-se que a seleção desses dois fatores afeta de forma significativa a evolução da fração cristalina²³. Ou seja, a fração cristalina é controlada pelos estágios de nucleação e crescimento de cristais, estágios esses que podem variar de acordo com a temperatura e o tempo para ambas as condições^{24,29,30}. Os tratamentos térmicos aos quais as vitrocerâmicas são submetidas permitem obter uma microestrutura desejada e otimizar as propriedades do material, havendo um aumento da resistência mecânica dos materiais frágeis^{29,30}. Já se sabe que as características microestruturais influenciam as propriedades mecânicas em decorrência da morfologia, do tamanho e da fração cristalina, sendo ideal que os cristais de dissilicato de lítio sejam homogêneos, apresentem formato acicular e tamanho de aproximadamente 5 μ m^{6,31-33}. Essas características irão

permitir a máxima fração cristalina (em torno de 70% em volume)^{21,31,32,34}; contudo, além da fração cristalizada, é importante avaliar o efeito do tamanho dos cristais.

Ante o exposto, e por saber que, alterando-se o tempo e a temperatura de nucleação da formulação previamente testada, consegue-se alterar a microestrutura do dissilicato de lítio, torna-se oportuno avaliar o efeito de diferentes tempos e temperaturas de tratamentos térmicos de nucleação nas características microestruturais e fração cristalina do dissilicato de lítio fresado produzido pelo Laboratório de Materiais Vítreos - LaMaV/UFSCar comparando-o com um material usualmente utilizado no mercado odontológico a fim de se obter um material com uma melhor homogeneidade de cristais e fração cristalina e uma maior viabilização em relação ao custo.

2 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo foi avaliar, por meio de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios X, o efeito de diferentes tempos e temperaturas de tratamentos térmicos de nucleação, respectivamente, nas características microestruturais (geometria, tamanho e fração cristalina) e nas fases presentes no dissilicato de lítio fresado produzido pelo LaMaV/UFSCar. Como grupo controle foi utilizado o IPS e.max CAD.

Hipóteses do presente estudo:

H_0 – Ante os diferentes tratamentos térmicos de nucleação não há alteração das características microestruturais (fração cristalina ou geometria ou tamanho dos cristais) e fases do dissilicato de lítio entre os grupos;

H_1 – Ante os diferentes tratamentos térmicos de nucleação há alteração das características microestruturais (fração cristalina ou geometria ou tamanho dos cristais) e fases do dissilicato de lítio entre os grupos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Há 40 anos a literatura vem explorando a importância científica e tecnológica das vitrocerâmicas - inúmeros estudos foram realizados e artigos publicados nesse período aprofundando temas como a cinética de cristalização e a evolução microestrutural desses materiais³⁷. As vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio estão sendo amplamente utilizadas devido às suas qualidades e boas características e entre suas diversas indicações há a sua aplicação no mercado odontológico^{20,21,38,39}.

3.1 Vitrocerâmicas à Base de Dissilicato de Lítio e sua Forma de Obtenção

As vitrocerâmicas são materiais policristalinos produzidos pelo processo de cristalização por meio de tratamentos térmicos controlados, promovendo a nucleação e o crescimento cristalino de uma ou mais fases cristalinas incorporadas a uma matriz vítrea^{5,8-11,17,24,40-47}. As propriedades das vitrocerâmicas dependem da sua composição e dos processos de tratamentos térmicos, sendo possível, ao controlar suas características microestruturais, aumentar a aplicabilidade desse material^{17,18,24,40}. O dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) é a vitrocerâmica mais conhecida na área odontológica, graças a sua biocompatibilidade, capacidade estética, translucidez⁷ e resistência mecânica, permitindo a substituição das restaurações que possuem infraestrutura metálica por estruturas totalmente cerâmicas^{1-5,7,32,48}.

As cerâmicas vítreas à base de dissilicato de lítio ainda apresentam uma boa capacidade de cristalização, propriedades mecânicas elevadas e alta resistência química^{12,25-27,32,40,41,49,50}. Essas vitrocerâmicas são produzidas a partir de materiais vítreos, associados ou não a um agente nucleante dissolvido, como óxido de titânio, óxido de fósforo, óxido de zircônio, prata ou ouro, o qual sofre fusão quando submetido a temperaturas de 900°C a 1600°C^{21,39,51}. Forma-se então um vidro que, após novo tratamento térmico, se transforma em uma vitrocerâmica. Vasconcelos³⁹ (2002) e Montazerian e Zanotto⁵¹ (2016) relataram que, além da resistência, essa vitrocerâmica pode apresentar baixa condutividade elétrica, dilatação térmica próxima a zero e ser termicamente mais estável porque possui uma estrutura molecular mais organizada do que os vidros^{39,51}.

Após a fusão dos materiais vítreos, é realizado um novo tratamento térmico, o

qual promove a formação dos cristais, etapa esta denominada cristalização²³. Esse processo consiste em etapas, como a nucleação controlada e o crescimento dos cristais, que promove um produto final com propriedades mecânicas superiores a do vidro^{17,43,45-47,52}. A cristalização depende de fatores como histórico térmico, aditivos, agentes nucleantes e composição química^{18,53-63}.

Os autores Sati et al.⁶⁴ (1992) e Cadioli³⁸ (2009) relataram que durante o processo de cristalização pode ocorrer nucleação homogênea ou heterogênea e crescimento de cristais. Na nucleação homogênea a partícula pode ser nucleada em qualquer ponto do sistema e esse processo ocorre em alguns materiais altamente puros, em condições específicas, pois não existem sítios preferenciais para nucleação^{23,38}. Esse processo ocorre por meio do movimento aleatório dos átomos e/ou moléculas resultando na ordenação dos mesmos⁶⁴. Ao se formar a fase cristalina, ocorre uma variação de energia do sistema, sendo uma negativa, que se refere à energia de cristalização liberada por volume durante o processo, e outra positiva, que consiste na energia gasta para se criar uma nova superfície³⁸. Estas informações são detectadas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC)²³ e permitem fazer um desenho microestrutural do material otimizando suas propriedades, ou seja, é possível preestabelecer o tamanho, o formato e a quantidade dos cristais.

A nucleação heterogênea, segundo Sati et al.⁶⁴ (1992), Braun²⁹ (2008) e Cadioli³⁸ (2009), ocorre pela presença de impurezas ou defeitos na superfície dos vidros que desenvolvem um núcleo com raio acima do tamanho crítico. Essas superfícies estranhas também podem atuar como agentes nucleantes, que agem na redução da barreira termodinâmica crítica da energia livre de superfície para formação do núcleo, ocasionando o seu decréscimo e aumentando a taxa de nucleação^{29,38}.

O dissilicato de lítio possui dois mecanismos diferentes que são potencialmente responsáveis por sua cristalização, denominados nucleação superficial e volumétrica. Segundo os autores Höland e Beall⁶⁵ (2002), o predomínio do mecanismo ocorre durante o processo de nucleação e depende da composição inicial do vidro e dos agentes de nucleação. O óxido de fósforo (P_2O_5) é o agente nucleante heterogêneo mais utilizado para o vidro^{49,57,65}. Esse reagente facilita a cristalização volumétrica dos vidros à base de dissilicato de lítio; no entanto há diferentes explicações para o efeito de nucleação do P_2O_5 . De acordo com Hallmann

et al.⁵ (2018), o volume controlado da cristalização do dissilicato de lítio baseado no precursor metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) associado ao agente nucleante P_2O_5 permite desenvolver vitrocerâmicas com propriedades mecânicas e estéticas superiores⁵.

Altas concentrações de agente nucleante afetam a microestrutura das vitrocerâmicas, deixando-a mais densa e alterando a morfologia dos cristais^{5,56}. Hallmann et al.⁵ (2018) estudaram a influência do P_2O_5 na estrutura do dissilicato de lítio e verificaram que o P_2O_5 não só afetou a morfologia dos cristais e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, como também as composições das fases. Em seu trabalho observaram uma diminuição do tamanho dos cristais de acordo com o aumento do conteúdo de P_2O_5 e alteração na morfologia dos cristais, que passaram do formato de haste para formato acicular. No entanto, o aumento do conteúdo de P_2O_5 fez com que as propriedades mecânicas se tornassem inferiores⁵.

Além desse agente nucleante, o óxido de zircônio (ZrO_2) também é conhecido por promover o processo de nucleação; no entanto, de acordo com Höland e Beall⁶⁵ (2002) e Meliegy e Noort⁶⁶ (2012), ainda não se sabe exatamente qual é o papel desse agente de nucleação para o dissilicato de lítio^{65,66}. Hallmann et al.⁵ (2018) relataram que a zircônia como agente nucleante, exerce um papel negativo sobre as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, pois dificulta o aumento de cristais de dissilicato de lítio. O aumento da temperatura de cristalização da primeira etapa nos casos em que há tratamentos térmicos de dois passos é uma possível solução para reduzir esse efeito. Assim, é importante ressaltar que a composição química, os agentes de nucleação, os aditivos e os tratamentos térmicos controlam as composições de fases e a morfologia dos cristais^{65,66}.

Após o núcleo estável ser formado pelo processo de nucleação (homogêneo/heterogêneo), ele cresce ocorrendo o processo conhecido como crescimento cristalino, que pode ser dividido em três tipos para os vidros: crescimento normal, em espiral e controlado por nucleação superficial secundária^{29,38}. Esse processo consiste em adições sucessivas de átomos precedentes da fase líquida, formando cristais que irão crescer de acordo com a fase em que se encontra^{29,38}.

São necessárias duas etapas de tratamento térmico, no processo de crescimento cristalino para produzir as vitrocerâmicas processadas pelo sistema de

fresagem. De acordo com o estudo de Hallmann et al.⁵ (2018), a primeira etapa consiste em um tratamento térmico que varia de 530°C a 700°C, promovendo o crescimento da fase metassilicato de lítio. Em seguida é realizado um novo tratamento térmico com temperatura em torno de 850°C que irá promover uma microestrutura com formato acicular^{22,67} e intertravada de cristais de dissilicato de lítio, que possui alta resistência. Tal processo ocorre de acordo com a seguinte equação de reação de estado sólido: Li_2SiO_3 (cristal) + SiO_2 (vidro) \rightarrow $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (cristal)^{5,6,17,49,56,59,68-72}.

O metassilicato de lítio é considerado uma fase com propriedades mecânicas inferiores, a qual precede a fase dissilicato de lítio⁵. A precipitação do metassilicato de lítio é o estágio inicial da cristalização (em torno de 40% em volume e tamanho dos cristais entre 0,2 a 1 μm)^{5,73,74} e desaparece de acordo com o aumento da temperatura na etapa de cristalização final^{5,37,57,73,74}. De acordo com Lien et al.⁵⁹ (2015), a vitrocerâmica, ao receber tratamento térmico para cristalização adicional com temperaturas abaixo de 780°C, apresenta uma maior quantidade de metassilicato de lítio, o que promove uma baixa resistência a este material. Quando esta vitrocerâmica é tratada a temperaturas acima de 780°C há um aumento da transformação do metassilicato em dissilicato de lítio, proporcionando um aumento na sua resistência^{37,59,75,76}. A vantagem da fase metassilicato de lítio é que esta é considerada uma fase cristalina que possui cristais em formato de placa, o que facilita o processo de fresagem sem que ocorra o desgaste prejudicial das brocas^{5,37,49,56} ampliando as indicações de restaurações dentárias indiretas confeccionadas pela tecnologia CAD/CAM.

3.2 Influência das Características Microestruturais

As vitrocerâmicas podem ser projetadas a partir do controle da etapa de cristalização, permitindo-se produzir materiais com as propriedades desejadas⁵⁷. A microestrutura impacta nas propriedades físicas dos materiais bem como nas propriedades óticas^{5,49,67}, e, além disso, sabe-se que as propriedades mecânicas dependem de características microestruturais como morfologia, tamanho e fração cristalina^{6,31-33,72}, além do estresse interno micromecânico que ocorre durante o resfriamento devido à disparidade elástica e térmica entre os constituintes das

fases^{49,67}. Segundo Martins et al.²¹ (2010), a máxima fração cristalina está diretamente relacionada com melhorias significativas das propriedades mecânicas por meio do aumento dos valores do módulo de elasticidade e, conseqüentemente, pela limitação na propagação de trincas²¹. Segundo Denry e Holloway⁷⁷ (2010) e Kern⁷⁸ (2017), a alta resistência mecânica dessas vitrocerâmicas ocorre devido a associação da microestrutura intertravada e à forma dos cristais, sendo a microestrutura caracterizada pela alta cristalinidade e razão de aspecto dos grãos, que promove a cobertura e impedimento da propagação de trincas^{6,46,49,56,57,59-62,71,77-79}.

Li et al.⁸⁰ (2016) observaram que a propriedade de resistência à flexão depende do tamanho dos cristais de dissilicato de lítio, os quais podem ter seus comprimentos e diâmetros aumentados com o aumento da temperatura na etapa de crescimento cristalino do dissilicato de lítio⁸⁰. Segundo os autores, a resistência à flexão das vitrocerâmicas possui relação com a tensão microresidual, não somente devido à incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica da fase cristalina com a matriz de vidro, mas também com a forma dos cristais⁸⁰.

