



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



Bruna de Freitas Vallerini

Caracterização físico-química da superfície de vitrocerâmicas à base de metassilicato de lítio e dissilicato de lítio submetidas ao protocolo de solubilidade química

Araraquara

2023



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



Bruna de Freitas Vallerini

Caracterização físico-química da superfície de vitrocerâmicas à base de metassilicato de lítio e dissilicato de lítio submetidas ao protocolo de solubilidade química

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Odontologia, Araraquara para obtenção do título de Doutor em Reabilitação Oral, na Área de Prótese.

Orientadora: Prof^a Dr^a Lígia Antunes Pereira Pinelli (FOAr/UNESP)

Coorientador: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto (LaMaV/UFSCar)

Araraquara

2023

V184c

Vallerini, Bruna de Freitas

Caracterização físico-química da superfície de vitrocerâmicas à base de metassilicato de lítio e dissilicato de lítio submetidas ao protocolo de solubilidade química / Bruna de Freitas Vallerini. -- Araraquara, 2023

73 p. : tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Odontologia, Araraquara

Orientadora: Lígia Antunes Pereira Pinelli

Coorientador: Edgar Dutra Zanotto

1. Cerâmicas. 2. Solubilidade. 3. Microscopia de Força Atômica. 4. Espectroscopia Fotoeletrônica. 5. Espectrometria de Massas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Odontologia, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Bruna de Freitas Vallerini

Caracterização físico-química da superfície de vitrocerâmicas à base de metassilicato de lítio e dissilicato de lítio submetidas ao protocolo de solubilidade química

Comissão julgadora

**Tese para obtenção do grau de Doutor
em Reabilitação Oral**

Prof^a Dr^a Lígia Antunes Pereira Pinelli

Prof^a Dr^a Renata Garcia Fonseca

Prof^a Dr^a Andréa Cândido dos Reis

Prof. Dr. Rodrigo França

Araraquara, 28 de fevereiro de 2023.

Bruna de Freitas Vallerini

NASCIMENTO: 27/12/1991 – Araraquara – SP

FILIAÇÃO: Silvio Tadeu Vallerini

Claudia de Freitas Vallerini

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

2017 - 2019: Curso de Pós-Graduação em Reabilitação Oral, área de Prótese -
nível de Mestrado, Faculdade de Odontologia de Araraquara -
FOAr/UNESP

2019 - 2023: Curso de Pós-Graduação em Reabilitação Oral, área de Prótese -
nível de Doutorado, Faculdade de Odontologia de Araraquara -
FOAr/UNESP

“We must believe that we are gifted for something, and that this thing must be attained.”

*— Marie Curie**

* Curie M the scientist. Disponível em <https://www.mariecurie.org.uk/who/our-history/marie-curie-the-scientist>

É com imensa gratidão e amor que eu dedico este trabalho às pessoas que acreditaram nos meus sonhos e caminharam junto a mim para que isso fosse possível...

Aos meus pais, **Silvio** e **Claudia**, que nunca deixaram de fazer dos meus sonhos, seus sonhos;

por mais difícil e doloroso que fosse o caminho vocês estiveram comigo, sempre acreditando que eu poderia ser muito mais do que eu jamais imaginava. Obrigada por nunca soltarem a minha mão, e por serem o meu ponto de luz diante das escolhas mais difíceis da minha vida.

Se hoje fui capaz de chegar até aqui, foi porque vocês fizeram mais do que podiam para tornar isso real. Não há palavras que consigam expressar a gratidão que eu tenho em meu coração por ter vocês em minha vida. Obrigada por cada momento e cada etapa que vencemos juntos.

Vocês sempre serão a minha essência e o meu espelho.

Amo muito vocês.

À minha orientadora **Prof^a. Dr^a. Lígia Antunes Pereira Pinelli**,
que durante estes 6 anos em que eu tive a honra de
estarmos juntas, se tornou muito mais que do que
apenas minha orientadora.

Você se tornou uma mãe, que me cuidou e guiou em cada
umas das etapas da minha formação acadêmica, e
ainda mais importante na minha formação como
pessoa. Você sem dúvidas foi uma parte essencial
para eu me tornar a pessoa que me tornei hoje.

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

Agradeço Especialmente...

A **Deus**, pelas inúmeras portas que abriu para mim, hoje sou capaz de ver com clareza que cada caminho que o Senhor me guiou foi para que eu fosse capaz de chegar em algo muito maior do que eu jamais poderia imaginar. Obrigada por cada ensinamento que me foi dado durante todos estes anos e por sempre me acolher em teus braços 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**, vocês sempre serão os maiores exemplos da minha vida e parte essencial para cada uma das minhas conquistas. Eu tenho tanto orgulho em olhar para trás e saber que se eu cheguei até aqui foi porque eu tive o apoio das duas pessoas que eu mais admiro em todo o mundo. Vocês são o meu ponto luz, a minha paz e o meu porto seguro, saibam que não importa o quão distante estejamos é de vocês de quem eu quero estar junto. Obrigada por me acolherem em seus braços nos momentos de desespero, nas madrugadas mal dormidas, nas minhas instabilidades emocionais, tornando cada um destes momentos mais leve. 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 namorado **Gunnar Wenzel** e a nossa filha de quatro patas **Melissa**, que, dentre tantos acontecimentos inesperados em que a vida nos coloca me trouxe vocês. Obrigada por cuidarem de mim, por serem o meu porto seguro e sempre fazerem de tudo para que cada dia seja melhor em nossas vidas. Sou grata a Deus por cruzar nossos caminhos. Amo vocês.

Ao meu irmão **Felipe**, que, apesar de todas as nossas diferenças, é o meu maior companheiro e colega de profissão. Estando sempre presente em minha vida, fosse nos momentos de maior alegria como nos de maior dificuldade. Obrigada por estar ao meu lado em mais uma conquista. Amo você.

Ao meu Avô, **Manoel**, que sempre será meu bem mais precioso; saiba que a vida me deu um pai ao colocar você comigo. Obrigada por sempre ser presente, me acolher e me cuidar. Você é meu exemplo de dedicação, paciência e esforço. Amo você.

À minha orientadora, **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.

Ao meu coorientador, **Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto**, 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, sabedoria e sucesso. Obrigada por toda dedicação e por compartilhar comigo seus conhecimentos, sem eles eu jamais conseguiria chegar até aqui.

Ao meu orientador da Universidade de Manitoba, no Canadá, **Prof. Dr. Rodrigo França**, a sua esposa **Rachel** e sua filha **Olivia**, o meu agradecimento especial pelo carinho e acolhimento em todos os momentos, por serem parte da família que este país me deu, me aconselhando nos momentos de dificuldade e compartilhando seus conhecimentos, tanto profissional como pessoal. Vocês sempre serão, um exemplo para mim e tenho um carinho excepcional por vocês. Muito obrigada por tudo.

À minha banca de defesa de mestrado, **Prof^a. Dr^a. Renata Garcia Fonseca**, **Prof^a. Dr^a. Andréa Cândido dos Reis** e **Prof. Dr. Rodrigo França** por disponibilizarem seu tempo para compartilhar um dos momentos mais importantes de minha vida. Obrigada por dividirem seus conhecimentos e agregarem à cada página do meu trabalho um pouco de si. Vocês são parte essencial para que isso se concretize.

Ao meu mentor e mentoras do Laboratório de Materiais Vítreos **Prof. Dr. Oscar Peitl Filho, Dr^a. Laís Dantas Silva e Dr^a. Viviane Oliveira Soares**. Não sei o que seria de mim sem todo o suporte que vocês me deram para que eu fosse capaz de concretizar esta etapa de minha vida. Obrigada por sempre me receberem de braços abertos. Tenho um carinho enorme por todos vocês.

Aos meus amigos, **Amanda Lima, Ana Clara B. Saggioro, Debora Miyazaki, Lais Ferreira, Fernanda Alves e Lucas Campos**. Muito obrigada pelos momentos que compartilhamos e por todo apoio durante estes anos.

To my friends, **Sixuan Zhao, Ana Cecilia Schettini, Anastasia Cholakis, Cristina Fiuza, Kamaldeep Kaur, Olukayode Omomo, Mirella Fernandes, and Yiqi Xu**. Thank you for all the moments we have shared together. You guys made this year even better.

To **Natalie Klenke**, who was one of my first friends when I got here and has become a very special person to me. Thank you for providing me with amazing moments and for always being there.

To **Jayemhyr Lorenz Gomez**, for being so much more than a friend. Thank you for every laughter we shared together. You have become very special in my life, and I am grateful that we share so many moments together.

Às minhas "irmãs" **Camila Luiz Jabr, Carla Maria Improta Dias e Gláucia Coletto Nunes** que, não importa o quão distante estejamos vocês sempre serão o meu ponto de luz. Obrigada por sempre se fazerem presentes em todas as etapas da minha vida. Vocês foram um dos maiores presentes que esta faculdade pôde me dar e guardo todas vocês com muito amor e carinho, sou extremamente grata por cada gesto e cada momento que passamos junta.

Obrigada a todos, amo vocês.

Agradecimentos...

À Faculdade de Odontologia de Araraquara (FOAr/UNESP), na pessoa de seu Diretor, **Prof. Dr. Edson Alves de Campos**, e da Vice-Diretora, **Profª. Drª. Patrícia P. N. Sasso Garcia**, 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**, às doutoras **Laís Dantas Silva** e **Viviane Oliveira Soares**, 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.

To the **University of Manitoba (Winnipeg, Canada)** and the **Emerging Leaders in the Americas Program (ELAP)**, who provided a unique experience for my academic and personal growth. Thank you to all professors and staff.

To the **Manitoba Institute for Materials (MIM)** – Department of Chemistry – University of Manitoba, especially **Ravinder Sidhu**. Thank you for all your patience and attention.

To the **NanoSystems Fabrication Lab (NSF)** – Department of Electrical and Computer Engineering – University of Manitoba, especially **Dwayne Chrusch**. Thank you for all your patience and attention.

To the **Centre for Earth Observation Science, Ultra Clean Trace Element Laboratory (UCTEL)** – Department of Environment and Geography – University of Manitoba, especially **Debbie Armstrong**. Thank you for all your attention.

À ex-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 doutorandos.

Ao Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Odontologia, **Prof. Dr. Paulo Sérgio Cerri**, e a todos os docentes do Curso de Pós-Graduação em Odontologia, pela condução do nosso curso com extrema dedicação e competência tornando-o referência em nossa área.

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.

Ao CNPQ:

CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo nº 141339/2020-9) pelo apoio financeiro essencial para realização dessa pesquisa.

Aos docentes da disciplina de Prótese Parcial Fixa Convencional e sobre Implantes, **Prof. Dr. José Maurício dos Santos Nunes Reis** e **Prof^a. Dr^a. Lúgia Antunes Pereira Pinelli**, por todos os conhecimentos compartilhados, que foram parte essencial para meu crescimento profissional.

A todos os funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, em especial, **Miriam Perpétua Comar Freza**, **Tania Aparecida Moreira dos Santos**, **Marta Almeida de Ponte**, **Fernando Rogério Moura Leite**, **João Monti Júnior**. Obrigada por sempre estarem a disposição para nos ajudar.

Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação, **José Alexandre Garcia**, **Cristiano Afonso Lamounier** e **Alessandra C. F. de Carvalho**, 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 **Denise Floriano da Silva**, por toda disposição e atenção.

Vallerini BF. Caracterização físico-química da superfície de vitrocerâmicas à base de metassilicato de lítio e dissilicato de lítio submetidas ao protocolo de solubilidade química [tese de doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2023.

RESUMO

Ao longo dos anos o avanço tecnológico dos materiais vitrocerâmicos (VCs) tem desafiado os fabricantes a aprimorar as propriedades mecânicas e químicas destes materiais, além da tentativa de reduzir o tempo clínico necessário para a produção de próteses dentárias. O objetivo deste estudo foi realizar uma caracterização físico-química da superfície de VCs a base de metassilicato de lítio (ML) e dissilicato de lítio (DL) submetidas ao protocolo de solubilidade química (SQ) com o intuito de avaliar se os materiais seguem os limites estipulados pela norma ISO 6872 e como este protocolo pode afetar a superfícies destas VCs. As VCs foram divididas em sete grupos, sendo dois compostos por materiais experimentais desenvolvidos pelo Laboratório de Materiais Vítreos, que tiveram como fase majoritária o ML: ML experimental 1 (VCE1) e ML experimental 2 (VCE2); e cinco compostos por marcas comerciais à base de DL: Celtra[®] Duo (CD), IPS e.max[®] CAD (IEC), Straumann[®] n!ce[®] (SN), CEREC Tessera[™] (TS) e VITA Suprinity[®](VS). Oito espécimes (14 mm x 14 mm x 1,5 mm) foram feitos para cada grupo. Para análise de SQ, os espécimes foram imersos em solução de ácido acético a 4% (16h, 80 ± 3°C, ISO 6872) e os valores obtidos foram determinados pela diferença de massa antes e após imersão na solução dividida pela área total. A rugosidade superficial foi realizada por análise de Microscopia de Força Atômica, e a caracterização química por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X, ambas as análises foram realizadas antes e após a SQ. Uma análise de lixiviação iônica da solução remanescente após SQ foi realizada por Espectrometria de Massa de Plasma Acoplado Indutivamente de Alta Resolução. As análises estatísticas foram realizadas pelo teste de Kruskal-Wallis com pós-teste de Dunn para SQ, ANOVA a dois fatores com pós-teste de Tukey para rugosidade da superfície, ANOVA a três fatores com pós-teste de Tukey para análise química, adotando-se $\alpha = 0,05$, e estatística descritiva para os resultados das soluções lixiviadas. Os resultados da SQ mostraram que todos os grupos apresentaram valores dentro do estipulado pela norma ($\leq 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Não houve diferença estatisticamente significativa em relação aos valores de rugosidade para as VCs antes e após imersão em ácido acético a 4%, exceto para o grupo IEC que apresentou rugosidade aumentada ($p < 0,001$). Após o protocolo de SQ houve mudança nas porcentagens atômicas dos principais elementos constituintes das VCs (Si e Li) para todos os grupos, com uma maior lixiviação do elemento Li que para o elemento Si. Conclui-se que todos os grupos avaliados apresentam valores de SQ dentro dos limites estipulados pela Norma ISO 6872.

Palavras-chave: Cerâmicas. Solubilidade. Microscopia de Força Atômica. Espectroscopia Fotoeletrônica. Espectrometria de Massas.

Vallerini BF. Physicochemical characterization of the surface of glass-ceramics based on lithium metasilicate and lithium disilicate submitted to the chemical solubility protocol [tese de doutorado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2023.