Os estudos de Braun²⁹ (2008), Braun et al.³⁰(2018) e Kanmoy et al.²⁴ (2018) descreveram que a fração cristalina pode variar de acordo com a temperatura e o tempo de nucleação e de crescimento de cristais e sabe-se que os tratamentos térmicos permitem obter a microestrutura desejada e otimizam as propriedades das vitrocerâmicas, aumentando a resistência mecânica dos materiais frágeis^{24,29,30}. Kanmoy et al.²⁴ (2018) observaram que o tamanho dos cristais pode variar de acordo com a variação de temperatura, sendo possível observar com o aumento da temperatura um aumento das dimensões dos cristais. Assim, quanto maior a temperatura de crescimento, melhor a fase em decorrência do aumento da fase dissilicato de lítio²⁴. Além disso, os tratamentos térmicos podem interferir nos mecanismos de aprisionamento e dificultar a propagação de trincas superficiais, e isso ocorre devido as alterações que esses tratamentos irão gerar na superfície e também pelos defeitos produzidos pelo crescimento cristalino^{24,29,30}.

Pensando na possibilidade de alteração da microestrutura e otimização das propriedades mecânicas e óticas, pesquisadores do Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) iniciaram o desenvolvimento de duas vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio, sendo uma indicada para processamento por injeção (LaMaV Press) e a outra por fresagem

(LaMaV CAD). Os materiais foram projetados com auxílio dos software *SciGlass* e *Interglad* para que as fases vítrea e cristalina apresentassem coeficientes de expansão térmica similares (11.10^{-6}C^{-1}). Vários estudos foram desenvolvidos e mostraram dureza Vickers próximo a 6,0 gigapascal, controle de translucidez capaz de produzir materiais opacos ou translúcidos e não citotoxicidade³¹, além da resistência ao desgaste³⁵ e adesão das próteses³⁶.

3.3 Processamento do Dissilicato de Lítio Fresado

A tecnologia CAD/CAM tem por objetivo simplificar, automatizar e garantir qualidade das próteses odontológicas. Bernardes et al.⁸¹ (2012) descreveram em seu trabalho que nesse processo é realizado o escaneamento do modelo de gesso ou da arcada dentária com escâneres de bancada ou intraorais, respectivamente. Após digitalizar as imagens, estas são importadas para software de planejamento e de manipulação das imagens, o que irá permitir que o projetista trabalhe com as imagens e confeccione o trabalho protético com o auxílio de ferramentas específicas. Realizado o planejamento CAD, inicia-se a manufatura da peça protética, que consiste na reprodução da imagem virtual trabalhada no software CAD. Esta etapa é feita por uma máquina controlada por computador realizando a fresagem das peças nos blocos, com alta precisão, a partir de uma lista de movimentos escrita por códigos específicos, tendo como produto final a peça projetada⁸¹.

Comercialmente há diversos dissilicatos de lítio já disponíveis como IPS e.max CAD (Ivoclar Vivadent), Rosetta CAD/CAM (Hass), Celmat (Smart Dent) e T-Lithium CAD (Talmax), que são materiais fresados^{9,19,28}. As indicações para os materiais com processamento CAD/CAM são: confecção de facetas, inlays, onlays, coroas parciais, coroas anteriores e posteriores e infraestruturas de implantes para restaurações unitárias^{22,82}, visto que o dissilicato de lítio possui alta resistência à flexão variando de 300 e 400 MPa, alta tenacidade à fratura variando de 2,8 e 3,5 Mpa^{1/2} e excelentes propriedade óticas^{6-8,12-16}. Esse material apresenta como contraindicações: facetas sobre coroas de molares, estrutura remanescente insuficiente, bruxismo, entre outros usos não citados nas indicações para o sistema⁸².

Apesar da grande diversidade de indicações, Myers et al.⁸³ (1994) e Mitov et al.⁸⁴ (2008) relataram que ainda há vários aspectos dos materiais cerâmicos que necessitam de aprimoramento, como, por exemplo, a distribuição de defeitos estruturais ou de falhas em quantidades e tamanhos críticos, em relação aos materiais metalocerâmicos^{83,84}. Segundo Myers et al.⁸³ (1994), o crescimento de trinca subcrítico ou lento (*Slow Crack Growth – SCG*) é um fenômeno que ocorre nas cerâmicas provocando a propagação de microtrincas em um longo período de tempo, diminuindo a sobrevida do material⁸³.

Song et al.¹⁵ (2016) relataram que as vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio apresentam uma resistência quatro vezes maior que as porcelanas feldspáticas¹⁵; no entanto, segundo Kelly³⁴ (2004) e Martins⁷³ (2011) os materiais totalmente cerâmicos ainda apresentam um menor desempenho estrutural quando comparados às infraestruturas metálicas^{34,73}. Isso ocorre pois, de acordo com Martins et al.⁷³ (2010) as cerâmicas possuem menor resistência mecânica principalmente quando submetidas a tensões de tração²¹. É importante que as propriedades dos materiais totalmente cerâmicos sejam aprimoradas pois, desta forma, é possível se obter materiais com resistência e propriedades mecânicas superiores às atuais⁸⁵.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Delineamento Experimental

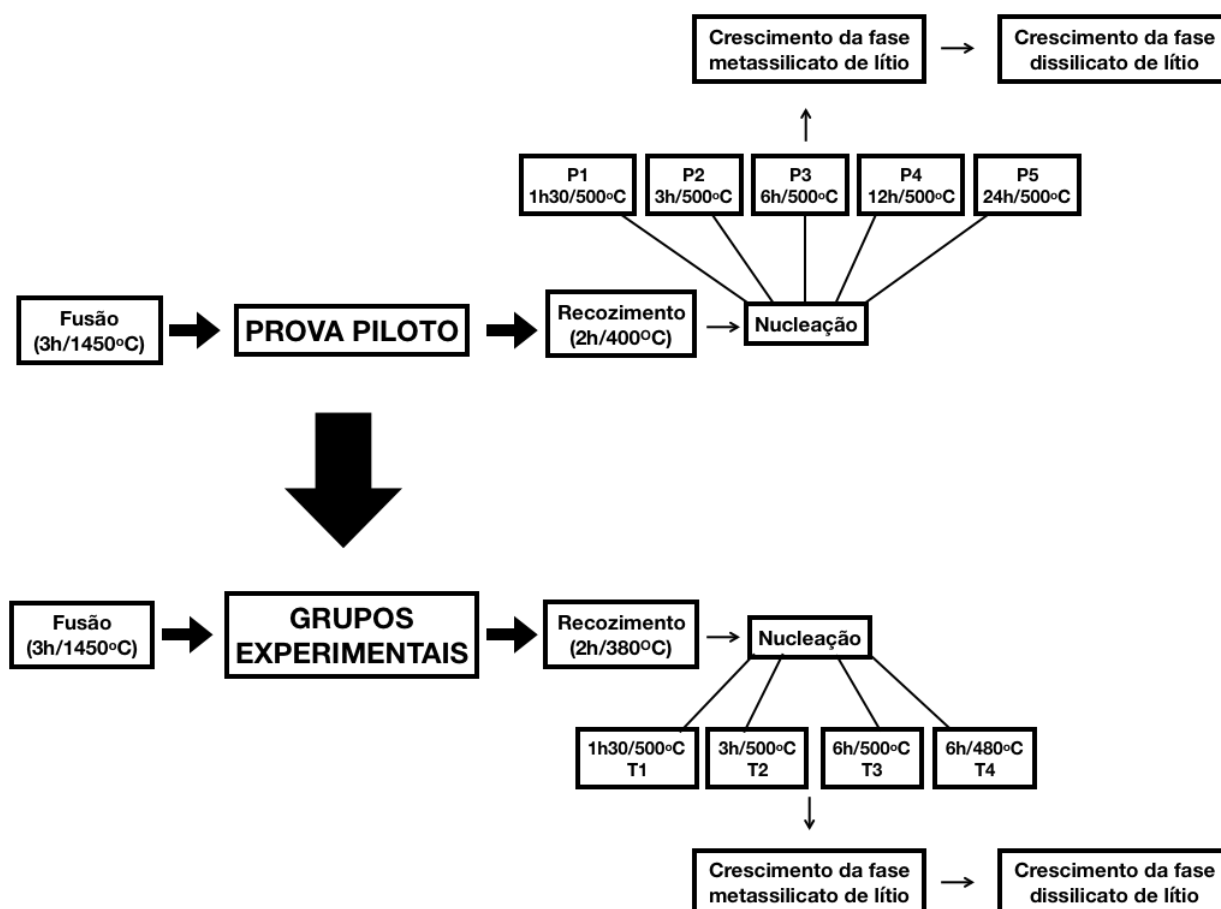
Foram determinados, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX), os tratamentos térmicos de nucleação mais adequados para obtenção de cristais homogêneos de dissilicato de lítio e fração cristalina que permitam otimizar as propriedades mecânicas desse material.

A presente pesquisa foi dividida em duas etapas:

- i. Adequação da prova piloto para determinação dos melhores tratamentos térmicos de nucleação, analisando as fases presentes e a microestrutura dos cristais para determinação dos grupos experimentais;
- ii. Determinação dos grupos experimentais perante os tratamentos térmicos de nucleação mais adequados para obtenção do LaMaV CAD e que atendam aos pré-requisitos de homogeneização, dimensões, formatos de cristais e fases presentes.

No organograma representado na Figura 1, estão dispostas as sequências adotadas de tratamentos térmicos com seus respectivos tempos e temperaturas.

Figura 1 – Etapas dos tratamentos térmicos adotadas na prova piloto (etapa i) e nos grupos experimentais (etapa ii) para o LaMaV CAD



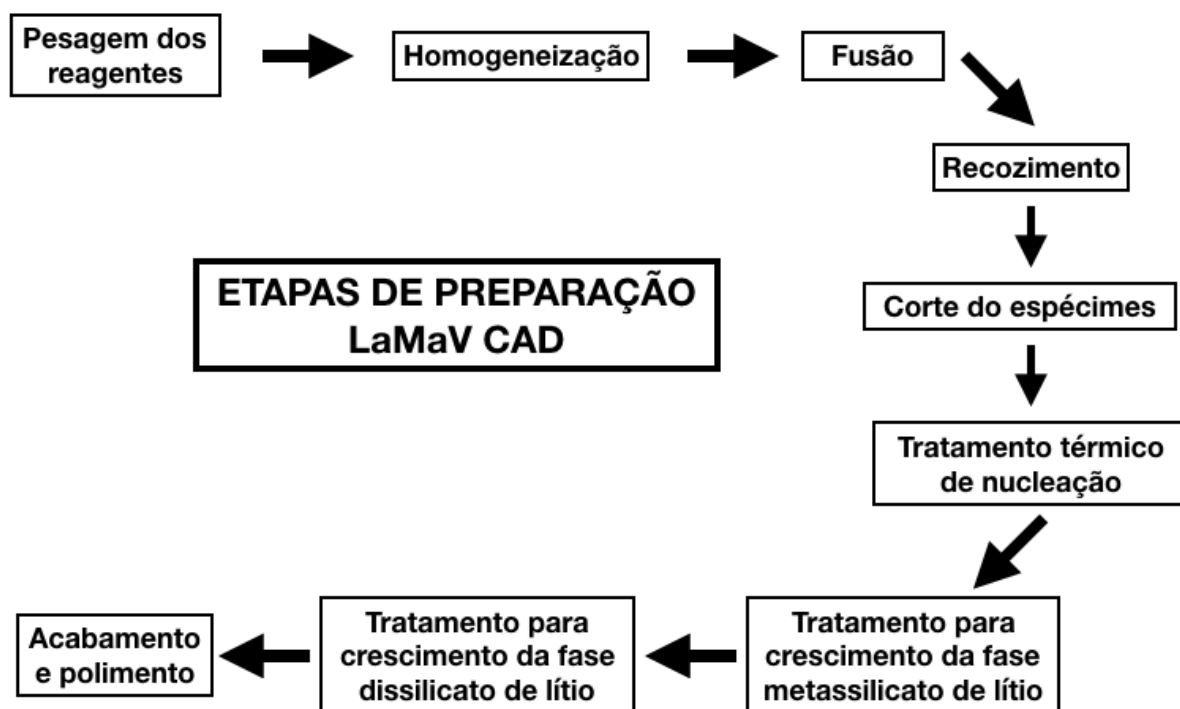
Fonte: Elaboração própria.

4.2 Prova Piloto para Adequação da Metodologia

4.2.1 Processo de manufatura do dissilicato de lítio LaMaV CAD

O fluxograma representado na Figura 2 ilustra as etapas realizadas durante a preparação dos espécimes LaMaV CAD para melhor entendimento da sequência de confecção das amostras.

Figura 2 – Fluxograma das etapas de preparação dos espécimes LaMaV CAD



Fonte: Elaboração própria.

Foi realizada a pesagem individual dos reagentes (Carbonato de Potássio, Óxido de Alumínio, Óxido de Antimônio III, Carbonato de Bário, Dióxido de Silício, Carbonato de Cálcio, Carbonato de Lítio, Fosfato de Potássio Monobásico e Óxido de Magnésio), constituintes do LaMaV CAD, com base nos software *SciGlass* e *Interglad* e dados experimentais anteriores³¹. Em seguida, esses reagentes foram colocados em um frasco de polietileno com tampa, sendo realizada a homogeneização (Turbula, Switzerland) durante 4 horas (Figura 3a).