ABSTRACT

Over the years, the technological advancement of glass-ceramic materials (GCs) has challenged manufacturers to improve the mechanical and chemical properties of these materials, in addition to the attempt to reduce the clinical time required to produce dental prosthesis. The aim of this study was to perform a physicochemical characterization of the surface of GCs based on lithium metasilicate (LS) and lithium disilicate (LS₂) subjected to chemical solubility (CS) protocol to evaluate whether the materials follow the limits stipulated by the ISO 6872 standard and how this protocol can affect the surfaces of these GCs. The GCs were divided into seven groups, two composed of experimental materials developed by the Laboratory of Vitreous Materials which had as major phase LS: LS experimental 1 (GCE1), and LS experimental 2 (GCE2); and five composed by commercial brands based on LS₂: Celtra[®] Duo (CD), IPS e.max[®] CAD (IEC), Straumann[®] n!ce[®] (NS), CEREC Tessera[™] (TS), and VITA Suprinity[®] (VS). Eight samples were made from each group (14 mm x 14 mm x 1.5 mm). For CS analysis, samples were immersed in 4% acetic acid solution for 16h at 80 ± 3°C (ISO 6872) and CS values were obtained by calculating the difference in mass before and after immersion in the solution divided by the total area. Surface roughness characterization was performed by Atomic Force Microscopy (AFM) analysis, and chemical characterization by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), both analyzes were performed before and after CS. An analysis of ionic leaching in the remaining solution after CS was performed by High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS). Statistical analyzes were Kruskal-Wallis test with Dunn post-hoc test for CS, Two-Way ANOVA with Tukey post hoc test for surface roughness, Three-Way ANOVA with Tukey post hoc test for XPS, all analyses with $\alpha = 0.05$, and descriptive statistics for the values obtained by the HR-ICP-MS. Results of CS showed all groups presented values within than stipulated by the standard ($\leq 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). AFM showed no statistically significant difference in relation to roughness values for GCs before and after immersion in 4% acetic acid, except for the IEC group which showed increased roughness ($p < 0.001$). XPS showed that there was a change in the atomic percentages of the main constituent elements of glass-ceramics (Si, and Li), for all groups, after the CS protocol. The HR-ICP-MS showed the highest leaching for the Li element than for Si element for all groups. It was concluded that all the groups that were evaluated presented CS values within the limits stipulated by the ISO 6872 Standard.

Keywords: Ceramics. Solubility. Microscopy, Atomic Force. Photoelectron Spectroscopy. Mass Spectrometry.

ABREVIACES

AFM, sigla em ingls para Atomic Force Microscopy – Microscopia de força atmica

CAD/CAM, sigla em ingls para Computer-aided Design Technologies and Computer-aided Fabrication Technology – Tecnologias de desenho assistido por computador e da tecnologia de fabricação assistida por computador

CD – Celtra[®] Duo

DL – Dissilicato de Lítio

HR-ICP-MS, sigla em inglês para High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – Espectrometria de Massa de Plasma Acoplado Indutivamente de Alta Resolução

IEC – IPS e.max[®] CAD

ISO, sigla em inglês para International Standards Organization – Organização Internacional de Padronização de Normas

LaMaV – Laboratório de Materiais Vítreos

ML – Metassilicato de Lítio

ppm – Partes por milhão

Ra – Rugosidade superficial

SN – Straumann[®] n!ce[®]

SQ – Solubilidade química

TS – CEREC TesseraTM

VC – Vitrocerâmicas

VCE1 – Composição experimental 1

VCE2 – Composição experimental 2

VCDL– Vitrocerâmicas  base de dissilicato de lítio

VCML – Vitrocerâmicas  base de metassilicato de lítio

VS – Vita Suprinity[®]

XPS, sigla em inglês para X-Ray Photoelectron Spectroscopy – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 PROPOSIÇÃO	19
3 REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 Vitrocerâmicas à Base de Dissilicato de Lítio	20
3.2 Vitrocerâmicas à Base de Metassilicato de Lítio	23
3.2 Solubilidade Química	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1 Confeção dos Espécimes	35
4.1.1 Processo de obtenção das vitrocerâmicas à base de metassilicato de lítio: VCE1 e VCE2	35
4.1.2 Corte, cristalização, acabamento e polimento dos espécimes	37
4.2 Solubilidade Química	41
4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	44
4.4 Composição Química de Superfície por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)	45
4.5 Espectrometria de Massa de Plasma Acoplado Indutivamente de Alta Resolução (HR-ICP-MS)	47
4.6 Análise Estatística	48
5 RESULTADOS	49
5.1 Solubilidade Química	49
5.2 Rugosidade da Superfície por Análise de AFM	50
5.3 Porcentagem Atômica da Superfície por Análise de XPS	53
5.4 Análises de Elementos Lixiviáveis por HR-ICP-MS	56
6 DISCUSSÃO	58
7 CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico dos materiais vitrocerâmicos (VCs) ao longo dos anos proporcionou o desenvolvimento de cerâmicas vítreas monolíticas à base de dissilicato de lítio (VCDLs) que possuem como principais características adequada resistência à fratura e tenacidade, biocompatibilidade, inércia química, alto padrão estético, estabilidade de cor, translucidez e usinabilidade¹⁻³. Isto ocorreu simultaneamente com o avanço das tecnologias para desenho assistido por computador e da tecnologia de fabricação assistida por computador (CAD/CAM), o que impulsionou ainda mais o uso de VCDLs, tornando-as os principais materiais de escolha para confecção de restaurações indiretas na prática odontológica².

A primeira VCDL usinada por tecnologia CAD/CAM foi lançada no mercado em meados de 2006, conhecida como IPS e.max[®] CAD (Ivoclar Vivadent)^{2,4}. Disponível em um bloco composto inicialmente por cristais de metassilicato de lítio (ML) em formato de plaqueta com dimensões variando entre 0,2 – 1,0 μm . Estes cristais compõem aproximadamente 40% da matriz cristalizada que se encontra dispersa na matriz vítrea. Esta fase do material apresenta um valor de resistência a flexão de aproximadamente $130 \pm 30 \text{ MPa}^{2,4-7}$ e é responsável por proporcionar um fresamento mais suave, facilitando assim a usinagem e reduzindo o desgaste das ferramentas utilizadas no processo^{1,2,8}. Após a etapa de fresagem o material é submetido à um tratamento térmico de cristalização adicional, formando cristais de dissilicato de lítio (DL) ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) que apresentam formato acicular com comprimento de aproximadamente 5,0 μm e diâmetro de 0,8 μm , dispostos na matriz vítrea formando uma microestrutura intertravada. A matriz cristalizada constitui cerca de 70% de DL e esta associada ao valor de resistência a flexão de aproximadamente $360 \pm 60 \text{ MPa}^{2,4,6,7}$.

Há ainda cerâmicas com diferentes composições como por exemplo, à base de silicato de lítio reforçadas com zircônia (Celtra[®] Duo, Dentsply Sirona e VITA Suprinity[®], Vita-Zahnfabrik), cerâmicas de alumino silicato reforçada com DL (Straumann[®] n!ce[®]) e DL avançados com virgilita (CEREC Tessera[™], Dentsply), que são novas geração de materiais com indicações para próteses dentárias^{5,9,10}.

Estes materiais buscam combinar as propriedades ópticas e mecânicas das cerâmicas odontológicas, oferecendo assim uma material com alta capacidade estética associado à uma adequada resistência à flexão e tenacidade à fratura^{5,9,10}.

O desenvolvimento de uma nova composição de VC à base de silicato de lítio, baseado no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, produzido por Soares et al.¹¹ (2021), no Laboratório de Materiais Vítreos - Universidade Federal de São Carlos (LaMaV/UFSCar), resultou na criação de uma vitrocerâmica com aproximadamente 50% de cristais de ML como fase final, que pode ser utilizado na confecção de restaurações indiretas, sem que seja necessário a realização de um tratamento térmico de cristalização adicional para o crescimento dos cristais de DL¹¹. Esta VC apresentou resultados promissores, como alta resistência (450 MPa) e tenacidade ($3,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), adequada translucidez, menor desgaste das ferramentas de fresamento e menor tempo de fresagem, reduzindo o tempo necessário para a produção dos elementos protéticos dentários¹¹.

É conhecido que as VCs são materiais susceptíveis à corrosão, sendo a durabilidade química um aspecto importante a ser avaliado¹²⁻¹⁴. Levando-se em consideração que o ambiente intraoral é frequentemente exposto a diferentes temperaturas e variações de pH, isto pode causar um efeito secundário sobre a durabilidade química das VCs, promovendo alterações na superfície destes materiais e podendo reduzir a resistência dos mesmos^{12,13,15}.

A norma 6872 da International Standards Organization (ISO) propôs um teste para reproduzir a condição intraoral ao longo dos anos, analisando a durabilidade química de cerâmicas odontológicas, no qual o processo de solubilidade é acelerado na cerâmica por meio de imersão constante em ácido acético 4% aquecido a 80°C por um período de 16 horas¹⁶. A norma ISO 6872 estabelece que para as cerâmicas que serão utilizadas para substituir o esmalte dentário, como as VCDLs, a perda de massa deve ser inferior a $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, enquanto que para uso como infraestruturas devem ter perda de massa inferior a $2.000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ¹⁶. Considerando as constantes mudanças que as superfícies das VCs sofrem no ambiente intraoral, é importante analisar a durabilidade química e os possíveis efeitos sobre a superfície de novos materiais, em especial das recentes

VCMLs comparando-as com as diferentes classificações de VCs já disponíveis no mercado odontológico^{12,13,15}, visto que o presente material experimental é considerado uma inovação tecnológica visando a redução do tempo de processamento e maior conservação das ferramentas de fresagem.

2 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo foi caracterizar físico-quimicamente a superfície de VCs a base de ML e DL antes e após o protocolo de solubilidade química estabelecido pela norma ISO 6872:2008¹⁶.

Os materiais foram avaliados quanto à solubilidade química, rugosidade superficial, caracterização química e análise da lixiviação iônica da solução remanescente após o teste de solubilidade.

Para este estudo foram determinadas as seguintes hipóteses nulas (H_0):

- a) Não há diferença na solubilidade química dentre os materiais após o protocolo adotado.
- b) Não há diferença na rugosidade superficial após protocolo de solubilidade química.
- c) Não há diferença na composição química superficial das VCs após o protocolo de solubilidade química.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Há mais de 50 anos a literatura vem explorando a importância científica e tecnológica das VCs, inúmeros estudos foram realizados e artigos publicados nesse período aprofundando temas de grande relevância científica para a aplicabilidade destes materiais em odontologia. De acordo com a definição mais recente descrita por Deubener et al.¹⁷ (2018) as VCs são materiais inorgânicos não metálicos preparados por cristalização controlada de vidros por meio de diferentes métodos de processamento. Estes materiais contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual (fase amorfa). A fração de volume cristalizado pode variar de ppm a quase 100%¹⁷.

3.1 Vitrocerâmicas à Base de Dissilicato de Lítio

As VCs receberam grande destaque por sua combinação incomum e exótica de propriedades que resultaram em diversos produtos de alta tecnologia para consumidores e mercados especializados^{17,18}. Estes materiais fazem parte do grupo de materiais restauradores indiretos que de acordo com a *American Dental Association*¹⁹ pode ser definido como um material que é produzido fora da cavidade oral em laboratório requerendo mais de uma sessão clínica para conclusão, possuindo como principal função substituir parte da estrutura dental que sofreu deterioração, fratura ou qualquer tipo de dano que tenha ocasionado a perda ou prejuízo da função mastigatória do indivíduo²⁰.

Apesar das cerâmicas policristalinas possuírem resistência e tenacidade superiores²¹, estes materiais não são capazes de se igualarem à alta capacidade estética das VCs, devido à sua maior translucidez e ampla escala de cores²². Assim, as VCs possuem um leque de utilizações que varia desde laminados cerâmicos em dentes anteriores até próteses de três elementos no quadrante posterior^{1,17,22-25}.

A empresa Corning GlassWorks (Dicor[®]) lançou a primeira VC em 1954, introduzida por SD Stookey. Este sistema cerâmico era baseado em diferentes

formas de mica ($\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$) associado com pequena porcentagem de fluoreto para promover um aspecto de fluorescência semelhante à estrutura dental natural^{1,22}.

Com o decorrer dos anos inúmeros materiais VCs foram lançados no mercado, gerando um avanço na tecnologia destes materiais, que resultou no desenvolvimento das VCs monolíticas cujas principais características são alta resistência à fratura (360 ± 60 MPa), tenacidade ($3,5 \pm 0,5$ MPa.m^{1/2}), estética superior, estabilidade cor, translucidez e usinabilidade ($1,12 \pm 0,32$ mm/min)^{2,3,14,26}.

As VCs começaram então a ganhar ainda mais destaque com o avanço tecnológico dos sistemas para fluxo digital, com destaque para tecnologia de desenho assistido por computador e da tecnologia de fabricação assistida por computador (CAD/CAM), que impulsionou ainda mais o uso de VCs na odontologia devido às novas rotas de fabricação das próteses, permitindo o uso de diferentes blocos de materiais cerâmicos para fabricação de facetas, inlays, onlays, coroas unitária e múltiplas^{1,2}.

A primeira VC para sistema CAD/CAM foi lançado no mercado em meados de 2006, conhecido como IPS e.max[®] CAD (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein)². Esse material foi disponibilizado na forma de blocos, possuindo dois estágios de cristalização, inicialmente com coloração azulada, para se referir ao estágio inicial do material, que é composto por 40% de cristais de ML dispersos na matriz vítrea, apresentando resistência à flexão de aproximadamente 130 ± 30 MPa^{2,4,27}. Essa fase proporciona um fresamento mais suave, facilitando a usinagem e reduzindo o desgaste das ferramentas utilizadas no processo^{1,2,8}. Após a etapa de fresagem, o material é submetido a um tratamento térmico de cristalização adicional, obtendo-se assim um produto final composto por aproximadamente 70% de cristais de DL^{2,4,27}.

As VCs são materiais 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^{23,24,28-32}. As propriedades das VCs estão diretamente relacionadas com os reagentes

presentes na composição e os processos de tratamentos térmicos adotados, sendo possível, ao controlar suas características microestruturais, aprimorar as propriedades desses materiais, levando ao aumento da sua aplicabilidade^{28,31-33}. O DL é a VCs mais conhecida em odontologia, se destacando em decorrência da sua adequada biocompatibilidade, capacidade estética, translucidez e resistência mecânica, permitindo assim a substituição das restaurações que possuem infraestrutura metálica por estruturas totalmente cerâmicas^{29,34-39}.