Após a homogeneização de toda a mistura, foi realizada a fusão da vitrocerâmica em cadinho de platina a 1450°C por 3h em forno Deltech Inc. (Denver, Colorado, 80216) (Figura 3b), e, durante esse período o vidro foi vertido e moído manualmente três vezes para garantir sua completa homogeneização. O vidro foi vertido em moldes de aço inoxidável com geometria cilíndrica, que foi utilizado para definição das condições de tratamentos térmicos de nucleação.

Figura 3 – a) Homogeneização dos reagentes; b) Fusão da vitrocerâmica



Fonte: Elaboração própria.

4.2.2 Determinação das condições dos tratamentos térmicos de recozimento e nucleação

O LaMaV CAD foi submetido a tratamento térmico de recozimento e a uma série de diferentes tratamentos térmicos de nucleação, variando-se tempo e temperatura, até encontrar as melhores condições contendo a máxima fração cristalina e cristais com homogeneidade e morfologia adequada para posterior realização de ensaios mecânicos.

Foi realizado recozimento em forno EDG 7000 (EDG, São Carlos, São Paulo, Brasil), (Figura 4) a 400°C por 2 horas, em temperatura próxima da temperatura de transição vítrea, por tempo suficiente para aliviar as tensões geradas no processo de fusão. O recozimento é uma etapa importante para diminuir ou eliminar as tensões geradas durante o rápido resfriamento do vidro que acontece após a etapa de fusão, evitando assim que as amostras quebrem durante o manuseio ou no corte.

Figura 4 – Forno de recozimento EDG 7000



Fonte: Elaboração própria.

Após o recozimento das amostras vítreas, os espécimes cilíndricos foram cortados em cortadeira metalográfica SYJ-150 Low-Speed Diamond Saw (MTI, Richmond, Califórnia, EUA) com disco diamantado (Series 15LC Diamond, Buehler, Illinois, EUA), a 200 rpm e refrigeração à água (Figura 5) para se obter 15 discos com dimensões aproximadas de 12 mm de diâmetro x 1,2 mm de espessura, mensuradas por meio de paquímetro digital (500-144B, Mitutoyo Sul Americana, Suzano, SP, Brasil). A contração de sinterização deste material é de aproximadamente 3%³¹.

Figura 5 – Cortadeira metalográfica SYJ-150 Low-Speed Diamond Saw, com o disco diamantado



Fonte: Elaboração própria.

Em seguida, as amostras foram randomicamente divididas em cinco grupos ($n= 3$) para a realização dos diferentes tratamentos térmicos de nucleação (Tabela 1 e Figura 1), seguidos dos tratamentos de crescimento das fases metassilicato e dissilicato de lítio*, pois o processo de cristalização consiste em três etapas, sendo uma de nucleação (surgimento dos cristais), uma de crescimento dos cristais da fase metassilicato de lítio (fase adequada para usinagem) e outra de transformação da fase metassilicato para a fase dissilicato de lítio.

A temperatura e o tempo de tratamento de nucleação foram determinados com base nos resultados de DSC (calorimetria diferencial de varredura), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX); obtidos em estudo prévio³¹. Neste estudo determinou-se como grupo padrão o tratamento que recebeu recozimento a 400°C seguido do tratamento térmico de nucleação de 3 horas a 500°C.

* Temperaturas e tempos dos tratamentos térmicos de crescimento da fase metassilicato e dissilicato de lítio protegidos por processo de patente.

Tabela 1 – Descrição dos grupos da prova piloto com suas temperaturas de recozimento, e diferentes tempos e temperaturas de tratamento de nucleação – Araraquara – 2018

Grupo	Recozimento (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
P1	400	1,5	500
P2	400	3	500
P3	400	6	500
P4	400	12	500
P5	400	24	500

Fonte: Elaboração própria.

Após todos os tratamentos térmicos (de nucleação, de crescimento de fase metassilicato de lítio e de crescimento de fase dissilicato de lítio), foi realizada a padronização das superfícies dos discos utilizando-se lixas de carbeto de silício #200, #320, #400, #600, #1000 e #1200 (401Q, 3M ESPE, Sumaré, SP, Brasil) a 200 rpm com irrigação constante em politriz (Aropol, Arotec, São Carlos, SP, Brasil), e polimento com solução aquosa de óxido de cério em politriz METMAXIMILLE (Bela Vista, SP, Brasil) a 200 rpm.

4.2.3 Confeccção dos espécimes do grupo controle

Blocos de IPS e.max CAD foram usinados em torneiro mecânico em formato cilíndrico e cortados em cortadeira metalográfica SYJ-150 Low-Speed Diamond Saw (MTI, Richmond, Califórnia, EUA), com disco diamantado (Series 15LC Diamond, Buehler, Illinois, EUA) a 200 rpm e refrigeração à água (Figura 5), obtendo-se três discos com dimensões aproximadas de 12 mm de diâmetro x 1,2 mm de espessura, mensurados por meio de paquímetro digital (500-144B, Mitutoyo Sul Americana, Suzano, SP, Brasil).

Um ciclo de cristalização foi realizado em forno Programat P310 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), de acordo com as recomendações do fabricante, com os parâmetros adotados conforme Tabela 2. Tal ciclo refere-se ao crescimento de fase dissilicato de lítio.

Tabela 2 – Recomendações de temperatura fornecidas pela Ivoclar Vivadent para o ciclo de cristalização adicional do IPS e.max CAD

	IPS e.max CAD
Temperatura de Serviço (°C)	403
Tempo de fechamento (min)	6
Acréscimo de temperatura (°C/min)	90
Temperatura de cristalização (°C)	820
Tempo de manutenção (min)	7
Temperatura de abertura (°C)	700

Fonte: Ramos¹⁹.

O acabamento e polimento dos espécimes de IPS e.max CAD seguiram os mesmos procedimentos descritos no item 4.2.2.

4.2.4 Difração de raios X

Com o intuito de identificar as fases cristalinas presentes, os espécimes de todos os grupos (n= 3) foram analisados em difratômetro de raios X (RINP2000, RIGAKU, São Paulo, SP, Brasil) utilizando-se radiação Cu-K $\alpha_{1,2}$, com varredura entre 10° e 60°, passo angular de 0,02°, varredura contínua em 3°/min. As fases cristalinas foram identificadas com o banco de dados PDF+2 e os refinamentos das estruturas cristalinas foram realizados pelo método de Rietveld.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

Foi realizada a caracterização qualitativa dos cristais para os espécimes de todos os grupos (n= 3); as amostras analisadas foram as mesmas utilizadas no DRX. Para tanto, utilizou-se microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JSM6610LV, Akishima, Tóquio, Japão) com os espécimes recobertos com carbono o que possibilitou a verificação da geometria, quantidade e tamanho dos cristais presentes em cada uma das três amostras.

4.2.6 Quantificação da fração cristalina

Foi realizada a quantificação da fração cristalina utilizando-se o software *ImageJ* (National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, EUA), obtendo-se o percentual estimado referente à fase vítrea e à fase cristalina. Para tanto, seis imagens de cada grupo foram selecionadas para padronização com relação a: dimensões (1092 X 776 pixels), excluindo-se as bordas e a barra de informações das imagens; ajuste de *White balance* adotando-se temperatura 8 e tonalidade 5 e ajustes básicos (exposição= -4, brilho= -22, contraste= 100, vibração= 37 e saturação= 100), todos estes feitos no programa *Fotor Photo Editor* (versão 3.5.1). As imagens foram analisadas utilizando a função *Make Binary* do software *ImageJ*, que converte as imagens para preto e branco, permitindo um cálculo aproximado mais fidedigno dos percentuais⁸⁶.

4.3 Grupos Experimentais

Para a realização dos grupos experimentais, optou-se por realizar um recozimento 20°C abaixo do realizado na prova piloto, essa escolha foi tomada pois, ao se realizar as análises de MEV para a prova piloto foi observado que os grupos P1, P2, P3, P4 e P5 apresentavam cristais com características heterogêneas, mostrando não estar de acordo com os pré-requisitos determinados. Sendo assim, um novo lote de dissilicato de lítio foi preparado da mesma forma que a descrita no item 4.2.1. Após o corte e acabamento dos discos (item 4.2.2) realizou-se tratamento térmico de recozimento a 380°C, seguido de quatro diferentes tratamentos térmicos de nucleação, denominados Grupos T1, T2, T3 e T4, sendo adicionado o grupo T4 aos grupos experimentais em decorrência das características heterogêneas apresentada na imagem de MEV do grupo T3, desta forma foi realizada a redução em 20°C no tratamento de nucleação, passando de 500°C para 480°C, e matando o mesmo tempo de tratamento. Os grupos experimentais estão descritos na Tabela 3 e Figura 1, seguidos dos tratamentos térmicos de crescimento da fase metassilicato e dissilicato de lítio.

Tabela 3 – Descrição dos grupos experimentais com suas temperaturas de recozimento, e diferentes tempos e temperaturas de tratamento de nucleação – Araraquara – 2018

Grupo	Recozimento (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
T1	380	1,5	500
T2	380	3	500
T3	380	6	500
T4	380	6	480

Fonte: Elaboração própria.

O acabamento e polimento dos espécimes dos grupos experimentais seguiram os mesmos procedimentos descritos no item 4.2.2, seguido da execução das análises de DRX, MEV e quantificação de cristais, de acordo com os protocolos descritos nos itens 4.2.4, 4.2.5 e 4.2.6, respectivamente.

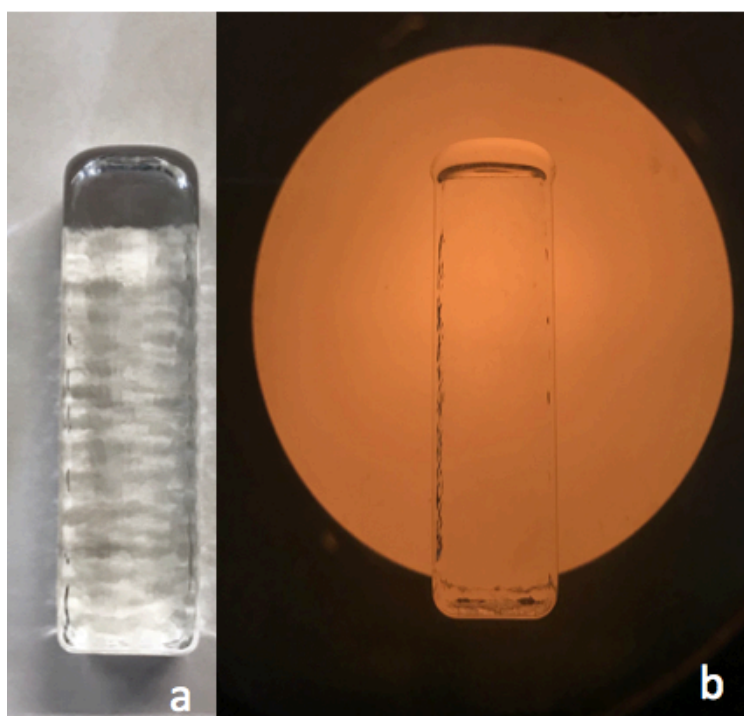
4.4 Forma de Análise dos Resultados

Todas as análises foram realizadas de forma descritiva, ou seja, o tamanho e a morfologia dos cristais por meio das imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), a fração cristalina obtida por meio da análise das imagens no software *ImageJ* e os resultados obtidos por difração de raios X (DRX) após o refinamento de Rietveld.

5 RESULTADOS

Na Figura 6a é possível observar que as amostras vítreas obtidas com recozimento a 400°C por 2h apresentavam aspecto homogêneo, sem presença de bolhas e transparentes, indicando que houve uma correta homogeneização dos reagentes. A imagem obtida em polariscópio Essilor (Charenton-le-Pont, France) (Figura 6b) mostra que a etapa de recozimento gerou um material sem tensões.