No processo de manufatura das VCs, estas podem ser associadas ou não a um agente nucleante, como óxido de titânio (TiO_2), óxido de fósforo (P_2O_5), óxido de zircônio (ZrO_2), prata ou ouro, o qual sofre fusão quando submetido a temperaturas de 900°C a 1600°C ⁴⁰. Na etapa de fusão dos reagentes forma-se um vidro que, após a fusão é submetido a um ou mais novos tratamentos térmicos, os quais promovem a formação e crescimento dos cristais, etapa esta denominada cristalização^{17,31,41}. Esse processo consiste em etapas, como a nucleação controlada e o crescimento dos cristais, que promove um produto final com propriedades mecânicas superiores à do vidro^{24,31,42-44}. A cristalização depende de fatores como histórico térmico, aditivos, agentes nucleantes e composição química^{33,34,45-51}. 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.²⁹ (2018), a primeira etapa consiste em um tratamento térmico que varia de 530°C a 700°C , promovendo o crescimento da fase ML²⁹. Em seguida é realizado um novo tratamento térmico com temperatura em torno de 850°C que irá promover uma microestrutura com formato acicular^{29,36,52} e intertravada de cristais de DL, 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) = $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (cristal)^{29,31,47,53-57}.

No 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 nucleação⁵¹. 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 superfície⁵¹. A nucleação heterogênea 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 nucleação⁵¹.

O DL possui dois mecanismos diferentes que são potencialmente responsáveis por sua cristalização, denominados nucleação superficial e volumétrica. Segundo os autores Höland e Beall⁵⁸ (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^{45,54,58}. Esse reagente facilita a cristalização volumétrica dos vidros à base de DL; no entanto há diferentes explicações para o efeito de nucleação do P_2O_5 . De acordo com Hallmann et al.²⁹ (2018), o volume controlado da cristalização do DL baseado no precursor ML associado ao agente nucleante P_2O_5 permite desenvolver vitrocerâmicas com propriedades mecânicas, químicas e estéticas superiores²⁹.

3.2 Vitrocerâmicas à Base de Metassilicato de Lítio

A quebra de alguns paradigmas das VCs vem desafiando a indústria com o desenvolvimento de tecnologias inovadoras. Sabe-se que ML é a fase pré-cristalizada das VCs que precede a fase completamente cristalizada contendo majoritariamente DL. A principal vantagem da fase pré-cristalizada é que favorece a etapa de fresagem, isso se dá em decorrência dos valores de propriedades mecânicas inferiores aos observados nas VCs completamente cristalizadas^{29,54}. A

formação do ML é o estágio inicial da cristalização (em torno de 40% em volume e tamanho dos cristais entre 0,2 μm e 1 μm)^{29,54} e desaparece de acordo com o aumento da temperatura na etapa de cristalização final^{29,45,59}. De acordo com Lien et al.⁴⁷ (2015), a VC, ao receber tratamento térmico para cristalização adicional com temperaturas abaixo de 780°C, apresenta uma maior quantidade de ML, o que promove uma baixa resistência a este material⁴⁷. Quando esta vitrocerâmica é tratada a temperaturas acima de 780°C há um aumento da transformação do ML em DL, proporcionando um aumento na sua resistência^{47,59,60}. A vantagem da fase ML 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 fresas ampliando as indicações de restaurações dentárias indiretas confeccionadas pela tecnologia CAD/CAM^{29,54,59}.

A literatura tem mostrado que novas VCs à base de silicato de lítio podem ser potencialmente aplicados em odontologia (Tabela 1). A empresa Glidewell Laboratories (Newport Beach, CA, EUA) lançou no mercado uma VCs à base de silicato de lítio nomeado Obsidian[®], o qual apresenta uma elevada quantidade de fase amorfa, porém contendo uma grande variedade de microcristais como cristobalita (SiO_2), magnetita (Fe_3O_4), piroxênios e feldspatos⁶¹⁻⁶³. Lubauer et al.⁶³, em 2021, observaram que após o tratamento térmico para cristalização final do Obsidian[®], a fase ML passou de $40,4 \pm 0,2$ em vol.% do bloco pré-sinterizado para $36,9 \pm 0,3$ em vol.% e uma pequena fração de cristais de Li_3PO_4 ($6,3 \pm 0,3$ vol.%) após a cristalização completa, apontando que o ML é a fase majoritária neste material⁶³.

Soares et al.¹¹, também em 2021, desenvolveram uma nova composição de VC que possui como fase majoritária o ML. Esta composição apresenta em sua fase de cristalização final aproximadamente 50 em vol.% de LiSiO_3 como fase majoritária, 12 em vol.% de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, mais Li_3PO_4 e α -quartzo como fases secundárias dispersas em 34 vol.% de vidro residual, e possui uma microestrutura dispersa na matriz vítrea com geometria de placas (castelo de cartas). O material se destacou pelos valores de propriedades mecânicas elevados como, por exemplo, elevados valores de K_{IC} ($3,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), resistência à flexão (*piston-on-three-ball*)

(450 MPa) e adequada translucidez. A princípio, a durabilidade química deste material se mostrou elevada ($215 \pm 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), ultrapassando os limites estipulados pela norma ISO 6872 para restaurações monolíticas ($< 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$), sendo apenas recomendada para uso como infraestrutura¹¹.

A indústria busca constantemente desenvolver novas tecnologias de VCs que congreguem a resistência capaz de produzir peças mais extensas com uma melhor fresabilidade, preservando as fresas e otimizando o tempo. Mas quando se lançam novas composições, todos os testes físico-químico-mecânicos precisam ser averiguados para garantir a segurança no uso desses materiais e para isso há as normas de padrões internacionais, que funcionam como diretrizes tanto para o fabricante como para o consumidor.

Um dos testes preliminares que é essencial para avaliar a propriedade química das VCs é o teste de solubilidade química, que diz respeito a testar o material frente a uma solução agressora e estudar seu comportamento. Várias normas estão disponíveis para serem seguidas, porém a mais aceita é a norma ISO 6872 que mensura a solubilidade do material quando imerso em ácido acético 4% por 16 horas a 80°C. Os materiais para serem usados sem contato com o meio bucal podem ter uma solubilidade de até $2000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, enquanto os que ficam expostos ao meio bucal não devem passar de $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tabela 1 – Variantes de vitrocerâmicas de silicato lítio comerciais – Araraquara 2023

Material	Fabricante	Conteúdo Cristalino (vol.%)	E, GPa	H, GPa	T, MPa.m ^{1/2}	S, MPa	SQ, µg/cm ²
Predominantemente Li ₂ Si ₂ O ₅							
IPS e.max Press	Ivoclar Vivadent AG (2005)	61	101	6,88 ± 0,39	2,25 ± 0,17	445 ± 47	40
IPS e.max CAD	Ivoclar Vivadent AG (2006)	70	103	6,63 ± 0,21	2,13 ± 0,10	462 ± 34	40
Initial LiSi Press	GC Corp. (11/2016)	50	103	7,22 ± 0,31	2,11 ± 0,10	475 ± 25	5,4
Initial LiSi Block	GC Corp. (9/2021)	55	96	7,02 ± 0,13	1,50 ± 0,04	396 ± 34	2,9
Amber Press	HASS Corp. (12/2020)	58	106	6,73 ± 0,09	2,29 ± 0,08	531 ± 39	N/A
Amber Mill	HASS Corp. (5/2018)	66	98	7,75 ± 0,27	1,71 ± 0,04	336 ± 70	N/A
Ambria Press	Vita Zahnfabrik (11/2021)	74	100	6,34 ± 0,10	2,31 ± 0,22	396 ± 63	30
CEREC Tessera	Dentsply Sirona (7/2021)	47	103	7,37 ± 0,19	1,45 ± 0,10	367 ± 57	N/A
Predominantemente Li ₂ SiO ₃							
Obsidian	Glidewell Laboratories (1/2013)	43	100	7,24 ± 0,22	1,84 ± 0,06	360 ± 45	N/A
Bifásico Li ₂ SiO ₃ / Li ₂ Si ₂ O ₅							
Suprinity PC	Vita Zahnfabrik (3/2013)	57	103	7,75 ± 0,05	1,39 ± 0,04	245 ± 34	40
Celtra Duo	Dentsply Sirona (6/2013)	51	108	7,89 ± 0,19	1,45 ± 0,08	210 ± 35	N/A
Celtra Press	Dentsply Sirona (8/2017)	45	106	7,15 ± 0,27	2,36 ± 0,20	624 ± 106	N/A
LiAlSi ₂ O ₆ / Li ₂ Si ₂ O ₅							
N!CE	Institut Straumann (4/2017)	80	92	6,00 ± 0,20	1,53 ± 0,05	350 ± 50	50

Onde: E, módulo elástico; H, dureza; S, força; SQ, solubilidade; T, tenacidade à fratura; N/A, Valor não divulgado pelo fabricante. Quando aplicável, os dados são apresentados em média ± DP.

Fonte: Dados adaptados de Zhang et al.²² (2023); Dados obtidos na documentação científica dos fabricantes para os valores solubilidade química: IPS e.max PRESS⁶⁴, IPS e.max CAD⁴, Initial LiSi Press⁶⁵, Initial LiSi Block⁶⁶, Ambria Press⁶⁷, Suprinity PC⁶⁸, Straumann N!CE⁶⁹.

3.3 Solubilidade Química

As VCs são conhecidas por possuírem uma maior durabilidade química em relação aos demais materiais restauradores odontológicos em ambiente intraoral, ampliando a gama de indicações de uso destes materiais⁷⁰. Apesar da grande diversidade de indicações das VCs ainda há vários aspectos que necessitam ser aprimorados, pois estes materiais são constantemente expostos a forças mastigatórias, umidade, alterações de temperatura e pH^{70,71}.

De acordo com Anusavice⁷⁰ (1992) a degradação das cerâmicas odontológicas em meio intraoral está fortemente relacionada com as forças mastigatórias exercidas, com os ataques químicos ou pela combinação de ambos os fatores, resultando em aumento da abrasão com o dente antagonista, aumento na adesão de biofilme, alteração das propriedades óticas, enfraquecimento da estrutura gerando falhas críticas de superfície, aumento da suscetibilidade da cerâmica a futuros agentes químicos e liberação de elementos e componentes potencialmente tóxicos causado pelo desgaste abrasivo das VCs^{70,72}.

A solubilidade química se destaca dentre as propriedades a serem estudadas, pois está diretamente relacionada com performance clínica das VCs em decorrência da constante exposição ao ambiente aquoso e alterações pH, que pode variar entre ácido e alcalino, promovendo assim o processo de lixiviação e troca iônica da superfície destas VCs no ambiente intraoral⁷³⁻⁷⁵.

A solubilidade química de um material é um parâmetro importante visto que afeta a integridade estrutural das cerâmicas utilizadas para confecção de próteses em diferentes aspectos, dentre estes observa-se alterações na resistência à fratura, flexural e no valor estético das restaurações diretas e indiretas em decorrência do processo de degradação da superfície^{12,76,77}. Este processo pode se agravar promovendo irregularidades na superfície do material que geram falhas favorecendo a propagação de trincas, além de servirem como nichos permitindo a adesão de biofilme em decorrência do aumento da rugosidade superficial^{12,14,76,77}.

De maneira geral a durabilidade química das VCs odontológicas é adequada para seu uso¹², no entanto, atualmente há uma grande variedade de VCs disponível,

as quais diferem na composição química e microestrutura, o que resulta em diferentes propriedades químicas. Essas propriedades singulares são usualmente ligadas à microestrutura cristalina multifásica, que consiste na fase amorfa e a fase cristalina⁷⁸. Assim, torna-se pertinente um estudo aprofundado das propriedades das VCs em ambiente aquoso, principalmente se tratando de novos materiais, pois estas propriedades irão refletir diretamente na longevidade e sucesso clínico⁷³⁻⁷⁵.

Anusavice⁷⁰ (1992) e Milleding et al.⁷⁹ (2002) apresentam o mecanismo de corrosão dividido em duas etapas, responsáveis pela corrosão aquosa de vidros de álcali-silicato, sendo a primeira etapa o processo em que íon álcali Li^+ é lixiviado de forma seletiva na superfície das VC, resultando em uma camada de lixiviação sem íons alcalinos sobre uma camada de gel permeável. Abaixo da camada empobrecida de álcali, o processo de corrosão produzirá uma camada rica em sílica, oferecendo proteção ao material^{70,79}; e na segunda etapa irá ocorrer o processo de dissolução da rede do vidro formado pela ligação da sílica com o oxigênio, que é controlado pelas difusões dos íons H^+ ou H_3O^+ presentes na solução durante o processo de corrosão em ambiente aquoso, para que o processo de corrosão atinja a segunda etapa é preciso que o agente corrosivo possua um considerável potencial de agressividade, ou seja, um ácido ou base considerados fortes⁷⁰.

A relação que define a agressividade dos ácidos é o processo de transferência dos prótons entre o agente ácido e a água, quando o ácido é considerado fraco, este processo de transferência é descrito com uma seta dupla porque ocorre apenas em um número limitado de troca iônica, pois nem todos os átomos de hidrogênio são capazes de doar prótons ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$). Isto é observado para o ácido acético, representado pela seguinte equação: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ⁸⁰. O processo que define a agressividade das bases segue a mesma analogia dos ácidos, no entanto as bases sãoceptoras de prótons, assim uma base é considerada fraca quando não é capaz de se dissociar completamente, de modo que a solução aquosa resultante apresente uma grande quantidade de moléculas não dissociadas da base ($\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HB}^+$)⁸⁰.

As VCs que apresentam Bário (Ba) em sua composição normalmente apresentam um valor de solubilidade química mais elevado, resultando em uma baixa durabilidade química em decorrência de uma menor força de ligação dos íons Ba^{2+} com o oxigênio^{81,82}. Entretanto, é possível promover um aumento na durabilidade desses materiais ao adicionar alguns óxidos de elementos que possuem elevado potencial iônico, como por exemplo BeO, TiO₂ e ZrO₂^{81,82}. De acordo com Fathi et al.⁷⁵ (2016), a adição de óxido de titânio (Ti₂O) na composição das VCs pode resultar em uma melhora significativa nos valores de solubilidade química^{75,83,84}. Sendo importante que a composição das VCs seja desenvolvida com a adição de óxidos que favoreçam a durabilidade química.

As normas internacionais são responsáveis por padronizar os requisitos mínimos aceitáveis para que um material, produto ou serviço possa ser utilizado de forma adequada e segura. Algumas normas específicas foram desenvolvidas para avaliar a durabilidade química dos materiais cerâmicos, dentre estas temos as normas ISO 6872 e ISO 10993^{16,85,86}.