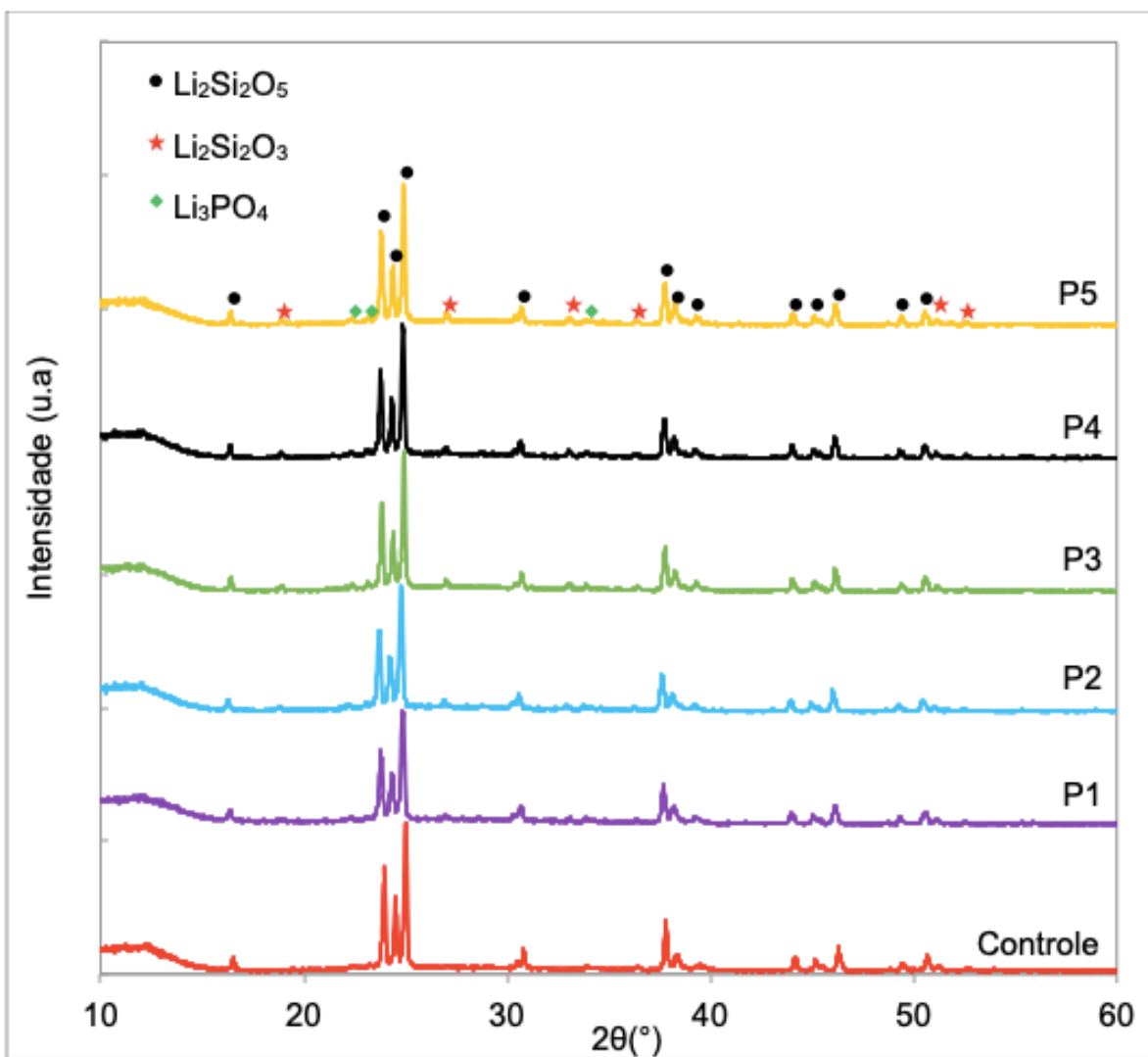
Figura 6 – a) Amostras de LaMaV CAD com recozimento a 400°C/2h; b) Amostra de LaMaV CAD em polarizador após o tratamento de recozimento



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 7 mostra os gráficos com os resultados obtidos em DRX para os Grupos P1, P2, P3, P4 e P5, no qual são encontrados picos predominantemente da fase dissilicato de lítio, e observa-se também, na Figura 7, a presença das fases metassilicato de lítio e fosfato de lítio, se assemelhando ao grupo controle.

Figura 7 – Gráficos de DRX dos grupos de LaMaV CAD (P1, P2, P3, P4 e P5) para os diferentes tratamentos térmicos de nucleação com recozimento a 400°C por 2h e do grupo controle

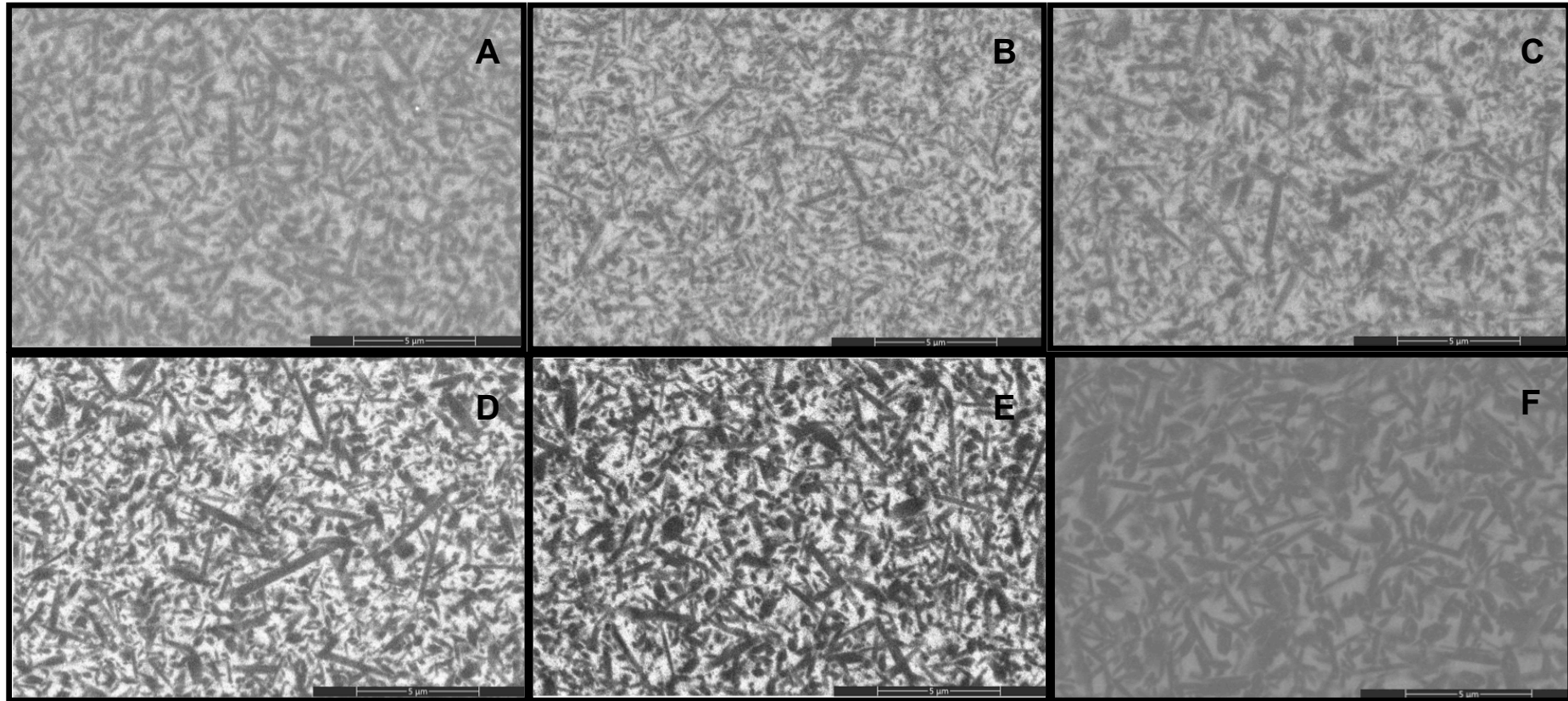


Fonte: Elaboração própria.

A observação das imagens obtidas em MEV referentes à microestrutura do dissilicato de lítio LaMaV CAD foi realizada para analisar se o formato, o tamanho e a quantidade dos cristais encontravam-se adequados. As Figuras 8a, 8b, 8c, 8d e 8e representam as imagens dos Grupos P1, P2, P3, P4 e P5, respectivamente; nelas é possível observar que os cristais apresentam geometria em formato acicular, o que é característico da fase dissilicato de lítio.

Com relação ao tamanho dos cristais, é possível observar, nos Grupos P2, P3, P4 e P5, que os cristais não possuem dimensões uniformes, diferente do observado no grupo controle (Figura 8f), com exceção do Grupo P2. Este grupo apresentou cristais mais homogêneos provavelmente em decorrência do pouco tempo de nucleação (1 hora e 30 minutos) quando comparado aos demais grupos, não havendo tempo suficiente para que os cristais pré-nucleados na etapa de recozimento crescerem durante o tratamento térmico de nucleação, justificando as características homogêneas do grupo (P2) em relação aos demais (P2, P3, P4 e P5). Com base nessas observações, supõe-se que a heterogeneidade dos cristais pode ter sido desencadeada por um processo de pré-nucleação ocorrido durante a etapa de recozimento (400°C por 2 horas), dando início à formação de cristais antes de se realizar a etapa do tratamento térmico de nucleação. Assim, pode ter ocorrido crescimento de cristais já na etapa de nucleação, desencadeando cristais heterogêneos. Esta hipótese pode ser confirmada pela Figura 6b, na qual não se observa nenhuma tensão no vidro, sendo ideal que o processo de recozimento alivie as tensões, mas que ainda permaneça um resquício indicando que os núcleos de cristais não foram gerados.

Figura 8 – Imagens em MEV das amostra LaMaV CAD e controle, escala utilizada representada nas imagens (5 μ m): a) Grupo P1; b) Grupo P2; c) Grupo P3; d) Grupo P4; e) Grupo P5 e f) Grupo controle



Fonte: Elaboração própria

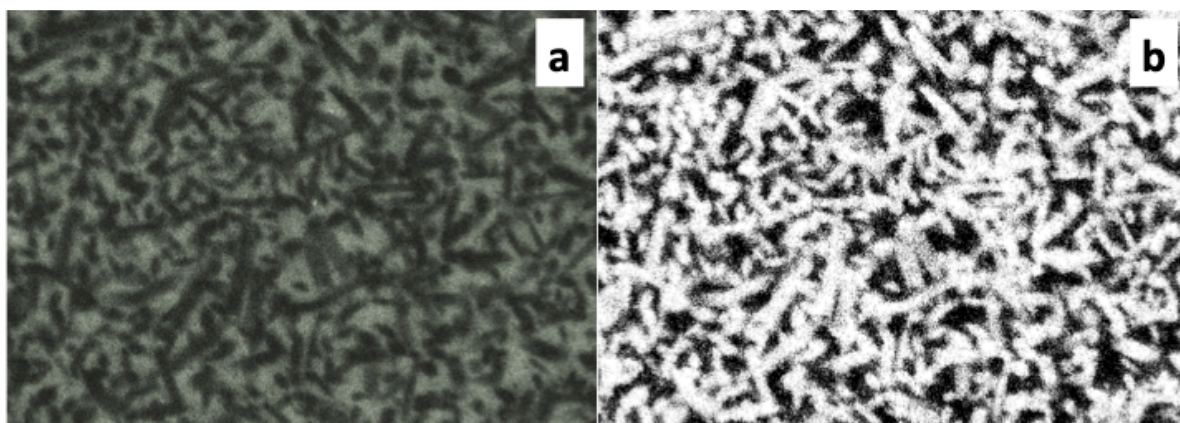
Com relação à média das quantificações das frações cristalinas é possível observar na Tabela 4 que a fração cristalina variou de 57,21% (P2) a 70,61% (P5) e, ainda, que o aumento do tempo de nucleação aumentou essa fração, com exceção do Grupo P2. Todos os grupos da prova piloto (exceto P2) apresentaram percentual maior que o grupo controle. As Figuras 9, 10, 11, 12, 13, 14 exemplificam imagens tratadas com a máscara *Make Binary*, que foram utilizadas para realização da quantificação da fração cristalina.

Tabela 4 – Média das quantificações das frações cristalinas dos Grupos P1, P2, P3, P4, P5 e Controle – Araraquara – 2018

Grupo	Média (%)
P1	62,12
P2	57,21
P3	60,19
P4	67,60
P5	70,61
Controle	59,31

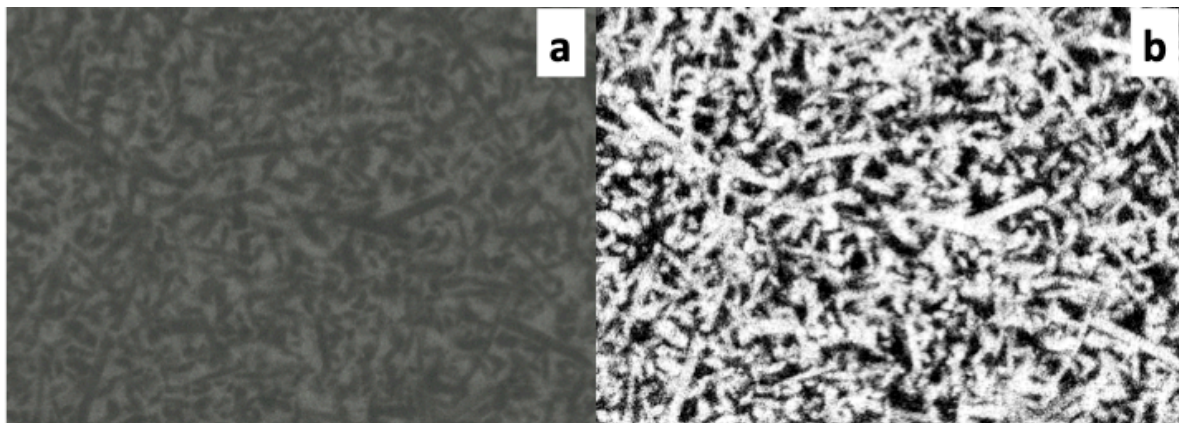
Fonte: Elaboração própria.