A Organização Internacional de Padronização (ISO, sigla em inglês) é uma federação mundial de órgãos nacionais de padronizações (órgãos membro da ISO)⁸⁵, abrangendo todos os materiais restauradores indiretos aplicados em Odontologia, sendo este órgão responsável por fornecer diretrizes metodológicas para realização de diversos testes, especificações, características e os requisitos mínimos necessários que irão garantir a adequação dos materiais para o uso pretendido^{16,85}. Esta norma estabeleceu diretrizes ou características que cobrem todos os aspectos da indústria, possuindo como objetivo promover um padrão de qualidade a ser seguido de forma segura fornecendo um ponto de referência confiável tanto para os consumidores como para os desenvolvedores.

O teste de solubilidade química proposto pela norma ISO tornou-se então um pré-requisito obrigatório, sendo o documento referente a norma para materiais odontológicos cerâmicos a norma de número 6872. Lançada inicialmente em 1984, esta norma contém as instruções necessárias para reproduzir o comportamento das cerâmicas odontológicas em condição intraoral ao longo dos anos, analisando assim a durabilidade química^{16,85}. Este processo é realizado em ambiente

experimental controlado, no qual submete o material à imersão constante em ácido acético a 4% a 80°C por 16 horas, realizando-se assim uma simulação acelerada do processo de degradação^{16,85}.

A norma ISO 6872 foi revisada três vezes após a sua primeira versão, nos anos de 1995, 2008 e 2015^{16,85,87}, sendo estabelecido que cerâmicas odontológicas utilizadas para substituir o esmalte dentário, como por exemplo as, cerâmicas monolíticas, devem apresentar perda de massa inferior ou igual a 100 µg/cm², enquanto que materiais usados para infraestrutura com posterior aplicação da porcelana de cobertura devem ter perda de massa inferior ou igual a 2.000 µg/cm² (Tabela 2)^{16,85}, tornando imprescindível saber se uma VCDL pode ou não ser exposta diretamente no ambiente intraoral e seu comportamento ante os possíveis efeitos na superfície e na sua composição química¹²⁻¹⁴.

Tabela 2 – Valores de solubilidade química para as cerâmicas odontológicas usadas em próteses fixas com base nas indicações clínicas (ISO, 2008, ISO, 2015)^{16,85} – Araraquara, 2023

Classe	Indicações Clínicas Recomendadas	Valor máximo para solubilidade química (µg/cm ²)
1	a) Cerâmica para cobertura de estrutura metálica ou infraestrutura cerâmica. b) Cerâmica monolítica para próteses anteriores unitárias, facetas inlays ou onlays.	100
2	a) Cerâmica monolítica para cimentação adesiva, coroas unitárias próteses anteriores e posteriores. b) Cimentação adesiva, infraestrutura cerâmica para prótese unitárias anteriores ou posteriores	a) 100 b) 2.000
3	Cerâmica monolítica: cimentação não adesiva, coroas unitárias próteses anteriores e posteriores.	100
4	a) Infraestrutura cerâmica para cimentação não adesiva, coroa unitárias, próteses anteriores ou posteriores. b) Infraestrutura cerâmica para próteses de três elementos não envolvendo restaurações de molares.	2.000
5	Infraestrutura cerâmica para próteses de três elemento envolvendo restaurações de molares.	2.000
6	Infraestrutura cerâmica para próteses envolvendo quatro ou mais elementos.	100

Fonte: International Standardization Organization, 2008, 2015^{16,85}.

Há a Norma ISO 10993-14, *Biological and clinical evaluation of medical devices, Part 14: Identification and quantification of degradation products from ceramics*, que foi proposta em 2001 e revisada em 2019, permanecendo a mesma versão. Esta norma consiste em dois testes para avaliação biológica de dispositivos médicos no qual são submetidos a testes com soluções extremas, em pH 3,0, simulando um pior cenário para o material biológico, e o outro teste à uma solução simulando um ambiente comum, com pH 7,4. Os produtos de degradação abrangidos nesta norma são formados principalmente por dissolução num ambiente aquoso, mas fatores biológicos externos adicionais, tais como enzimas e proteínas, que podem alterar a taxa de degradação, não são abordados nesta parte da norma ISO 10993⁸⁶.

Assim, a solubilidade química é um parâmetro importante, pois afeta diretamente a resistência e o valor estético das restaurações diretas e indiretas em decorrência do processo de degradação da superfície^{12,76,77}. Isto pode ocasionar alterações como irregularidades na superfície do material que geram falhas favorecendo a propagação de trincas, além de servirem como nichos permitindo a adesão de biofilme^{12,76,77}. Estudos *in vitro* demonstram que bebidas como café, chá, vinho tinto, refrigerantes à base de cola e até mesmo sucos de frutas podem ocasionar mudanças significativas na cor das cerâmicas^{12,76,77}, sendo algo negativo para os pacientes, pois estas bebidas são comumente consumidas no dia a dia.

Santos et al.⁷⁶ (2017) mostram que a propriedade de solubilidade química está relacionada com a ocorrência de mudança no valor estético dos materiais, que podem levar à deflexão da luz, resultando em alterações da coloração, nos valores da coordenada L*, nos parâmetros de translucidez e na relação de contraste das VCDLs, variando de acordo com a intensidade do pH⁷⁶.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Foram testados sete materiais (Tabela 3), sendo dois experimentais, Composição 1 e composição 2 de VCML CAD/CAM e cinco VCDL comerciais: Celtra[®] Duo; IPS e.max[®] CAD; Straumann[®] n!ce[®]; CEREC Tessera[™] e VITA Suprinity[®].

O ML desenvolvido como base para este estudo é a composição meta 3¹¹, no entanto novas composições foram caracterizadas variando-se a concentração de reagentes, como por exemplo maiores concentrações de sílica, zircônia e alumina e menores de lítio. Estas novas composições foram testadas, adicionando-se nesta tese as composições que apresentaram os resultados de solubilidade química mais promissores.

Tabela 3 – Descrição dos grupos experimentais e comerciais de acordo com o nome do material, sigla adotada, composição, fabricante e classificação – Araraquara, 2023

Nome do Material	Nome do grupo	Composição Química (wt%)	Fabricante	Classificação
Metassilicato de Lítio Composição 1	VCE1	47–62%SiO ₂ ; 11–19% LiO ₂ ; 0–8% ZnO; 0–8% ZrO ₂ ; 0–5% P ₂ O ₅ ; 0–5% Y ₂ O ₃ ; 2–5% K ₂ O; 0–4% B ₂ O ₃ ; 0–3% TiO ₂ ; 0–3%CaO; 0–3% MgO.	Laboratório de Materiais Vítreos – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil	Vitrocerâmica de metassilicato de lítio
Metassilicato de Lítio Composição 2	VCE2	47–62%SiO ₂ ; 11–19% Li ₂ O; 0–8% ZnO; 0–8% ZrO ₂ ; 0–5% P ₂ O ₅ ; 0–5% B ₂ O ₃ ; 0–5% CaO; 0–5% F ₂ ; 2–5% K ₂ O; 0–3% SrO; 0–3% TiO ₂ .	Laboratório de Materiais Vítreos – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil	Vitrocerâmica de metassilicato de lítio

Celtra Duo®	CD	58% SiO ₂ ; 18,5% Li ₂ O; 5% P ₂ O ₅ ; 10,1% ZrO; 1,9% Al ₂ O ₃ ; 2% CeO ₂ ; 1% Tb ₄ O ₇ .	Dentsply (Dentsply Sirona, Hanau- Wolfgang, Alemanha)	Cerâmica de silicato de lítio reforçada por zircônia
IPS e.max® CAD	IEC	57–80% SiO ₂ ; 11–19% Li ₂ O; 0–13% K ₂ O; 0–11% P ₂ O ₅ ; 0–8% ZrO ₂ -ZnO; 0–5% Al ₂ O ₃ ; 0–5% MgO; óxidos colorantes.	Ivoclar Vivadent (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein)	Vitrocerâmica de dissilicato de lítio
Straumann® n!ce®	SN	64–70% SiO ₂ ; 10,5–12,5% Li ₂ O; 10,5–11,5% Al ₂ O ₃ ; 1–3% Na ₂ O; 0–3% K ₂ O; 3–8% P ₂ O ₅ ; 0–0,5% ZrO ₂ ; 1–2% CaO; 0–9% óxidos colorantes.	Straumann (Straumann, Basel, Suíça)	Cerâmica de Alumino silicato reforçada com dissilicato de lítio
CEREC Tessera™	TS	90% Li ₂ Si ₂ O ₅ ; 5% Li ₃ PO ₄ ; 5%Li _{0,5} Al _{0,5} Si _{2,5} O ₆ (virgilita)	Dentsply (Dentsply Sirona, Hanau- Wolfgang, Alemanha)	Dissilicato de Lítio Avançado
Vita Suprinity®	VS	56–64% SiO ₂ ; 5–21% Li ₂ O; 1–4% K ₂ O; 3–8% P ₂ O ₅ ; 8–12% ZrO ₂ ; 0–4% CeO ₂ ; 0–6% pigmentos.	Vita-Zahnfabrik (Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha)	Cerâmica de silicato de lítio reforçada com dióxido de zircônio

Fonte: Bebsh et al.⁸⁸ (2021); Alhomuod et al.⁸⁹ (2023).

4.1 Confeção dos Espécimes

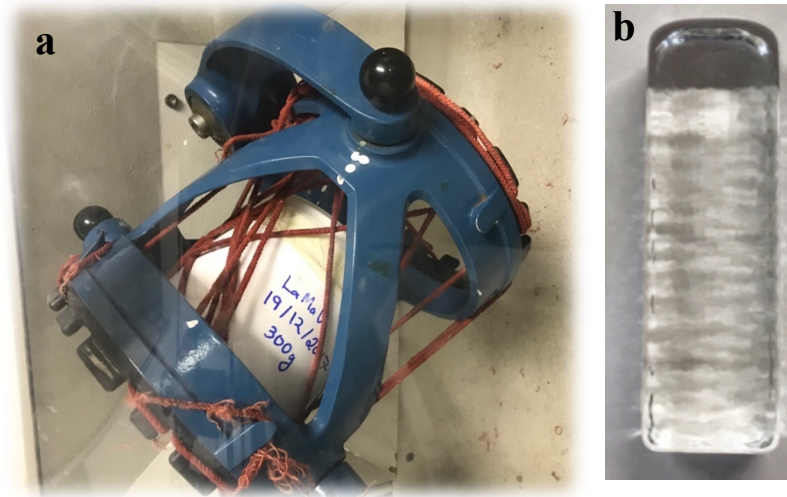
Os espécimes experimentais VCE1 e VCE2 foram desenvolvidos e produzidos pelos pesquisados do LaMaV de acordo com o descrito no item 4.1.1, enquanto os espécimes comerciais foram adquiridos diretamente com os fabricantes, seguindo as instruções para preparo fornecidas pelas empresas, descritas no item 4.1.2.

4.1.1 Processo de obtenção das vitrocerâmicas à base de metassilicato de lítio: VCE1 e VCE2

Para preparar os vidros experimentais VCML CAD/CAM foram feitas duas composições. Ambas as composições foram produzidas utilizando reagentes químicos de grau analítico em proporções determinadas com base nos softwares SciGlass e Interglad e dados experimentais anteriores¹¹; as composições foram denominadas VCE1 e VCE2. Os reagentes para cada uma foram pesados individualmente, colocados em um frasco de polietileno com tampa e homogeneizados em Turbula® (Grupo Wab, Muttentz, Suíça) por 4 horas (Figura 1).

Após esta etapa cada uma das VCMLs foi fundida em cadinho de platina a 1350°C por 3 horas em forno Deltech Inc. (Denver, Colorado, EUA) e vertida em molde de grafite (Figura 1b). Os espécimes foram submetidos ao recozimento em estufa EDG 7000 (EDG, São Carlos, São Paulo, Brasil) (Figura 2a), em temperatura próxima à temperatura de transição vítrea, por tempo suficiente para aliviar as tensões geradas no processo de fusão.

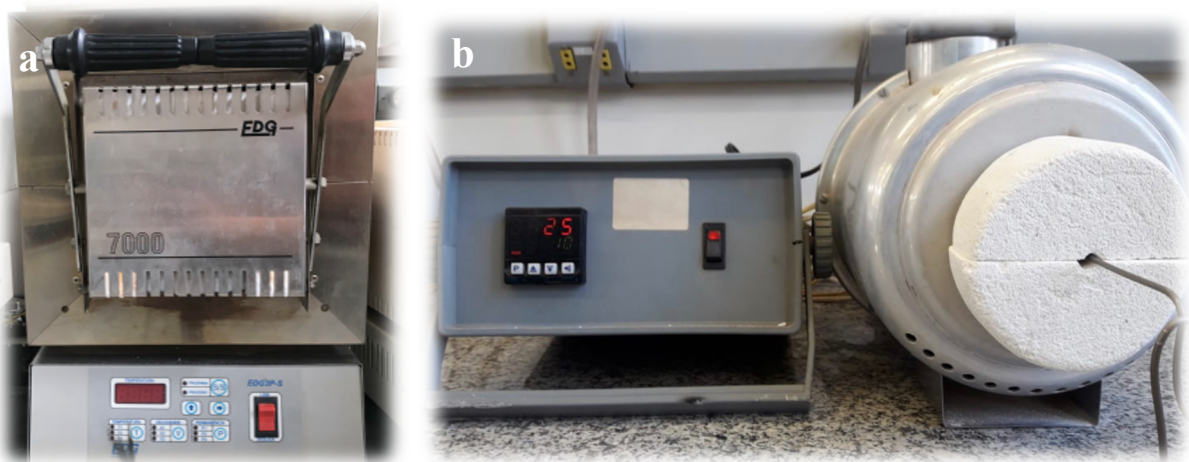
Figura 1 – a) Homogeneização dos reagentes; b) Espécime experimental na fase vítrea



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Ambos os grupos foram submetidos aos tratamentos térmico de nucleação e o tratamento para crescimento da fase ML em forno tubular horizontal (desenvolvido e produzido pelo LaMaV) (Figura 2b), obtendo-se a cristalização final dos espécimes (Figura 3). O procedimento de corte dos espécimes, acabamento e polimento estão descritos no item 4.1.2.