Figura 9 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do Grupo P1: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



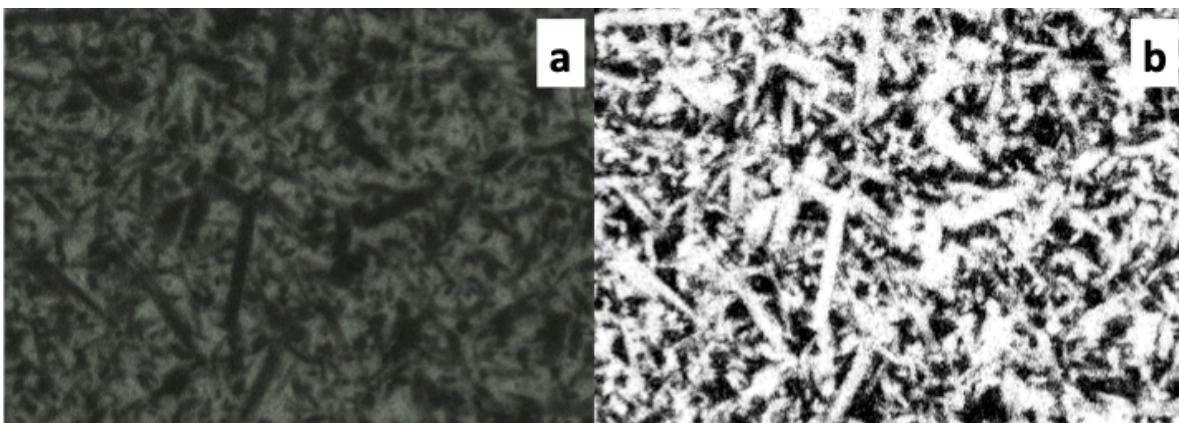
Fonte: Elaboração própria.

Figura 10 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do Grupo P2: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



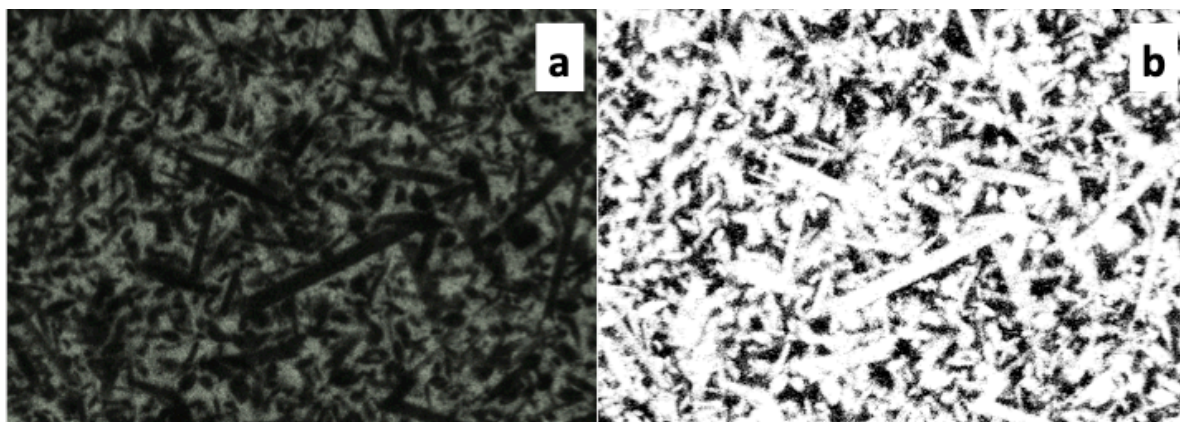
Fonte: Elaboração própria.

Figura 11 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do Grupo P3: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



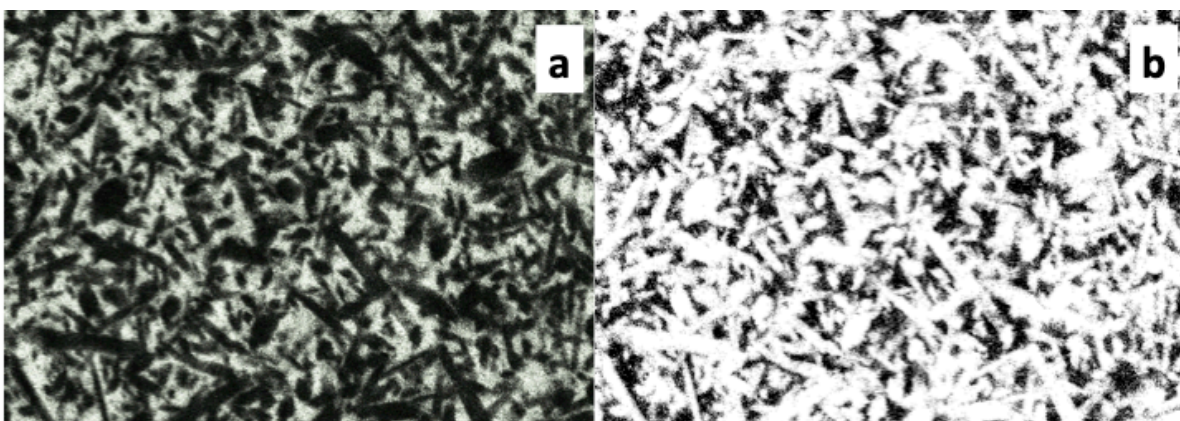
Fonte: Elaboração própria.

Figura 12 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do Grupo P4: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



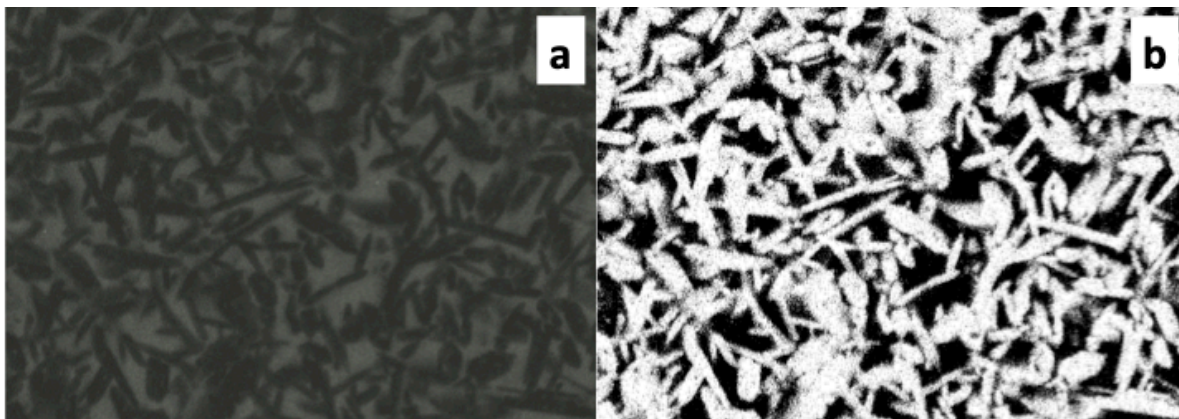
Fonte: Elaboração própria.

Figura 13 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do Grupo P5: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



Fonte: Elaboração própria.

Figura 14 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do grupo controle:
a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*

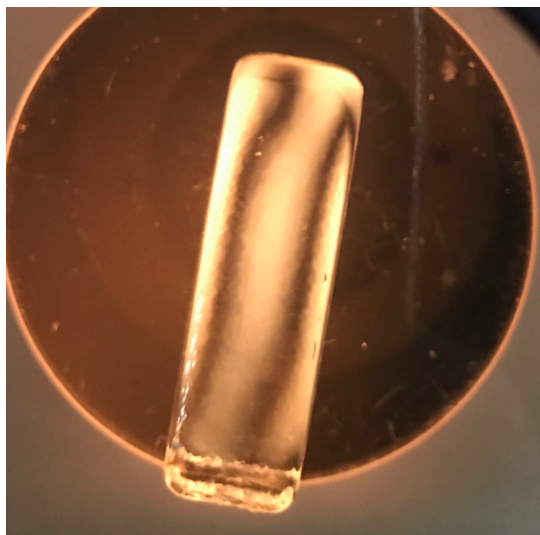


Fonte: Elaboração própria.

Com base nas Figuras 8a, 8b, 8c, 8d e 8e, que mostraram heterogeneia dos cristais, foi realizada uma nova fusão de todo o material na mesma condição realizada anteriormente (1450°C por 3h); no entanto, o recozimento foi realizado à temperatura de 380°C, seguindo o mesmo parâmetro em relação ao tempo, compondo os grupos experimentais propriamente dito.

A Figura 15 mostra a nova análise em polariscópio deste material com recozimento a 380°C por 2h, observando-se um resultado mais adequado do que o obtido para os Grupos P1, P2, P3, P4 e P5 (com recozimento a 400°C por 2h). Na Figura 15 é possível visualizar a presença de pequenas tensões, não vistas na Figura 6b, que não comprometeram o corte, indicando que a temperatura de recozimento a 380°C é mais adequada.

Figura 15 – Amostra LaMaV CAD em polarizador após recozimento a 380°C por 2h



Fonte: Elaboração própria.

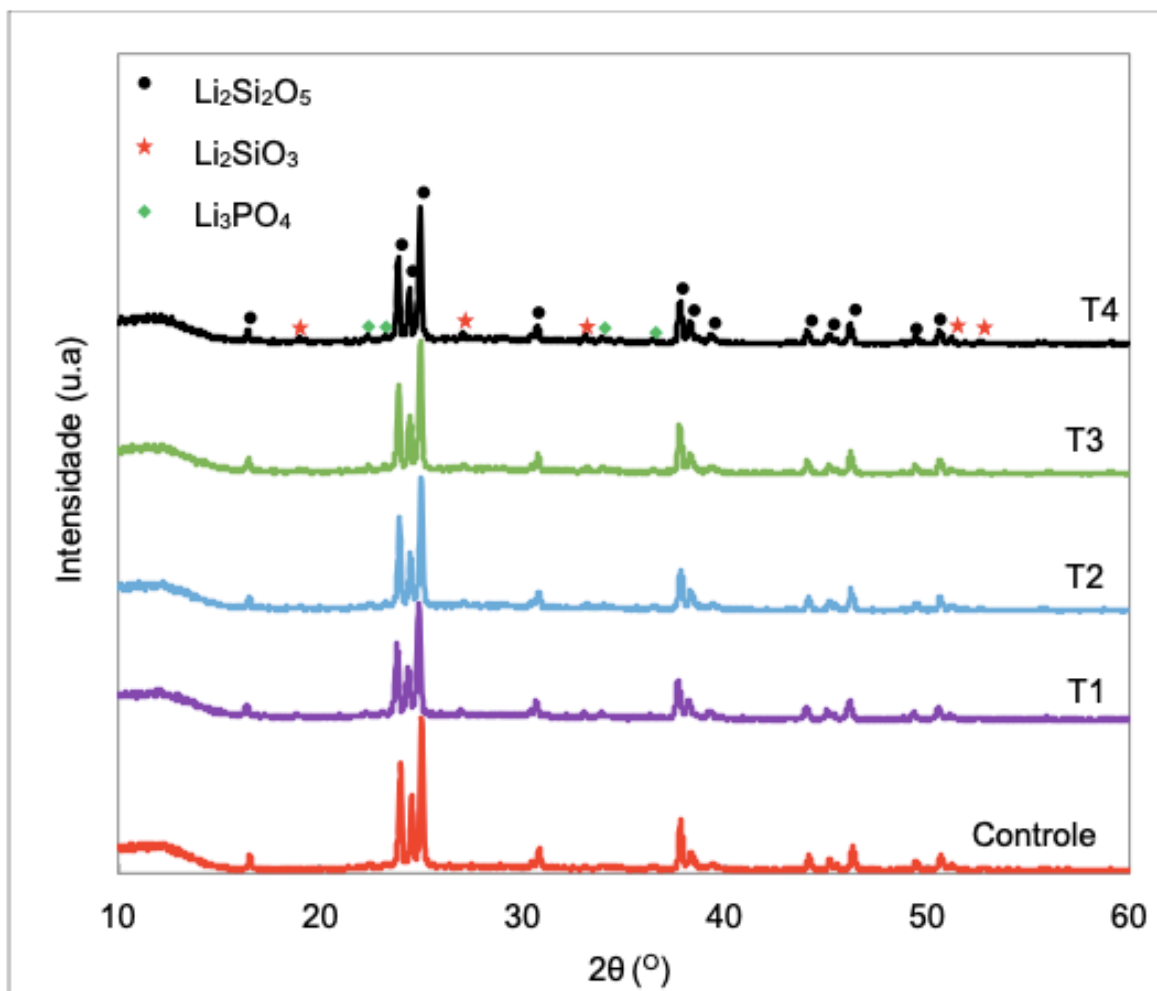
No DRX desses novos grupos (T1, T2, T3 e T4), observou-se picos predominantes de dissilicato de lítio com aproximadamente 86% (Tabela 5) e, além disso, a presença de fosfato de lítio e metassilicato de lítio. Isso também pode ser observado no gráfico representado pela Figura 16, sendo os resultados analisados semelhantes aos obtidos para o grupo controle, com exceção da ausência de metassilicato de lítio (Tabela 5 e Figura 16).

Tabela 5 – Análise quantitativa de fase dos grupos experimentais e do grupo controle – método de refinamento de Rietveld – Araraquara – 2018

Grupo	Dissilicato de lítio (%)	Fosfato de lítio (%)	Metassilicato de lítio (%)
T1	86,57	8,11	5,33
T2	86,22	8,02	5,82
T3	85,79	7,28	6,89
T4	85,71	8,67	5,61
Controle	91,37	8,63	-

Fonte: Elaboração própria.