Figura 2 – a) Forno de recozimento EDG 7000; b) Forno tubular horizontal



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura 3 – Espécimes experimentais VCE1 e VCE2 totalmente cristalizados

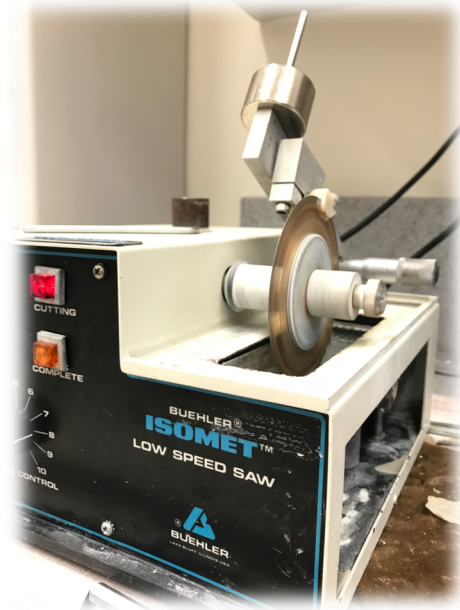


Fonte: Arquivo pessoal da autora.

4.1.2 Corte, cristalização, acabamento e polimento dos espécimes

Os espécimes de todos os grupos foram obtidos por meio de corte em cortadeira metalográfica Low-Speed Isomet 1000 (Buehler Ltd, Lake Bluff, IL, EUA), com disco diamantado (Pace Technologies, Tucson, Az, EUA) a 200 rpm e refrigeração à água (Figura 4), obtendo-se quadrados com dimensões de 14 mm x 14 mm x 1,5 mm de espessura. As dimensões foram checadas por meio de paquímetro digital (500-144B, Mitutoyo Sul Americana, Suzano, SP, Brasil) aceitando-se variação de $\pm 0,1$ mm.

Figura 4 – Cortadeira metalográfica Low-Speed Isomet 1000, com o disco diamantado



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Para os espécimes comerciais, após o corte dos blocos retangulares foi realizado um ciclo de cristalização adicional em forno Programat P310 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) (Figura 5), de acordo com as recomendações descritas por cada um dos fabricantes (Tabela 4), com exceção do material Straumann n!ce que é fornecido pelo fabricante totalmente cristalizado. Tal ciclo refere-se ao crescimento de fase DL.

Figura 5 – Forno Programat P310

Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Tabela 4 – Temperaturas de cristalização recomendadas pelos fabricantes – Araraquara, 2023

	CD	IEC	SN	TS	VS
Temperatura de Serviço (°C)	500	403	-	403	400
Tempo de fechamento (min)	3:30	6:00	-	4:00	4:00
Acréscimo de temperatura (°C/min)	60	90	-	55	55
Temperatura de cristalização (°C)	820	820/840	-	760	840
Tempo de manutenção (min)	1:00	10:00/7:00	-	2:00	8:00
Temperatura de abertura (°C)	750	700	-	0	680

Fonte: Elaboração própria.

A padronização dos espécimes totalmente cristalizados foi realizada com lixas de carvão de silício de #240, #600 e #1200 (Abrasive Grinding Papers, Pace Technologies Inc, Edmonton, AB, Canadá) (Figura 6a) a 200 rpm com irrigação constante em politriz (EcoMet 3, Buehler, Illinois, EUA) (Figura 6b), seguindo pelo refinamento do polimento com soluções de diamante nas granulações de 6 μm , 3 μm e 1 μm (MetaDi[®], Buehler, Illinois, EUA) (Figura 7).

Figura 6 – a) Lixas de carbeto de silício de Pace Technologies Inc.; b) Politriz EcoMet 3 Buehler



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura 7 – Soluções de diamante MetaDi Supreme Buehler nas granulações de 6 µm, 3 µm e 1 µm



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

4.2 Solubilidade Química (SQ)

A solubilidade química foi realizada para todos os grupos de acordo com a norma ISO 6872¹⁶. Foram confeccionados oito espécimes para cada grupo totalizando uma área de aproximadamente 30 cm² por grupo.

Para análise de solubilidade química os espécimes foram previamente lavados em água destilada em ultrassom Branson 1200 (Branson Cleaning Equipment Company, Shelton, CT, EUA) (Figura 8) por 5 minutos e secos em estufa a $150 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4 horas. Em seguida os espécimes foram pesados individualmente em balança de ultraprecisão (AD-6 Autobalance with Controller, PerkinElmer, EUA) (Figura 9), aceitando variação de $\pm 0,1 \mu\text{g}$, para anotação da massa inicial.

Figura 8 – Ultrassom Branson 1200



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura 9 – Balança de ultraprecisão



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

A solução de ácido acético foi preparada diluindo-se o ácido acético glacial concentrado (Glacial, ReagentPlus® ≥ 99%, Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) (Figura 10) em água destilada. O volume de ácido acético e água destilada usado para obter a solução de ácido acético a 4% foi determinado pelas equações 1 e 2:

$$(1) \quad C_1 = \frac{p}{d}$$

$$(2) \quad C_1V_1 = C_2V_2$$

onde, C_1 = concentração de ácido acético; d = densidade do ácido acético (1,049 g/cm³); p = pureza do ácido acético (99%); V_1 = volume de ácido acético necessário; C_2 = concentração desejada; V_2 = volume final da solução.

Figura 10 – Ácido acético glacial concentrado



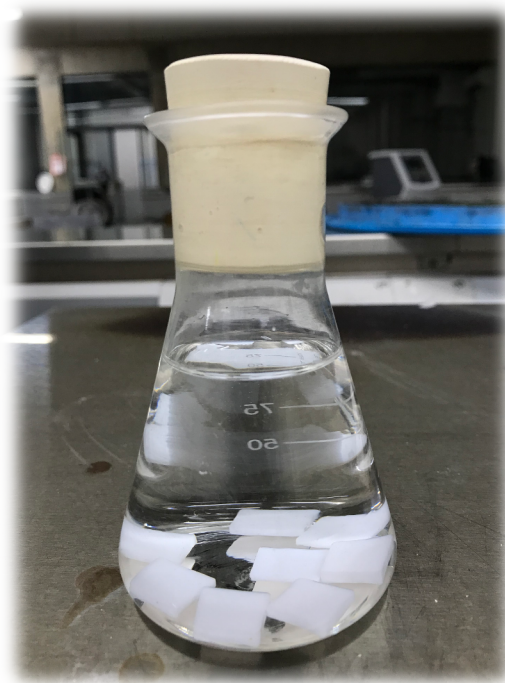
Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Em seguida os espécimes foram imersos em solução de ácido acético a 4% pré-aquecida em estufa e mantidos na mesma por 16 horas a $80 \pm 3^\circ\text{C}$ (Figura 11). Após a imersão os espécimes foram lavados novamente em água destilada e secos a $150 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4 horas em estufa. Uma nova pesagem foi realizada aceitando a mesma variação ($\pm 0,1 \mu\text{g}$). A solubilidade química foi calculada de acordo com os padrões ISO 6872 determinado pela equação 3¹⁶, sendo a variação de massa e a área total de cada grupo baseada na soma das massas de cada amostra e do calculo individual da área das mesmas.

$$(3) \quad SQ = \frac{\Delta m (\text{massa inicial} - \text{massa final})}{A (\text{área total})}$$

onde, SQ = solubilidade química ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$); Δm = variação de massa (μg) e A = área superficial total (cm^2).

Figura 11 – Ensaio solubilidade química. Imersão dos espécimes em solução de ácido acético a 4%



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)*

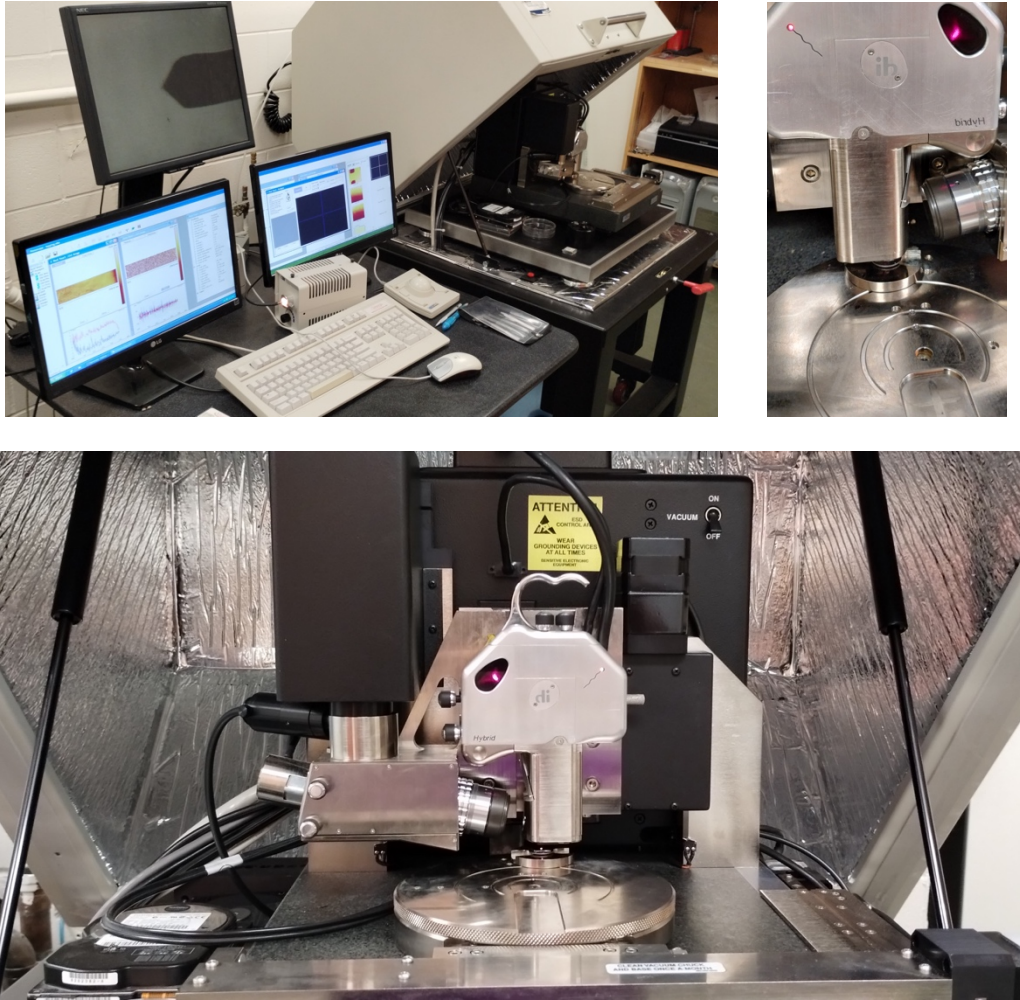
Para análise de AFM, os espécimes foram previamente lavados em água destilada em ultrassom Branson 1200 (Figura 8) por 5 minutos e secos em papel absorvente.

Todos os grupos foram avaliados em Microscópio de Força Atômica Multimodo Nanoscópio IIIa (Veeco metrology group, Santa Barbara, CA, USA) (Figura 12). As imagens foram realizadas com tamanho de varredura de 100 nm x 10 μ m e taxa de varredura lenta (0,1 Hz).

A rugosidade superficial média (R_a) das cerâmicas foi avaliada antes e após a realização do protocolo de solubilidade química. Os dados obtidos foram registrados em valor numérico (em nanômetros) usando software apropriado (Nanoscope v613R1).

* AFM é a sigla em inglês de *Atomic Force Microscopy*.

Figura 12 – Microscópio de Força Atômica Multimodo Nanoscópio IIIa



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

4.4 Composição Química de Superfície por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)*

A análise XPS foi realizada com dimensões de 1 cm X 1 cm com 1,2 mm de espessura, utilizando-se a Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X Kratos Ultra Eixo (Manchester, Reino Unido) (Figura 13). Foi utilizada uma fonte de radiação monocromática Al K α (1486,6 eV) com corrente de 15 mA e voltagem de 15 kV.

* XPS é a sigla em inglês de *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*.

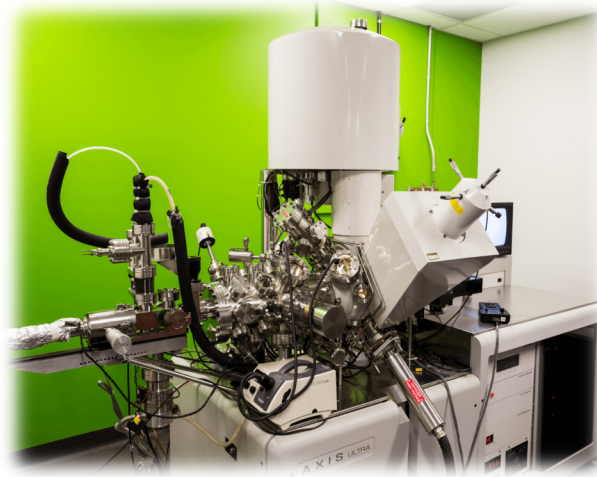
Foi realizada a neutralização de carga pois as amostras não eram eletricamente condutoras. As amostras foram colocadas no suporte de carregamento e introduzidas na câmara de análise com uma pressão de linha de base $< 1 \times 10^{-9}$ Torr. Antes da análise do XPS, a superfície da amostra foi limpa com jato de argônio (Ar) por 75 segundos para eliminar a camada adventícia de carbono.

Análises dos espectros de fotoelétrons de alta resolução foram coletadas para elementos de lítio, sílica, carbono, oxigênio e alumínio, em um ângulo de saída perpendicular de 15° .

Em cada uma das amostras foram realizados três cortes longitudinais com profundidades de 0 nm, 10 nm e 100 nm ($n = 4$), obtendo-se uma média aritmética da quantidade de cada um dos elementos para as diferentes profundidades. A presença de Ar residual nas amostras foi desprezível ($< 0,1\%$). Todas as energias de ligação foram corrigidas usando o elemento carbono advindo da atmosfera ($C 1s = 285 \text{ eV}$), o qual foi usado como padrão interno e posteriormente excluído da análise.

Após adição do background de Shirley, a identificação elementar e as porcentagens atômicas foram realizadas usando o software CasaXPS, versão 2.3.1 (Casa Software Ltd, UK).

Figura 13 – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X Kratos Ultra Eixo



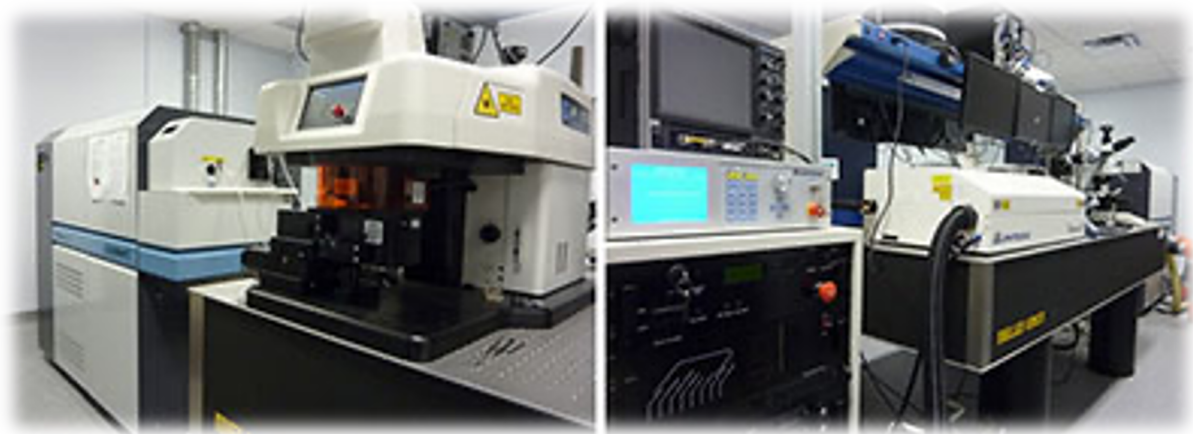
Fonte: <https://umanitoba.ca/manitoba-institute-for-materials/>

4.5 Espectrometria de Massa de Plasma Acoplado Indutivamente de Alta Resolução (HR-ICP-MS)*

Após o teste de solubilidade química, 8 mL da solução restante de ácido acético a 4% para cada um dos sete grupos foi analisada por Espectrometria de Massa de Plasma Acoplado Indutivamente de Alta Resolução (HR-ICP-MS, Thermo Finnigan Element 2, Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, EUA) (Figura 14) acoplado a um amostrador automático CETAC ASX-500 que permitia análises automatizadas de amostras líquidas, feitos em triplicata.

Foram medidas as concentrações dos constituintes lixiviáveis, incluindo os elementos Alumínio (Al), Arsênio(As), Bário (Ba), Berílio (Be), Cálcio (Ca), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Estrôncio (Sr), Ferro (Fe), Lítio (Li), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Potássio (K), Sílica (Si), Sódio (Na), Vanádio (V) e Zinco (Zn).

Figura 14 – Espectrômetro de Massa de Plasma Acoplado Indutivamente de Alta Resolução



Fonte: <https://umanitoba.ca/environment-earth-resources/department-earth-sciences-la-icp-ms>

* HR-ICP-MS é a sigla em inglês de *High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.

4.6 Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas pelo teste de Kruskal-Wallis com pós-teste de Dunn para SQ ($\alpha = 0,05$); ANOVA a dois fatores com pós-teste de Tukey para os dados de AFM referentes à rugosidade da superfície ($\alpha = 0,05$); ANOVA a três fatores com pós-teste de Tukey para XPS ($\alpha = 0,05$). Os valores obtidos pela análise HR-ICP-MS foram analisados descritivamente.

5 RESULTADOS

Neste tópico serão descritos os resultados obtidos para as análises de SQ, AFM, XPS e ICP-MS.

5.1 Solubilidade Química

A Tabela 5 apresenta os valores de SQ obtidos de acordo com o protocolo estabelecido pela norma ISO 6872¹⁶. Os grupos VCE1 e VCE2, que possuem ML como fase majoritária, apresentaram valores de solubilidade química de 99,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 77,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente, ambos dentro do limite estipulado pela norma ($\leq 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Observou-se também que todos os VCDLs comerciais analisados apresentaram valores de solubilidade química inferiores a 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Tabela 5 – Mediana de solubilidade química das VCs em ordem crescente dos resultados – Araraquara, 2023

Grupo	Solubilidade química ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
NS	24,6 ^b
VS	36,3 ^b
IEC	37,4 ^b
TS	63,3 ^{ab}
CD	63,8 ^{ab}
VCE2	77,1 ^a
VCE1	99,0 ^a

Teste estatístico Kruskal-Wallis com pós teste de Dunn. Letras minúsculas sobrescritas indicam uma diferença estatisticamente significativa nos valores de solubilidade química entre vitrocerâmicas ($p < 0,05$).

Fonte: Elaboração própria.

5.2 Rugosidade da Superfície por Análise de AFM

A Tabela 6 mostra que não houve diferença estatisticamente significativa ao comparar todas as VCs para o mesmo tratamento da superfície (controle, sem tratamento), partindo todos da mesma Ra (nm). No entanto, após a imersão em solução de ácido acético 4% foi observado que o grupo IEC apresentou o maior valor de Ra ($6,0 \pm 2,9$ nm) dentre os grupos analisados e foi estatisticamente diferente dos demais grupos, com exceção do grupo SN, apresentando igualdade estatística entre ambos. Os grupos TS e VS apresentaram os menores valores de Ra dentre os grupos. A Figura 15 representa as imagens obtidas na análise AFM das superfícies das VCs em nível nanométrico.

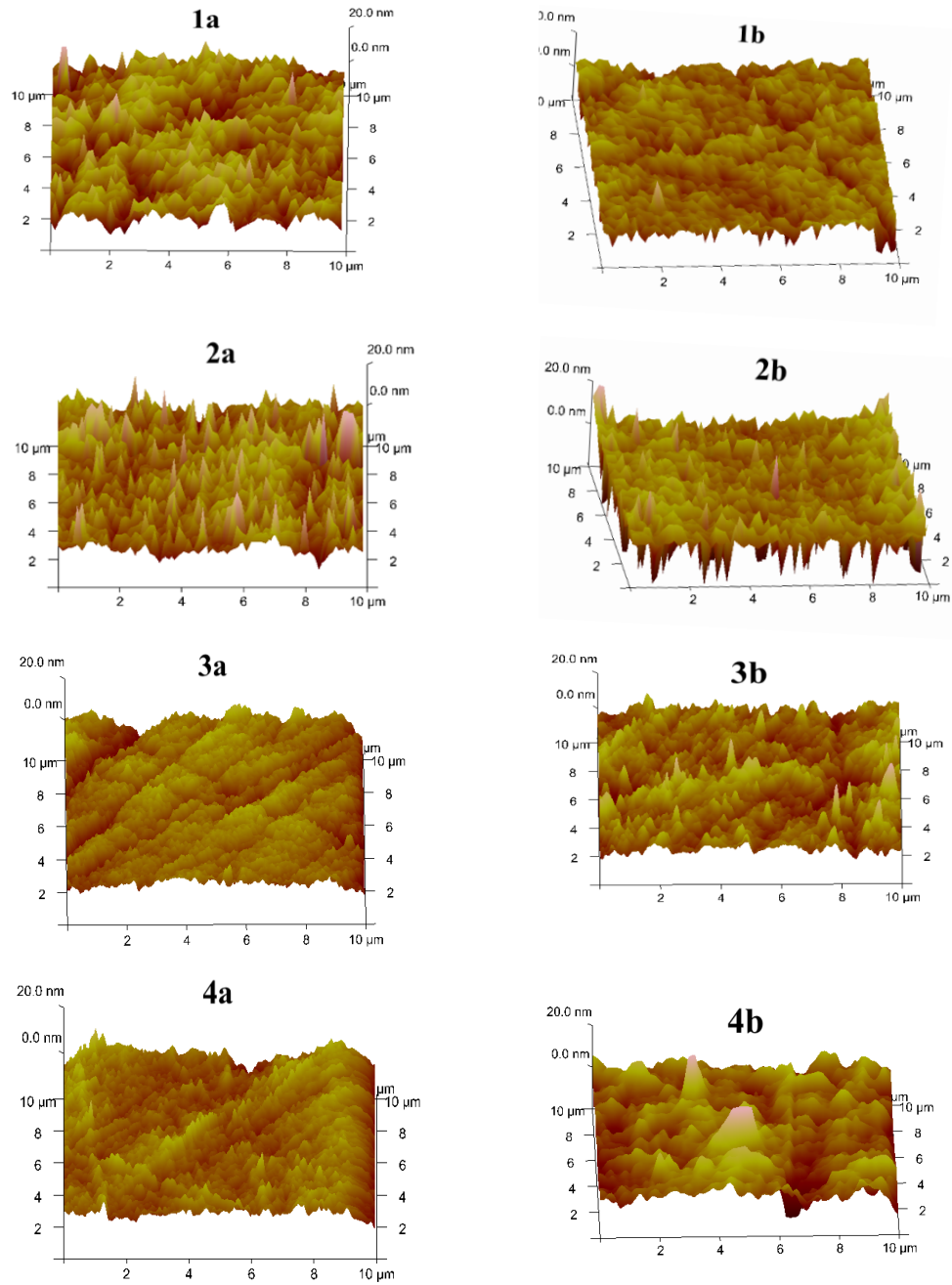
Tabela 6 – Média e desvio-padrão (nm) da rugosidade (Ra) das VCs antes e após o protocolo de solubilidade química (ISO 6872) – Araraquara, 2023

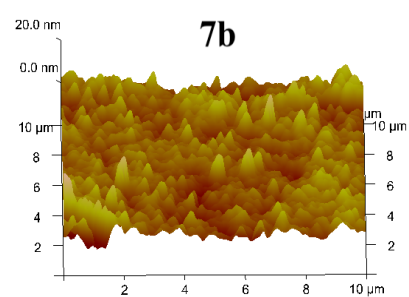
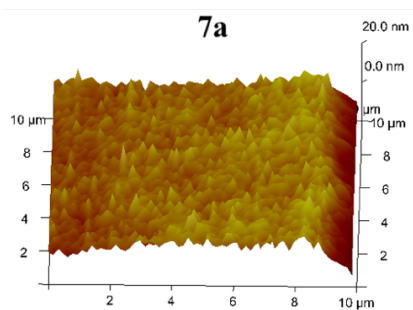
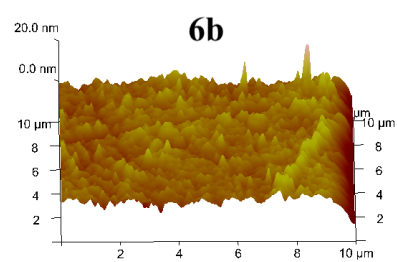
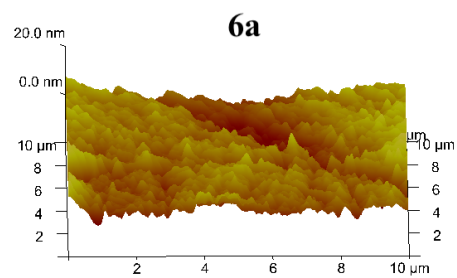
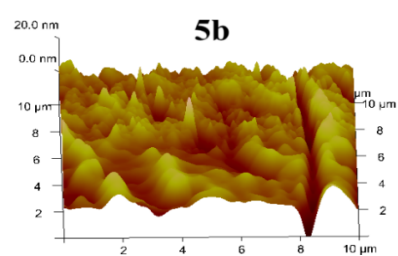
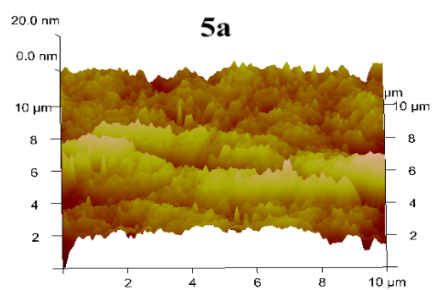
Tratamentos de Superfícies	VCE1	VCE2	CD	IEC	SN	TS	VS
Sem tratamento (Controle)	4,0(0,6) ^{Aa}	3,0(0,9) ^{Aa}	3,0(0,7) ^{Aa}	3,1(0,7) ^{Aa}	3,0(0,7) ^{Aa}	2,7(0,7) ^{Aa}	2,9(0,6) ^{Aa}
Ácido acético 4%	4,3(0,8) ^{Ab}	3,6(0,3) ^{Abc}	3,6(0,8) ^{Abc}	6,0(2,9) ^{Ba}	4,3(1,1) ^{Aab}	2,4(0,4) ^{Ac}	2,4(0,3) ^{Abc}

Teste estatístico ANOVA dois fatores com pós teste de Tukey. Letras maiúsculas sobrescritas indicam diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos para a mesma VC ($p < 0,05$), e letras minúsculas sobrescritas indicam diferença estatisticamente significativa entre as VCs dentro do mesmo tratamento de superfície ($p < 0,05$).

Fonte: Elaboração própria.

Figura 15 - Imagens de microscopia de força atômica (AFM) da superfície. (a) Controle (sem tratamento) e (b) após imersão em ácido acético a 4%. (1) VCE1, (2) VCE2, (3) CD, (4) IEC, (5) SN, (6) TS e (7) VS





Fonte: Arquivo pessoal da autora.

5.3 Porcentagem Atômica da Superfície por Análise de XPS

As Tabelas 7, 8 e 9 representam as médias das porcentagens atômicas de XPS das amostras a 0, 10 e 100 nm de profundidade, respectivamente, antes e depois da imersão em ácido acético a 4%.

A análise dos dados mostrou diferença estatisticamente significativa entre porcentagem atômica dos elementos com as VCs e com as diferentes profundidades avaliadas. No entanto, não sendo possível realizar uma comparação entre os materiais, já que cada material possui diferentes massas molares para cada um dos elementos analisados.

Como esperado, Li e Si são elementos predominantes em todas as amostras de VCs. A quantidade de carbono adventício foi omitida, mas sua presença foi significativamente reduzida em todas as amostras após a pulverização com Argônio.

Após o protocolo de solubilidade química, ao analisar a profundidade de 100 nm foi possível observar que houve uma redução na porcentagem atômica do elemento Li para os grupos VCE1, CD, TS e VS, e a redução do elemento Si para os grupos IEC e SN. Enquanto, o grupo experimental VCE2 foi uma exceção dentre os demais grupos apresentando um aumento no percentual atômico para ambos os elementos. Para as três profundidades avaliadas os demais elementos (Al e Zr) e oligoelementos ($< 0,1\%$; K, Ca, Zn, etc.) tiveram pouca ou nenhuma variação percentual, sendo omitidos das Tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7 – Análises de XPS das VCs, antes e após a solubilidade química, mostrando a alteração da porcentagem atômica a 0 nm de profundidade – Araraquara, 2023

Elementos (At%)	VCE1		VCE2		CD		IEC		SN		TS		VS	
	Controle	4% H _{ac}	Controle	4% H _{ac}	Controle	4% H _{ac}	Controle	4% H _{ac}	Controle	4% H _{ac}	Controle	4% H _{ac}	Controle	4% H _{ac}
Li 1s	12,7	35,3	9,3	12,5	46,3	22,5	8,5	24,7	33,1	31,9	22,5	27,6	21,6	36,9
Si 2p	25,3	19,9	27,2	30,4	15,2	25,4	29,9	28,9	12,0	29,5	25,7	22,3	23,4	21,5

Teste estatístico ANOVA três fatores com pós teste de Tukey.