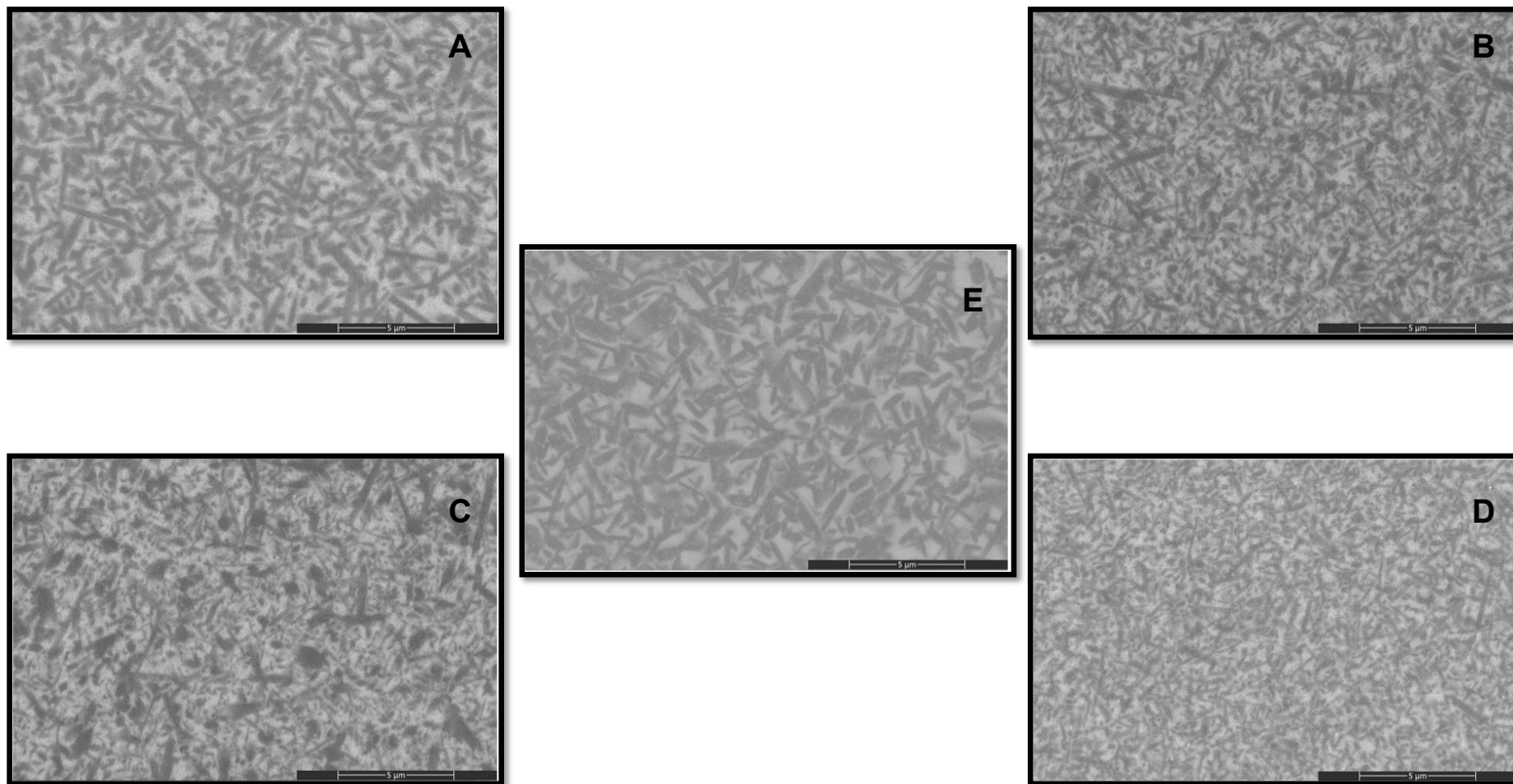
Figura 16 – Gráficos de DRX dos grupos de LaMaV CAD (T1, T2, T3 e T4) para os diferentes tratamentos térmicos de nucleação com recozimento a 380°C por 2h e do grupo controle



Fonte: Elaboração própria.

As Figuras 17a, 17b, 17c e 17d mostram as imagens da microestrutura do LaMaV CAD referentes aos Grupos T1, T2, T3 e T4. A partir dessas imagens é possível observar que a morfologia dos cristais possui geometria em formato acicular, com os cristais com dimensões uniformes, ou seja, homogêneos para todos os grupos analisados, atingindo os requisitos desejados em relação à morfologia. A partir das imagens observa-se que o grupo que mais se assemelha ao grupo controle (Figura 17e) é o Grupo T1 (Figura 17a) e que o Grupo T4 (Figura 17d) possui uma maior nucleação em relação ao grupo controle (Figura 17e).

Figura 17 – Imagens em MEV das amostra LaMaV CAD e controle, escala utilizada representada nas imagens (5µm): a) Grupo T1; b) Grupo T2; c) Grupo T3; d) Grupo T4; e) Grupo controle



Fonte: Elaboração própria.

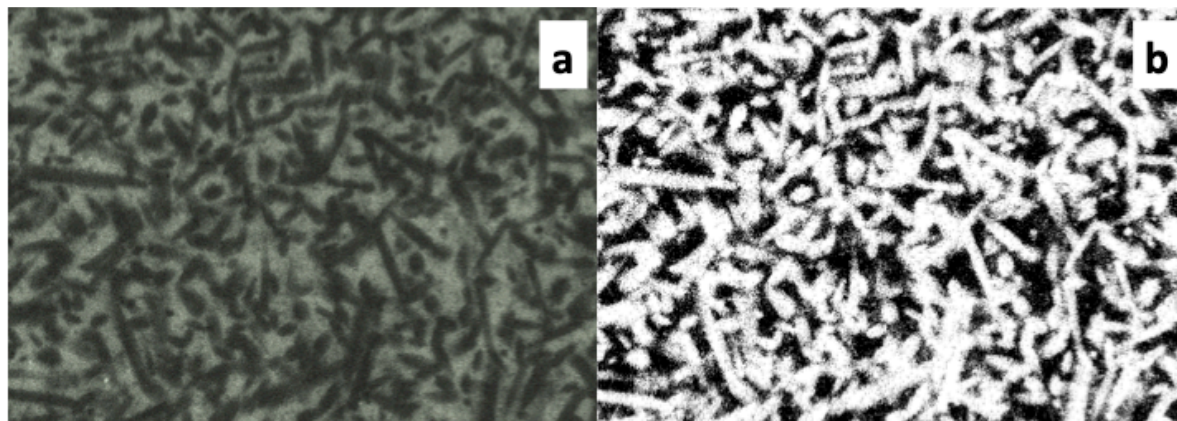
Com relação à quantidade de cristais (Tabela 6) observa-se que o grupo controle apresentou fração cristalina de 59,31% e que os grupos experimentais T1 e T2 mostraram frações cristalinas próximas às do controle. Analisando os resultados da Tabela 6, observa-se que o aumento do tempo de tratamento térmico de nucleação resultou na diminuição da fração cristalina; no entanto, ao manter o mesmo tempo, variando-se a temperatura, observou-se que a diminuição da temperatura resultou em uma tendência do aumento da fração cristalina (Grupos T3 e T4). As Figuras 18, 19, 20, 21 e 22 exemplificam imagens tratadas com a máscara *Make Binary*, que foram utilizadas para realização da quantificação da fração cristalina.

Tabela 6 – Média das quantificações das frações cristalinas dos Grupos T1, T2, T3, T4 e controle – Araraquara – 2018

Grupo	Média (%)
T1	61,73
T2	60,13
T3	55,51
T4	57,52
Controle	59,31

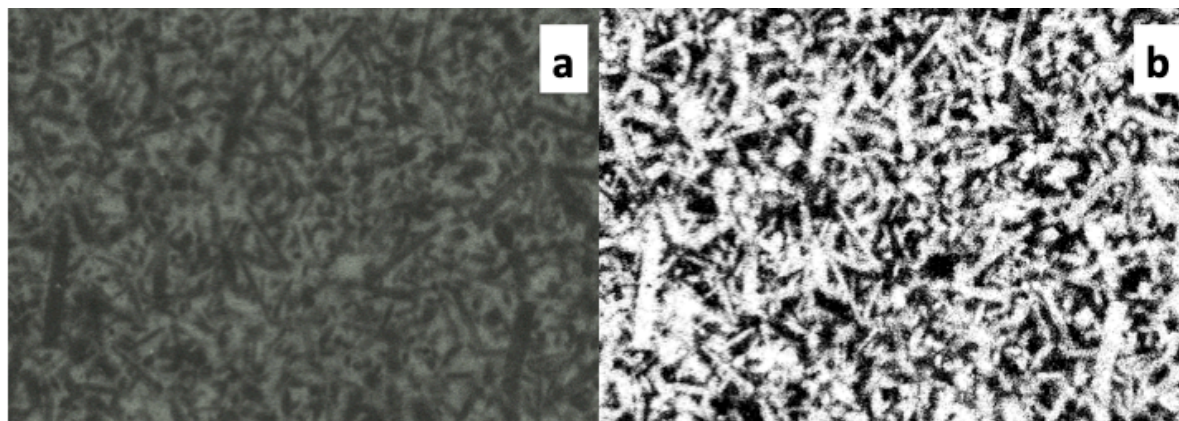
Fonte: Elaboração própria.

Figura 18 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do Grupo T1: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



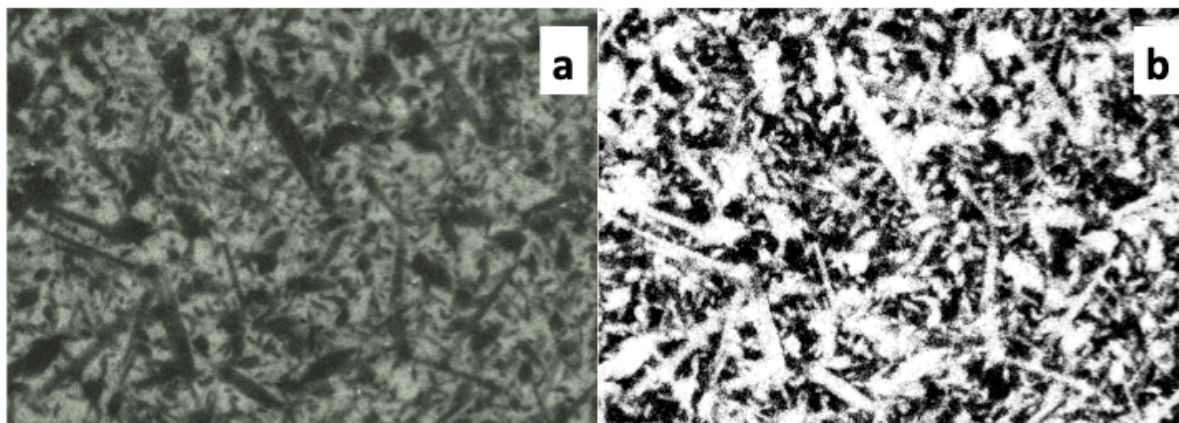
Fonte: Elaboração própria.

Figura 19 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do Grupo T2: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



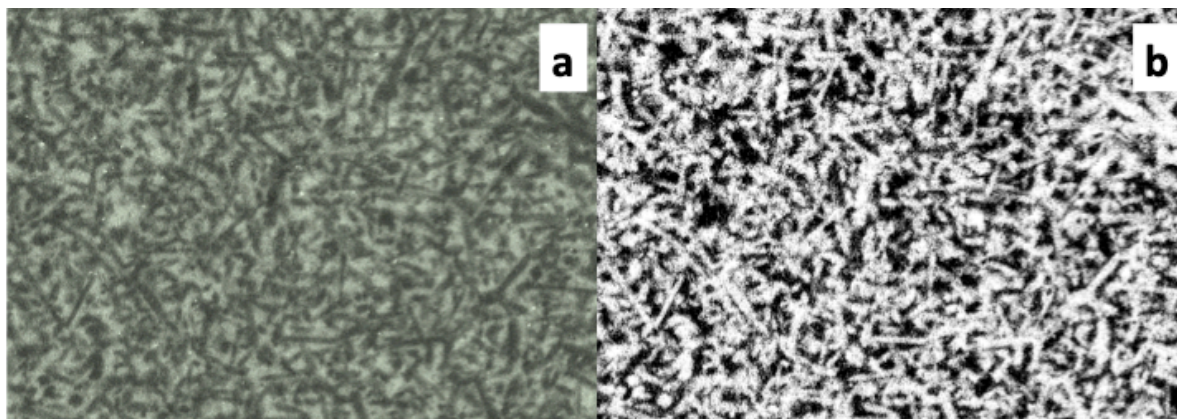
Fonte: Elaboração própria.