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 8 – Análises de XPS das VCs, antes e após a solubilidade química, mostrando a alteração da porcentagem atômica a 10 nm de profundidade – Araraquara, 2023

Elementos (At%)	VCE1		VCE2		CD		IEC		SN		TS		VS	
	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac
Li 1s	17,5	2,0	21,4	16,1	42,1	34,1	6,6	17,2	29,1	19,6	36,5	36,4	39,7	36,3
Si 2p	26,4	33,8	24,0	31,3	16,3	23,3	33,2	32,2	23,6	29,4	20,5	21,1	19,4	22,7

Teste estatístico ANOVA três fatores com pós teste de Tukey.

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 9 – Análises de XPS das VCs, antes e após a solubilidade química, mostrando a alteração da porcentagem atômica a 100 nm de profundidade – Araraquara, 2023

Elementos (At%)	VCE1		VCE2		CD		IEC		SN		TS		VS	
	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac	Controle	4% Hac
Li 1s	41,4	33,7	25,5	32,2	41,4	36,8	22,2	28,4	20,2	28,2	37,9	37,3	42,7	36,7
Si 2p	18,2	22,3	22,4	23,7	18,0	21,5	27,1	26,7	30,8	24,3	18,9	19,8	17,1	21,5

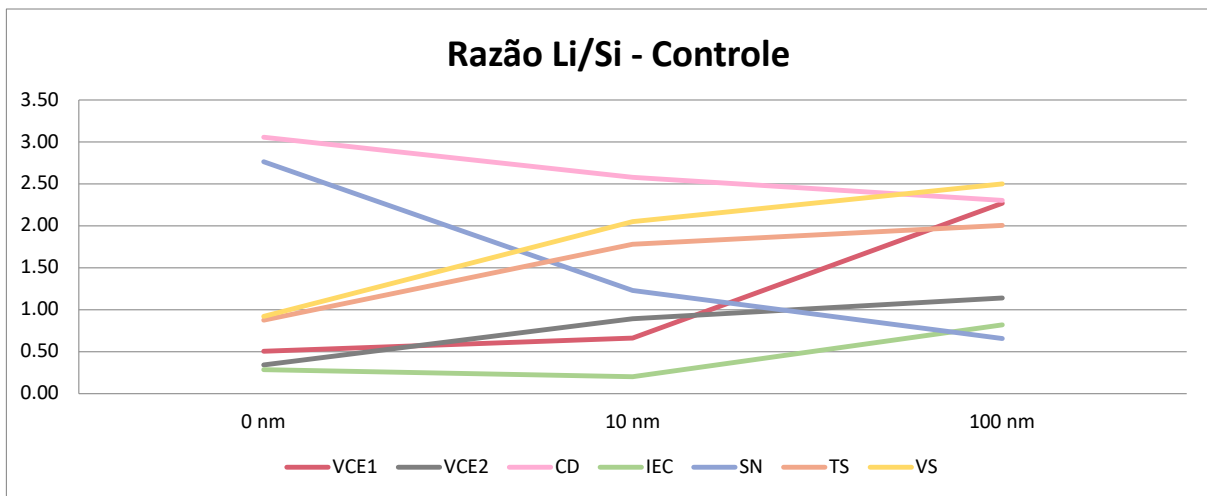
Teste estatístico ANOVA três fatores com pós teste de Tukey.

Fonte: Elaboração própria.

O gráfico 1 mostra a razão Li/Si, em porcentagem atômica, antes dos espécimes serem imersos em ácido acético, nas três profundidades (0, 10 e 100 nm). O gráfico corrobora dos dados apresentados nas tabelas 7, 8 e 9, no qual o grupo VCE1 mostra o mesmo comportamento que os grupos CD, TS e VS variando a proporção Li/Si em 100 nm de 2,0 a 2,5 e os grupos VCE2, IEC e SN com comportamentos semelhantes e razões variando entre 0,5 e 1,1.

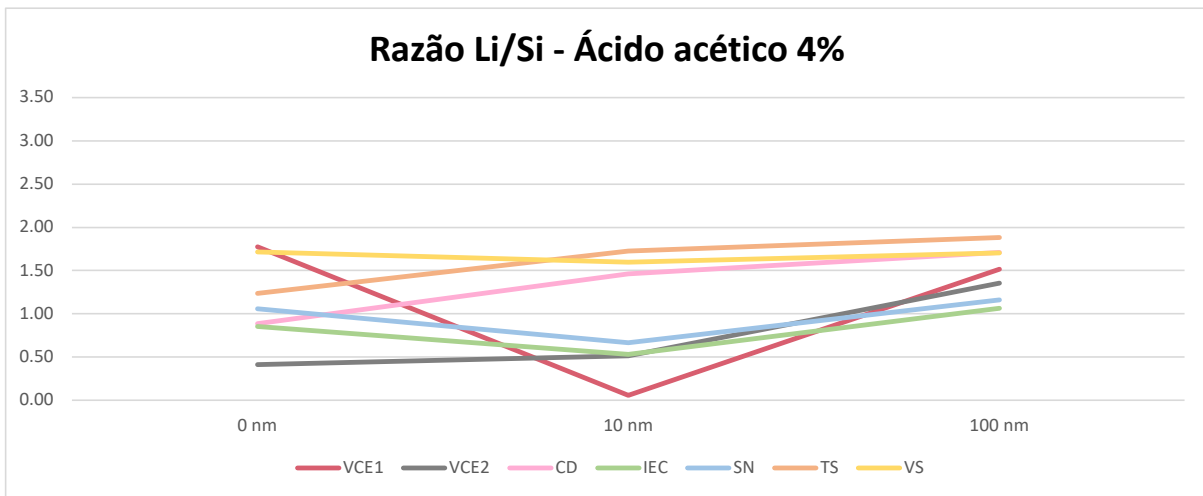
O gráfico 2 mostra a razão Li/Si após o teste de solubilidade em ácido acético 4% onde é possível observar que todos os materiais convergem para uma mesma razão, entre 1,0 e 2,0, mostrando que o grupo VCE1 apresentou uma maior variação dos percentuais de Li que o grupo VCE2. Este por sua vez praticamente manteve sua razão, estando a razão Li/Si próximo a 1,1 no controle e 1,4 após o tratamento, mostrando que não houve uma variação tão evidente dos elementos Li e Si, indicando que houve redução do percentual atômico de outro elemento, promovendo um aumento da razão.

Gráfico 1 - Porcentagem atômica antes dos espécimes serem imersos em ácido acético para as profundidades 0, 10 e 100 nm



Fonte: Elaboração própria.

Gráfico 2 - Porcentagem atômica após os espécimes serem imersos em ácido acético, para as profundidades 0, 10 e 100 nm



Fonte: Elaboração própria.

5.4 Análises de Elementos Lixiviáveis por HR-ICP-MS

A Tabela 10 mostra os resultados de HR-ICP-MS, em ppm, dos elementos Li, Si, Na, K e Ca. Os elementos Be, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, As, Ba e Pb foram omitidos da tabela por conter somente traços inferiores a 0,01 ppm. O elemento Li foi o mais lixiviado para a maioria dos grupos seguido do elemento Na. O grupo IEC mostrou uma vez que lixiviou mais Na, seguido de Ca e K, e pouca quantidade de Si ($1 \pm 3,1$ ppm) e Li ($0,7 \pm 2,7$ ppm).

As soluções remanescentes de ácido acético a 4% dos grupos VCE1, VCE2, CD e VS apresentaram maiores valores (ppm) do elemento Li, enquanto os grupos IEC, SN e TS apresentaram valores menores desse elemento. Para o elemento Si, os valores de lixiviação foram semelhantes para todos os grupos analisados, com exceção do grupo TS, que apresentou o menor valor observado entre todos os grupos ($0,4 \pm 1,8$ ppm).

Os valores dos elementos Be, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Sr, As, Ba e Pb foram $\leq 0,01$ ppm para todos os grupos, sendo omitidos da Tabela 10.

Tabela 10 – Análises HR-ICP-MS de soluções remanescentes das VCs, após o protocolo de solubilidade química (ISO 6872), mostrando a média e o desvio padrão, em ppm, para os elementos analisados – Araraquara, 2023

Elementos	Quantidade de elementos (ppm)						
	VCE1	VCE2	CD	IEC	SN	TS	VS
Li	17,2(2,1)	25,1(1,3)	16,1(7,4)	0,7(2,7)	1,5(4,0)	3,1(4,8)	12,6(1,0)
Si	1,5(2,8)	1,5(3,7)	0,9(1,1)	1,0(3,1)	1,1(2,6)	0,4(1,8)	0,9(4,2)
Na	12,5(4,1)	4,0(4,2)	9,2(5,1)	9,2(3,6)	11,2(3,7)	3,7(6,4)	12,4(3,3)
Ca	3,2(0,8)	3,4(1,6)	3,1(1,0)	3,6(1,6)	4,2(3,0)	0,6(2,2)	4,0(1,8)
K	3,4(1,4)	4,4(1,6)	3,1(0,1)	2,7(2,3)	2,6(4,7)	0,4(3,6)	2,5(0,4)

Fonte: Elaboração própria.

6 DISCUSSÃO

O presente estudo rejeita todas as hipóteses nulas (H_0), mostrando que houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos em relação à solubilidade química, rugosidade superficial, nas interações da porcentagem atômica dos elementos com os diferentes grupos de VCs e da porcentagem atômica dos elementos químicos em diferentes profundidades (0, 10 e 100 nm) para as mesmas VCs.

Os resultados obtidos mostram que tanto os grupos experimentais (VCE 1 e VCE 2) como os comerciais (CD, IEC, TS, NS e VS) possuem valores de solubilidade química dentro do limite estipulado pela Norma ISO 6872 ($\leq 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)^{16,85}. Os grupos experimentais apresentaram comportamento semelhante aos grupos CD e TS; e os grupos comerciais CD, IEC, NS e TS foram todos estatisticamente iguais entre si. Os valores de SQ obtidos neste estudo corroboram com os dados fornecidos pelos fabricantes dos materiais comerciais^{4,68,69} e os valores encontrados em nosso estudo para o IPS e.max CAD são iguais aos encontrados por Pollington et al.⁹⁰ (2012) e Švancárková et al.²⁷ (2022) indicando a confiabilidade de que o desenvolvimento da metodologia não apresentou erros de execução^{4,27,90}.

De acordo com Khalkhali et al.⁹¹ (2012) o grau de cristalização dos materiais VCs está diretamente relacionado aos baixos valores de SQ⁹¹, justificando os achados deste estudo para os materiais avaliados. É conhecido que a fase ML possui uma menor fração cristalizada, em torno de 40 vol.%, sendo o restante da estrutura composta por vidro residual^{2,4,5}. O material Obsidian® Glidewell Laboratories (USA) é uma VC que contém predominantemente ML, assim como VCE1 e VCE2, e possui aproximadamente 37 vol.% de ML, 6 vol.% de fosfato de lítio e 57 vol.% de vidro residual^{5,63}, isso justifica os valores de solubilidade mais elevados encontrados neste estudo para os grupos experimentais (VCE1 e VCE2), mas ainda assim, dentro do estabelecido pela Norma ISO 6872^{16,85}.

Baseado no estudo da cristalinidade, Soares et al.¹¹ (2021) desenvolveram uma nova composição de VC odontológica à base de ML, que possui alta

resistência mecânica, apresentando aproximadamente 50 vol.% de ML, 34 vol.% de vidro residual, no entanto o valor de SQ ($215 \pm 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) se mostrou superior ao estipulado pela Norma ISO 6872¹¹. Desta composição original, outras foram idealizadas, resultando nos materiais experimentais do presente estudo, que apesar de apresentarem valores de SQ superiores aos grupos comerciais, ainda sim apresentam um promissor avanço nos valores de SQ em relação a composição original (Tabela 5). A composição VCE2 mostrou ser mais resistente ao processo de solubilidade em relação a composição VCE1, que apresentou valor muito próximo ao limite de solubilidade estipulado pela norma (Tabela 5). Acredita-se que as melhorias observadas nos materiais experimentais tenham sido em função dos reagentes inseridos e do processo de cristalização.

Clark e Zoitos⁷⁸ (1992) mostram que os fatores intrínsecos que estão possivelmente relacionados com a adequada SQ das VCs são a composição química e a microestrutura cristalina multifásica, que consiste na fase amorfa (vítrea) e a fase cristalina⁷⁸. Khalkhali et al.⁹¹ (2012) observaram que VCs que possuem o óxido P_2O_5 como agente nucleante apresentam um valor de SQ inferior ao observado em VCs que utilizam o óxido de zircônio (ZrO_2), o qual tende a elevar os valores de solubilidade quando utilizados de forma individual⁹¹. No entanto, quando há a associação de ambos os óxidos em uma mesma composição (P_2O_5 e ZrO_2) há uma tendência de melhora da SQ e com isso da durabilidade do material⁹².

Ao avaliar as composições apresentadas pelos fabricantes (Tabela 3), observa-se que tanto os materiais comerciais como os experimentais possuem porcentagens semelhantes dos óxidos P_2O_5 e ZrO_2 , variando entre 0 - 11% e 0 - 12%, respectivamente. Ao analisar os valores de SQ encontrados em nosso estudo (Tabela 5), observa-se que todos os grupos apresentaram valores inferiores ao estipulado pela Norma ISO 6872 ($\leq 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)^{16,85}, indicando uma possível correlação entre a presença destes óxidos com os valores de $\text{SQ} \leq 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Ahmed et al.⁹³ (1980) relatam que os óxidos de alumínio (Al_2O_3), magnésio (MgO) e ZrO_2 são conhecidos por formar grupos de construção estrutural no vidro que melhoram a SQ das VCs. Estes óxidos precisam de íons alcalinos próximos para compensar a neutralidade elétrica, assim, esses íons ligam-se fortemente, o

que impede que sejam facilmente separados durante o processo de corrosão, resultando na melhoria da SQ⁹³, esta informação corrobora com achados mais recentes que mostram que além dos óxidos de Al₂O₃, MgO e ZrO₂, o TiO₂ também colabora com melhorias na SQ das VCs^{75,92}. Todos estes óxidos estão presentes em ambas as composições experimentais, VCE1 e VCE2, destacando que a composição original apresentava os mesmos óxidos, com exceção do MgO¹¹. Com exceção do grupo TS, todos os demais grupos comerciais possuem percentuais semelhantes de Al₂O₃ e ZrO₂ variando de 0 - 11,5% e 0 - 12%, respectivamente, porém nenhum destes materiais faz uso do TiO₂ e apenas o grupo IEC utiliza o MgO (Tabela 3), possivelmente influenciado a diferença observada nos resultados.