Figura 20 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do Grupo T3: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



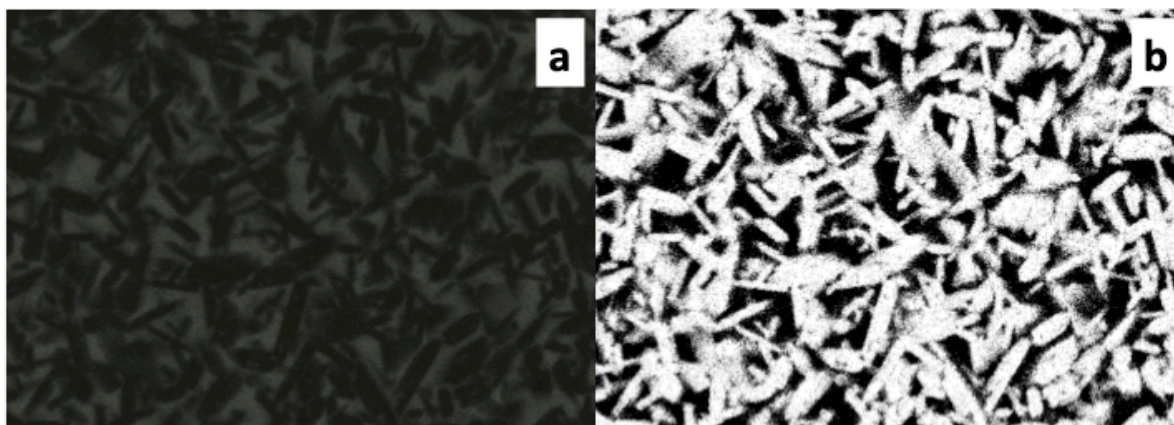
Fonte: Elaboração própria.

Figura 21 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do Grupo T4: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



Fonte: Elaboração própria.

Figura 22 – Exemplo de imagem utilizada no cálculo da fração cristalina do grupo controle: a) Imagem editada com tratamentos para imagens b) Imagem tratada e com a máscara *Make Binary* do programa *ImageJ*



Fonte: Elaboração própria.

Assim, a análise da microestrutura é de fundamental importância para que seja possível desenvolver materiais que apresentem alta qualidade, além de permitir identificar possíveis falhas que não são detectáveis durante o processo de análise dos ensaios mecânicos. Dessa forma, após a determinação das características microestruturais, foi possível analisar a partir dos resultados obtidos que a máxima nucleação irá gerar resultados mais promissores nos futuros ensaios mecânicos, para isso foram selecionados os Grupos T1 e T4 como os mais adequados para a realização dos ensaios mecânicos.

6 DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo rejeitaram a hipótese nula (H_0), pois houve alteração da microestrutura (fração cristalina ou a geometria ou o tamanho dos cristais) do dissilicato de lítio LaMaV CAD diante dos diferentes tratamentos térmicos de nucleação.

A escolha do dissilicato de lítio se deu pelo fato de esse material ser um dos principais indicados para confecção de restaurações cerâmicas odontológicas, e isto ocorre em decorrência da estética favorável que é capaz de mimetizar os tecidos dentais, dos valores de resistência à fratura (± 350 MPa) e da ausência de infraestrutura metálica (*metal free*)^{1-3,19,22,48}. De acordo com a literatura^{17,24}, as propriedades das vitrocerâmicas dependem da sua composição e dos tratamentos térmicos a que são submetidas. Os tratamentos térmicos exercem um efeito significativo no processo de cristalização²⁴ atuando no controle da formação das fases, na cristalinidade, no tamanho e na forma dos cristais⁵, permitindo projetar os cristais a partir do controle da etapa de cristalização, sendo possível otimizar as fases presentes e a sua microestrutura desenvolvendo-se materiais com as propriedades desejadas^{29,30,57}.

Para avaliar se o tratamento térmico causou mudança nas fases presentes foi realizado DRX que mostrou nos Grupos T1, T2, T3 e T4 (LaMaV CAD), que as fases presentes são as mesmas e que as quantidades analisadas variaram pouco entre os quatro grupos, apresentando valores próximos a 86% de dissilicato de lítio, 8% de fosfato de lítio e 6% de metassilicato de lítio. Já o grupo controle apresentou predominância de dissilicato de lítio (91,37%), com presença de fosfato de lítio (8,63%) e ausência de metassilicato de lítio.

Os achados referentes ao DRX dos grupos LaMaV CAD vão ao encontro aos reportados na literatura^{22,41,42,59,69,75,76}, que mostram fase predominante de dissilicato de lítio. Huang et al.⁶⁹ (2013) e Lien et al.⁵⁹ (2015) mostraram que a vitrocerâmica, ao receber tratamento térmico para cristalização adicional com temperaturas abaixo de 780°C apresentou uma maior quantidade de metassilicato de lítio, o que promoveu uma baixa resistência a esse material, qualificando-o, com isso, como ideal para ser fresado. Quando essa vitrocerâmica é tratada a temperaturas acima de 780°C, há um aumento da transformação do metassilicato em dissilicato de lítio, proporcionando um aumento na sua resistência^{59,69}. Tanto o

material comercial como o LaMaV CAD foram submetidos a tratamento em temperatura acima de 780°C, sendo a cristalização, no grupo controle, realizada a 820°C por 7 minutos de patamar (Tabela 2) e, no LaMaV CAD, temperatura adotada acima desse valor.

O fato de os espécimes de LaMaV CAD possuírem aproximadamente 6% de fase metassilicato de lítio pode ter ocorrido em função da temperatura da cristalização da fase dissilicato, o que também é verificado nos dados de Huang et al.⁶⁹ (2013), que mostraram que há um pico máximo de dissilicato de lítio quando se adota temperatura até 800°C, caindo em volume acima e abaixo dessa temperatura.

Referente à fração cristalina, foi identificado um comportamento no qual se observou que o aumento do tempo de tratamento térmico resultou na diminuição da fração cristalina (T1= 61,73%, T2= 60,13% e T3= 55,51%). Analisando-se isoladamente os Grupos T3 e T4 (mesmos tempos, mas com temperaturas diferentes), observou-se aumento da fração cristalina (T3= 55,51% e T4= 57,52%), muito provavelmente devido à diferença na temperatura de nucleação (20°C a menos para T4). Associando-se os resultados das imagens obtidas em MEV para a análise da morfologia aos valores encontrados de fração cristalina, observou-se, no Grupo T3, cristais heterogêneos com diferentes comprimentos; isso provavelmente em decorrência do crescimento dos cristais durante a etapa de nucleação (com temperatura de 500°C), podendo-se observar que a diminuição em 20°C na temperatura de nucleação resultou em cristais mais homogêneos (Grupo T4). De acordo com o observado, pode-se inferir que a diminuição da temperatura proporcionou uma nucleação mais homogênea, além de uma maior fração cristalina em relação a T3.

A morfologia superficial mostrou para todos os grupos que os cristais apresentam formato acicular^{12,32,49,67} e uma microestrutura intertravada, que é uma característica importante para o desempenho mecânico do material^{41,49,59,70,71}, pois permite que, durante a deflexão da trinca o trajeto que esta teria que percorrer aumente e, por consequência, consuma maior energia^{41,49,71}.

Com relação ao tamanho dos cristais, observou-se que comparando todos os grupos experimentais, o que apresentou características que mais se

assemelhavam ao grupo controle foi o Grupo T1. Percebe-se que as amostras T2 e T3 apresentavam cristais com dimensões menos homogêneas. O Grupo T1 visualmente mostra tamanhos médios de cristais maiores com relação ao Grupo T4, como é possível analisar descritivamente nas Figuras 17a e 17d, respectivamente. As diferenças obtidas entre as microestruturas das amostras T1 e T4 são importantes para futuramente poder-se avaliar o impacto do tamanho dos cristais nas propriedades mecânicas, pois de acordo com os autores Hallmann et al.⁵ (2018) e Höland e Beall⁶⁵ (2002), as diferenças nas propriedades mecânicas para materiais com composições químicas semelhantes são muito provavelmente relacionadas a microestruturas divergentes. A orientação, a forma e a distribuição dos tamanhos dos cristais, a homogeneidade e a proporção de matriz vítrea e fase cristalina controlam a resistência à flexão e a tenacidade à fratura das vitrocerâmicas^{5,65,72}.

O estudo da fração cristalina e da morfologia dos cristais realizado nesta pesquisa mostra a importância de etapas que muitas vezes, são desconhecidas pelo cirurgião-dentista, mas que impactam sobremaneira na escolha e no uso dos materiais em reabilitações orais. O fato de a fração cristalina tornar a vitrocerâmica mais resistente⁷² e de a morfologia dos cristais também exercer forte influência nessa propriedade reforça ainda mais a seriedade com que as pesquisas devem ser realizadas quando se pretende lançar novos materiais no mercado odontológico.

Conforme as análises realizadas, os grupos que mais se assemelharam ao IPS e.max CAD (controle) foram os grupos nucleados por 1 hora e 30 minutos a 500°C (T1) e por 6 horas a 480°C (T4), e que serão alvos de testes mecânicos futuros. O Grupo T1 foi o que mais se assemelhou ao controle, principalmente quando analisado em termos de microestrutura. O Grupo T4 foi selecionado por possuir uma fração cristalina considerada muito próxima à do controle, com uma nucleação mais homogênea e visivelmente com cristais menores, o que permite um melhor intertravamento dos cristais e, de acordo com a literatura desse mesmo sistema, resultou em maiores valores de resistência mecânica^{5,6,17,49,72}. Deve-se ressaltar que as conclusões deste trabalho foram baseadas nas análises da microestrutura e da fração cristalina, necessitando de dados de resistência mecânica a fim de ser aplicado com segurança na área odontológica.

7 CONCLUSÃO

Conclui-se, baseado na metodologia adotada, que o tempo e a temperatura do tratamento térmico de nucleação influenciaram no tamanho e na quantidade dos cristais, o que permite alterá-los conforme as características desejadas. Além disso, as condições adotadas não influenciaram nas fases presentes observadas nas análises de difração de raios X do LS2 LaMaV CAD. Os tratamentos que apresentaram melhores resultados foram os submetidos aos tempos de 1 hora e 30 minutos a 500°C (Grupo T1) e 6 horas a 480°C (Grupo T4), os quais foram selecionados para a realização futura dos ensaios mecânicos.

REFERÊNCIAS**

1. Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Biaxial flexural strength, elastic moduli, and x-ray diffraction characterization of three pressable all-ceramic materials. *J Prosthet Dent.* 2003; 89(4): 374-80.
2. Alkadi L, Ruse ND. Fracture toughness of two lithium disilicate dental glass ceramics. *J Prosthet Dent.* 2016; 116(4): 591-6.
3. Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda WG, Jr., Miyazaki CL, Muta LM, Rodrigues Filho LE. Relationship between fracture toughness and flexural strength in dental porcelains. *J Biomed Mater Res Appl Biomater.* 2006; 78(2): 265-73.
4. Ramos GF, Pereira GK, Amaral M, Valandro LF and Bottino MA. Effect of grinding and heat treatment on the mechanical behavior of zirconia ceramic. *Braz Oral Res.* 2016; 30: e12. doi: 10.1590/1807-3107BOR-2016.vol30.0012. Epub 2015 Dec 15.
5. Hallmann L, Ulmer P and Kern M. Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2018; 82: 355-70.
6. Sakaguchi L, Ferracani J, Powers J. M. *Craig's restorative dental materials.* Philadelphia: Elsevier; 2012.
7. Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: core and veneer materials. *J Prosthet Dent.* 2002; 88(1): 10-5.
8. Gehrt M, Wolfart S, Rafai N, Reich S, Edelhoff D. Clinical results of lithium-disilicate crowns after up to 9 years of service. *Clin Oral investig.* 2013; 17(1): 275-84.
9. Guess PC, Zavanelli RA, Silva NR, Bonfante EA, Coelho PG, Thompson VP. Monolithic CAD/CAM lithium disilicate versus veneered Y-TZP crowns: comparison of failure modes and reliability after fatigue. *Int J Prosthodont.* 2010; 23(5): 434-42.
10. Fabbri G, Zarone F, Dellificorelli G, Cannistraro G, De Lorenzi M, Mosca A, et al. Clinical evaluation of 860 anterior and posterior lithium disilicate restorations: retrospective study with a mean follow-up of 3 years and a maximum observational period of 6 years. *Int J Periodontics Restorative Dent.* 2014; 34(4): 165-77.
11. Della Bona A, Kelly JR. The clinical success of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc.* 2008; 139 Suppl: 8S-13S.

** De acordo com o Guia de Trabalhos Acadêmicos da FOAr, adaptado das Normas Vancouver. Disponível no site da Biblioteca: <http://www.foar.unesp.br/Home/Biblioteca/guia-de-normalizacao-atualizado.pdf>

12. Höland W, Rheinberger V, Apel E, van 't Hoen C, Höland M, Dommann A, et al. Clinical applications of glass-ceramics in dentistry. *J Mater Sci Mater Med*. 2006; 17(11): 1037-42.
13. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater*. 2004; 20(5): 449-56.
14. Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Augthun M, Spiekermann H. Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. *Int J Prosthodont*. 2001; 14(3): 231-8.
15. Song XF, Ren HT and Yin L. Machinability of lithium disilicate glass ceramic in in vitro dental diamond bur adjusting process. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2016; 53: 78-92.
16. Yang Y, Yu J, Gao J, Guo J, Li L, Zhao Y, et al. Clinical outcomes of different types of tooth-supported bilayer lithium disilicate all-ceramic restorations after functioning up to 5 years: A retrospective study. *J Dent*. 2016; 51: 56-61.
17. Greenwood GW, Greer AL, Herlach DM, Kelton KF, Höland W, Rheinberger V, et al. Control of nucleation in glass ceramics. *Phil Trans R Soc Lond*. 2003; 361A(1804): 575 - 89.
18. Monmaturapoj N, Lawita P, Thepsuwan W. Characterisation and properties of lithium disilicate glass ceramics in the SiO₂-Li₂O-K₂O-Al₂O₃ system for dental Applications. *Adv Mater Sci Eng*. 2013; 763838: 1 - 11.
19. Ramos NdeC. Caracterização microestrutural e crescimento subcrítico de trincas em cerâmicas odontológicas. [dissertação de mestrado]. São José dos Campos: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2014
20. Gonzaga CC. Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e método de ensaio. [tese de doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2007.
21. Martins L.M.; Farias B.C.; Lopes L.D.S.; Bonfante G.; Rubo JH. Comportamento biomecânico das cerâmicas odontológicas: revisão (Biomechanical behavior of dental ceramics: review). *Cerâmica*. 2010; 56(338): 148-55
22. Ramos NdeC, Campos TM, Paz IS, Machado JP, Bottino Ma, Cesa PF, et al. Microstructure characterization and SCG of newly engineered dental ceramics. *Dent mater*. 2016; 32(7): 870-8.

23. Deubener J, Allix M, Davis MJ, Duran A, Höche T, Honma T, et al. Updated definition of glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids*. 2018; 501: 3-10.
24. Kamnøy M, Pengpat k, Intatha U, Eitssayeam S. Effects of heat treatment temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate-based glass-ceramics. *Ceram Int*. 2018; 44(1): S121-S4.
25. Y. Bai LP, Q. Zhu,. The preparation of the lithium disilicate glass-ceramic with high translucency. *J Non-Cryst Solids*. 2017; 457: 129-34.
26. Zhang P, Li X, Yang J and Xu S. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of lithium disilicate glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids*. 2014; 402: 101-5.
27. Montazerian M, Zanotto ED. Bioactive and inert dental glass-ceramics. *J Biomed Mater Res A*. 2017; 105(2): 619-39.
28. Silva NR, Bonfante EA, Martins LM, Valverde GB, Thompson VP, Ferencz JL, et al. Reliability of reduced-thickness and thinly veneered lithium disilicate crowns. *J Dent Res*. 2012; 91(3): 305-10.
29. Braun SE. Efeito do grau de cristalização nas propriedades mecânicas de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio [dissertação de mestrado]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2008.
30. Braun SE, Mikowski A, Comin AN, Thesing LA, Soares P, Lepienski CM. Influência da cristalização na dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura por indentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$). *Cerâmica*. 2018; 64(370): 301-10.
31. Villas Bôas MOC. Desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicos do sistema $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ para aplicação odontológica [tese de doutorado]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos; 2011.
32. Ozdemir H and Ozdogan A. The effect of heat treatments applied to superstructure porcelain on the mechanical properties and microstructure of lithium disilicate glass ceramics. *Dent Mater J*. 2018; 37(1): 24-32.
33. Holand W, Schweiger M, Watzke R, Peschke A and Kappert H. Ceramics as biomaterials for dental restoration. *Expert Rev Med Devices*. 2008; 5(6): 729-45.
34. Kelly JR. Dental ceramics: current thinking and trends. *Dent Clin North Am*. 2004; 48: 513-30.
35. Miotto LN. Efeito do desgaste nas propriedades de superfície de uma nova vitrocerâmica de dissilicato de lítio. [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2017.

36. Andrade GHB. Tratamento de superfície e adesão em materiais vitrocerâmicos experimentais para aplicação odontológica [dissertação de mestrado]. Bauru: Faculdade de Odontologia da USP; 2015.
37. Soares PC, Nascente PAP, Zanotto ED. XPS study of lithium disilicate glass crystallisation. *Phys Chem Glasses*. 2002; 43(3): 143 - 6.
38. Cadioli L, Baitelo L. Materias cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. *Rev Cienc Exatas Technol*. 2009; 4(4): 147-61.
39. Vasconcelos Y. Muito além do vidro. *Pesquisa FAPESP*. 2002 jun: 66-9. [acesso 2018 mar 6]. Disponível em: <http://revistafapesp.fapesp.br/2002/06/01/muito-alem-do-vidro/>
40. Peitl O, Zanottoa ED, Serbenab FC, Henchc LL. Compositional and microstructural design of highly bioactive P2O5–Na2O–CaO–SiO2 glass-ceramics. *Act. Biomater*. 2012; 8(1): 321 - 32.
41. Serbena FC, Mathias I, Foerster CE, Zanotto ED. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. *Acta Mater*. 2015; 86: 216 - 28.
42. Yuan K, Wang F, Gao J, Xiang S, Zaixi D, Hui W, et al. Effect of sintering time on the microstructure, flexural strength and translucency of lithium disilicate glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids*. 2013; 362: 7 - 13.
43. Apel E, Deubener J, Bernard A, Höland M, Müller R, Kappert H, et al. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2008; 1(4): 313-25.
44. Peitl O, Serbena FC, Mastelaro VR, Zanotto ED. Internal residual stress measurements in a bioactive glass–ceramic using Vickers indentation. *J Am Ceram Soc*. 2010; 93(8): 2359 - 68.
45. Deubener J, Holand M, Holand W, Janakiraman N, Rheinberger VM. Crack tip fracture toughness of base glasses for dental restoration glass-ceramics using crack opening displacements. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2011; 4(7): 1291-8.
46. Ritzberger C, Apel E, Höland W, Peschke A, Rheinberger VM. Properties and clinical application of three types of dental glass-ceramics and ceramics for CAD-CAM technologies. *Materials (Basel)*. 2010; 3(6): 3700 - 13
47. Höland W, Apel E, van 't Hoen C, Rheinberger V. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass–ceramics. *J Non-Cryst Solids*. 2006; 352(38-39): 4041 - 50.
48. Kassardjian V, Varma S, Andiappan M, Creugers NH, Bartlett D. A systematic review and meta analysis of the longevity of anterior and posterior all-ceramic crowns. *J Dent*. 2016; 55: 1-6.

49. Holand W, Rheinberger V, Apel CE. Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration. *J Eur Ceram Soc.* 2007; 27(2-3): 1521 - 6
50. Thieme K, Rüssel C. The effect of dopants on crystal growth kinetics of lithium disilicate: surface versus bulk crystallization. *J Mater Sci* 2019; 54(2): 1099 - 111.
51. Montazerian M, Zanotto ED. History and trends of bioactive glass-ceramics. *J Biomed Mater Res A.* 2016; 104(5): 1231-49.
52. Stookey SD. Catalyzed Crystallization of glass in theory and practice. *Ind Eng Chem.* 1959; 51(7): 805 - 8
53. Dong JK, Luthy H, Wohlwend A, Scharer P. Heat-pressed ceramics: technology and strength. *Int J Prosthodont.* 1992; 5(1): 9-16.
54. Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Biaxial flexural strength and microstructure changes of two recycled pressable glass ceramics. *J Prosthodont.* 2004; 13(3): 141-9.
55. Hooshmand T, Parvizi S, Keshvad A. Effect of surface acid etching on the biaxial flexural strength of two hot-pressed glass ceramics. *J Prosthodont.* 2008; 17(5): 415-9.
56. Fonzar RF, Carrabba M, Sedda M, Ferrari M, Goracci C, Vichi A. Flexural resistance of heat-pressed and CAD-CAM lithium disilicate with different translucencies. *Dent Mater.* 2017; 33(1): 63-70.
57. Huang S, Zhang B, Huang Z, Gao W, Cao P. Crystalline phase formation, microstructure and mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. *J Mater Sci.* 2013; 48(1): 251 - 7.
58. Huang S, Cao P, Wang C, Huang Z, Gao W. Fabrication of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system. *J Asian Ceram Soc.* 2013; 1(1): 46 - 52.
59. Lien W, Roberts HW, Platt JA, Vandewalle KS, Hill TJ, Chu TM. Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic. *Dent Mater.* 2015; 31(8): 928-40.
60. Soares Jr PC, Lepienski CM. Residual stress determination on lithium disilicate glass-ceramic by nanoindentation. *J Non-Cryst Solids.* 2004; 348: 139 - 43.
61. Zheng X, Wen G, Song L, Huang XX. Effects of P2O5 and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. *Acta Mater.* 2008; 56(3): 549 - 58.

62. Wen G, Zheng X, Song L. Effects of P₂O₅ and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Acta Mater.* 2007; 55(10): 3583 - 91.
63. Krüger S, Deubener J, Ritzberger C, Höland W. Nucleation kinetics of lithium metasilicate in ZrO₂-bearing lithium disilicate glasses for dental application. *Int J Appl Glass Sci.* 2013; 4(1): 9 - 19.
64. Manrich S, Zanotto ED, Hage EJ. Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CO-CNT) à Cristalização de Polímeros. *Polímeros.* 1992; 2:(1) 15-20.
65. Holand W, Beall GH. *Glass ceramic technology.* New Jersey: Wiley; 2002.
66. El-Meliegy E, van Noort R. *Glasses and glass ceramics for medical applications.* New York: Springer; 2012.
67. Quinn JB, Sundar V, Lloyd IK. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. *Dent Mater.* 2003; 19(7): 603-11.
68. Borom MP, Turkalo AM, Doremus RH. Dental Ceramics: Part II – Recent advances in dental ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1975; 58: 385 - 91.
69. Huang S, Cao P, Li Y, Huang Z, Goa W. Nucleation and crystallization kinetics of a multicomponent lithium disilicate glass by in situ and real-time synchrotron x-ray diffraction. *Cryst Growth Des.* 2013; 13(9): 4031 - 8.
70. Zhang Z, Guo J, Sun Y, Tian B, Zheng X, Zhou M, et al. Effects of crystal refining on wear behaviors and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2018; 81: 52-60.
71. Daguanoa JKMB, Milesia MTB, Rodasa ACD, Weber AF, Sarkis JES, Hortellani MA, et al. In vitro biocompatibility of new bioactive lithia-silica glass-ceramics. *Mater Sci Eng C.* 2019; 94: 117-25.
72. Senk MV. Efeito da fração cristalina e tamanho de cristal na resistência mecânica e tenacidade à fratura da vitrocerâmica dissilicato de lítio [dissertação de mestrado]. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa; 2017.
73. Martins LM. Confiabilidade de coroas de dissilicato de lítio com diferentes espessuras sob fadiga [tese de doutorado]. Bauru: Faculdade de Odontologia da USP; 2011.
74. Fasbinder DJ, Dennison JB, Heys D, Neiva G. A clinical evaluation of chairside lithium disilicate CAD/CAM crowns: a two-year report. *J Am Dent Assoc.* 2010; 141(2): 10S-4S

75. Kang SH, Chang J, Son HH. Flexural strength and microstructure of two lithium disilicate glass ceramics for CAD/CAM restoration in the dental clinic. *Restor Dent Endod*. 2013; 38(3): 134-40.
76. Soares PC, Zanotto ED, Fokin VM, Jain H. TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2003; 31(1 - 3): 217 - 27.
77. Denry I, Holloway JA. Ceramics for dental applications: a review. *Materials (Basel)* 2010; 3(1): 351 - 68.
78. Kern M. Adhäsivbrücken Minimalinvasiv - ästhetisch - bewährt. Deutschland: Quintessence; 2017.
79. Wang F, Gao J, Wang H, Chen J. Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass-ceramics with different P2O5 content. *Mater Des*. 2010; 31(7): 3270 - 4.
80. Li D, Guo JW, Wang XS, Zhang SF, He L. Effect of crystal size on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramic. *J Mater Sci Eng A*. 2016; 669(4): 332-9.
81. Bernardes SR, Tiozzi R, Sarton IAM, Thomé G. Tecnologia CAD/CAM aplicada a prótese dentária e sobre implantes: o que é, como funciona, vantagens e limitações. Revisão crítica da literatura. *J ILAPEO*. 2012; 6(1): 8-13.
82. Ivoclar Vivadent. IPS e.max CAD: instruções de uso laboratório. [acesso em: 2017 maio 24]. Disponível em: C:/Users/User/Downloads/IPS+e-max+CAD+Laboratorio%20(4).pdf.
83. Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue failure parameters of IPS-Empress porcelain. *Int J Prosthodont*. 1994; 7(6): 549-53.
84. Mitov G, Lohbauer U, Rabbo MA, Petschelt A, Pospiech P. Investigations of subcritical crack propagation of the Empress 2 all-ceramic system. *Dent Mater*. 2008; 24(2): 267-73.
85. Cesar PF, Gonzaga CC, Miranda WG, Jr., Yoshimura HN. Effect of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental porcelains. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2007; 83(2): 538-45.
86. Ferreira T, Rasband W. ImageJ user guide: IJ 1.46r 2nd ed. [acesso em: 2019 janeiro 15]. Disponível em: <http://imagej.nih.gov/ij/docs/guide>.

Autorizo a reprodução deste trabalho

(Direitos de publicação reservados ao autor)

Araraquara, 28 de fevereiro de 2019

Bruna de Freitas Vallerini