De acordo com Anusavice⁷⁰ (1992) e Al-Shammery et al.⁷² (2007) a degradação das cerâmicas odontológicas em meio intraoral está fortemente relacionada com as forças mastigatórias exercidas, com os ataques químicos ou pela combinação de ambos os fatores, resultando em aumento da abrasão com o dente antagonista, da adesão de biofilme, alteração das propriedades óticas, enfraquecimento da estrutura gerando falhas críticas de superfície, aumento da suscetibilidade da cerâmica a futuros agentes químicos e liberação de elementos e componentes potencialmente tóxicos causado pelo desgaste abrasivo das VCs. No presente estudo foi observado que apesar do ácido acético na concentração de 4% ser considerado um ácido fraco, com baixo potencial de agressividade⁸⁰, foi capaz de promover alterações significativas na superfície do grupo IEC, aumentando a rugosidade superficial desta VC, favorecendo desta forma a degradação do material por meio dos processos supracitados. Os demais materiais (NS, VS, TS, CD, VCE1 e VCE2) não tiveram suas rugosidades superficiais alteradas estatisticamente após exposição ao ácido acético 4% (Tabela 6 e Figura 15).

Deve-se lembrar que apesar dessa alteração significativa na rugosidade do IEC, a escala adotada, em nanômetros, refere-se à alteração superficial mínima desencadeada pela solução adotada, provavelmente fatores com um inadequado polimento das restaurações, ajustes oclusais mal realizados, contatos prematuros dentre outros fatores externos ao material poderiam acarretar danos ainda maiores. A própria variação constante do pH, de 1 a 10, e da temperatura, de 0°C a 67°C,

no meio intraoral é um fator que deve ser considerado, pois estas mudanças recorrentes podem agravar os danos na superfície das VCs ao longo dos anos^{14,15,72}.

Švancárková et al.²⁷ (2022) observaram um aumento muito mais pronunciado da porosidade superficial após corrosão em solução alcalina em comparação com o material corroído em solução ácida. Como mostrado pelos resultados da análise química da solução remanescente, indicam que os poros foram formados como resultado da dissolução da rede de vidro por um ataque de OH⁻ nas ligações de Si-O²⁷.

A literatura mostra que o processo de corrosão em VCs se dá de maneira complexa, em virtude da presença de ambas as fases vítrea e cristalina simultaneamente. Como estas fases são distintas, possuem diferentes mecanismo de reação frente aos agentes agressores, seja este ácido ou alcalino, possivelmente resultando em diferentes taxas de corrosão^{27,94,95}. Com isso, torna-se um desafio identificar a origem dos elementos lixiviados neste processo, não sendo possível afirmar se estes são provenientes da fase vítrea ou cristalina.

Švancárková et al.²⁷ (2022) observaram que ao expor VCs aos meios ácido e alcalino, foram observados poros na região de vidro residual, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicando que houve o processo de corrosão na região em questão. Os autores assumem que a corrosão foi da fase vítrea, assim como afirmam que os elementos lixiviados são íons liberados desta mesma fase. No entanto, é importante levar em consideração que durante o processo de dissolução da fase vítrea, pode ocorrer a liberação de cristais menos solúveis na solução, afetando ainda mais a cinética de liberação de íons^{94,95}, sendo este um fator limitante no presente estudo.

De acordo com Anusavice⁷⁰ (1992) e Milleding et al.⁷⁹ (2002), dois mecanismos considerados dominantes são responsáveis pela corrosão aquosa de vidros de álcali-silicato, sendo o estágio (1) o processo em que íon álcali Li⁺ é lixiviado de forma seletiva na superfície das VC, resultando em uma camada de lixiviação sem íons alcalinos sobre uma camada de gel permeável. Abaixo da camada empobrecida de álcali, o processo de corrosão produzirá uma camada rica em sílica, oferecendo proteção ao material^{70,79}; no estágio (2) ocorre o processo de

dissolução da rede do vidro formado pela ligação da sílica com o oxigênio, que é controlado pelas difusões dos íons H^+ ou H_3O^+ presentes na solução durante o processo de corrosão em ambiente aquoso⁷⁰.

A caracterização química superficial dos materiais foi realizada por meio da análise da porcentagem atômica dos elementos (XPS), observando-se que houve mudança nos percentuais atômicos dos elementos Li e Si para todos os materiais nas diferentes profundidades analisadas (0, 10 e 100 nm). Considerando-se que as profundidades 0nm e 10 nm são as quem contém alto percentual de carbono e grande parte dos agentes contaminantes adquiridos durante as etapas de preparação, acabamento e polimento dos espécimes, a camada de 100nm foi considerada a que fornece um percentual atômico mais confiável. Assim foi possível observar que para os grupos VCE1, CD, TS e VS houve uma diminuição dos percentuais do elemento Li após o protocolo de solubilidade, indicando a perda de lítio na superfície, enquanto para os grupos IEC e houve uma diminuição nos percentuais de Si após o protocolo de solubilidade, indicando a perda de sílica na superfície.

Por meio da análise de ICP-MS, os resultados apontam que houve maior liberação do íon Li^+ e baixos níveis de liberação do íon Si^{2+} para os grupos VCE1, VCE2, CD e VS. Enquanto os grupos IEC, SN e TS a lixiviação do íon Li^+ foi menor, sugerindo que como o ácido acético é considerado um ácido fraco, com baixo potencial de agressividade⁸⁰, este não foi capaz de quebrar as ligações da Si^{2+} presentes na matriz vítrea, ocorrendo apenas a liberação do íon Li^+ , que são mais facilmente lixiviados devido o menor tamanho molar. O fato de os materiais à base de ML terem maior quantidade de matriz vítrea, bem como o CD e VS em comparação com os demais DL fez com que o comportamento desses materiais frente ao ácido acético ocorresse conforme o relatado na literatura de acordo com o conteúdo cristalino dos materiais⁵.

Levando em consideração que em um pH igual ou menor que 9, ocorre apenas a lixiviação seletiva do íon álcali Li^+ na superfície das VCs, álcalis dos íons metálicos do vidro serão muito menos estáveis na fase vítrea do que na fase cristalina e, portanto, serão lixiviados mais rapidamente⁷⁰. Baseado nesta

informação e sendo conhecido que o pH da solução de ácido acético é próximo de 2,4, acredita-se que os íons lixiviados no presente estudo são provenientes da matriz vítrea das VCs.

Nossos achados vão de encontro com os resultados de lixiviação obtidos por Anusavice e Zhang⁷³ (1997) e Švancárková et al.²⁷ (2022), que observaram que o íon Li^+ foi lixiviado majoritariamente na solução ácida de ácido acético a 4%, com maiores taxa em relação aos demais íons lixiviados^{27,73}. Os autores também afirmam que a liberação do íon Li^+ é proveniente da fase vítrea, sendo este conhecido como um modificador de rede do vidro^{27,96}.

De acordo com a Anusavice⁷⁰ (1992), as VCs apresentam excelentes valores de solubilidade química e baixa susceptibilidade ao desgaste dos elementos antagonistas, tornando o potencial de toxicidade destes materiais praticamente insignificante, devido aos baixos níveis de lixiviação iônica, por outro lado a maior preocupação é a ingestão de fragmentos de cerâmica de inlays, onlays ou coroas fraturadas⁷⁰. Os possíveis elementos que podem ser lixiviados durante o processo de corrosão das VCs são Alumínio, Cálcio, Cério, Césio, Flúor, Lítio, Magnésio, Potássio, Estanho, Titânio, Zinco e Zircônio, os quais podem apresentar certo grau de toxicidade, embora isto seja altamente improvável por causa das baixas taxas de lixiviação apresentado por VCs^{70,79}.

Ao observar os resultados do presente estudo, que foram mensurados em ppm, o elemento que apresentou maior lixiviação durante o protocolo de solubilidade química foi o Li, que de acordo com Tokar⁹⁷ (2012), a dose diária permitida e segura é de 2mg⁹⁷. Os autores Švancárková et al.²⁷ (2022), simulam em seu estudo um contexto com 28 coroas produzidas em VCs, submetidas tanto em solução de ácido acético 4% (pH = 2,4) quanto em solução alcalina de NaOH (pH = 10), concluindo que a quantidade de Li lixiviada ainda é muito inferior aos limites diários apresentados por Tokar⁹⁷ (2012) para ambas as soluções, mesmo levando-se em conta que uma solução alcalina com pH acima de 9, possui um potencial de corrosão mais agressivo^{70,97}.

Esquivel-Upshaw et al.¹⁴ (2013) investigaram os mecanismos de degradação da cerâmica em função do tempo e dos níveis de pH, concluindo que a exposição

em solução tampão de pH básico resulta em quebra completa da rede de sílica em comparação com a exposição em solução tampão de pH ácido, resultando na lixiviação iônica seletiva da matriz vítrea¹⁴. Os resultados observados por estes autores em 2013¹⁴ corroboram com o artigo recém-publicado por Švancárková et al.²⁷ (2022), que observaram um aumento muito mais pronunciado da porosidade da superfície após a corrosão por meio da solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH), com pH = 10, em comparação à corrosão provocada pela solução de ácido acético a 4%, com pH = 2,4. Além disso, os resultados deste estudo indicam por meio da análise química da solução de corrosão, que os poros foram formados pelo processo de dissolução da rede de vidro por um ataque OH nas ligações Si-O, para os ambas as soluções²⁷.

Assim, ao analisar os dados obtidos pela análise de ICP-MS, com os valores lixiviados em ppm, observa-se que são valores considerados extremamente baixos, podendo-se concluir que as VCs avaliadas apresentam um baixo grau de toxicidade e são seguras.

A efetividade do protocolo de solubilidade química estabelecido pela ISO 6872 é questionada pela literatura. Hawsawi et al.¹⁵ (2020) apresentam alguns pontos relevantes, os quais mostram que a metodologia usada para avaliar a solubilidade química pode ser questionável como, por exemplo, que a metodologia depende da geometria e morfologia dos espécimes que são testados individualmente, ainda que se cumpra a área de superfície totalizando 30 cm² que é estabelecida pelo protocolo, no entanto a norma não estipula a geometria e morfologia dos espécimes¹⁵. Além disso observou-se que espécimes com geometria cúbica foram mais danificados em suas arestas e cantos em relação a geometria esférica, promovendo o aumento da solubilidade, devido à perda física de material nas regiões de bordas e cantos, em vez de material dissolvido¹⁵.

Com isso, pode-se considerar que o teste de solubilidade química estipulado pela norma ISO 6872 dos anos de 2008 e 2015 pode mostrar resultados conflitantes em função da geometria e morfologia adotada, mesmo que se cumpra o valor de área total estipulado, gerando assim um viés dentre os valores de solubilidade química encontrados na literatura e dificultando a comparação dos valores¹⁵.

Os relatos apresentados pela literatura^{12,14,27,77,98}, indicam que apesar da norma ISO 6872 simular o efeito do ambiente oral frente à agressões ocasionadas pela diferença constante de temperatura e pH na boca, ainda há a necessidade de aprimoramento da norma, abordando diferentes protocolos que simulem não apenas o ataque promovido por agentes ácidos, mas também por agentes alcalinos, já que de acordo com a literatura a variação de pH no ambiente intraoral varia de 1 a 10, esta variação de pH está tipicamente relacionada à acidez das bebidas consumidas que varia de 3 a 8 para bebidas carbonatadas ácidas esportivas e energéticas⁷⁷. Por outro lado, outros alimentos e substâncias consumidas podem ter um pH mais elevado variando de 8 a 14, por exemplo feijão ou soja (pH 12), espinafre (pH 8,3) e antiácidos (pH 10-14)¹⁴. Observa-se que há poucos relatos na literatura que abordam o comportamento das VCs frente ao processo de degradação ocasionado por soluções alcalinas^{14,27,73}, que de acordo com Anusavice⁷⁰ (1992), são responsáveis pela alteração mais extensa da superfície do vidro⁷⁰.

Como limitações deste trabalho podemos citar o fato de não conseguirmos relacionar os valores de XPS com os resultados de ICP-MS, um por ser em % atômica e o outro por ser em ppm, além disso, pela metodologia utilizada não foi possível determinar se o Li e a Si são lixiviados da fase cristalina ou da fase amorfa. Para a análise de XPS também foi observado que há uma dificuldade inerente da técnica aplicada quando se analisa superficialmente os materiais (0 nm), pois há a influência direta da água, da fresagem, do acabamento e polimento que mostram ser um fator que possivelmente interfere nos resultados, mesmo após o jateamento com Argônio.

Apesar dos resultados satisfatórios referentes à solubilidade química dos materiais experimentais, outros estudos devem ser realizados, como avaliar a solubilidade química frente agentes com pH ácido e básico mais agressivos, avaliar o tempo de fresagem e o desgaste das fresas, o comportamento do material após o polimento e a aplicação da camada de glaze e após a adição de óxidos colorantes para adequar esse material para uso com a escala de cores usadas universalmente.

7 CONCLUSÃO

A partir da investigação realizada pelo presente estudo, concluímos que:

- Todos os materiais testados apresentaram valores de solubilidade química dentro da norma ISO 6872:2008.
- O grupo IEC foi o único material que apresentou um aumento significativo da rugosidade superficial após protocolo de solubilidade química.
- Com relação à caracterização química dos materiais observou-se que após o protocolo de solubilidade, os materiais VCE1, CD, TS e VS apresentaram uma diminuição do elemento Li, já nos grupos IEC e SN ocorreu uma diminuição do elemento Si. O grupo VCE2 mostrou aumento tanto da Li quanto da Si.
- A lixiviação dos elementos constituintes dos materiais, para todos os grupos, não mostrou ser um fator de risco, sendo os volumes dos elementos lixiviáveis abaixo dos níveis mínimos de toxicidade. O elemento Li foi o mais comumente lixiviado, com exceção do grupo IEC.
- Os grupos experimentais à base de metassilicato de lítio apresentam resultados satisfatórios para solubilidade química e rugosidade superficial, sem alterações significativas na superfície após o protocolo adotado, e foram semelhantes aos grupos comerciais CD e TS. O grupo VCE2 foi o que mais se assemelhou aos grupos comerciais supracitados sugerindo ser o mais promissor dentre os experimentais.

REFERÊNCIAS*

1. Fu L, Engqvist H, Xia W. Glass-ceramics in dentistry: a review. *Materials (Basel)*. 2020; 13(5): 1049.
2. Li RW, Chow TW, Matinlinna JP. Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: state of the art. *J Prosthodont Res*. 2014; 58(4): 208-16.
3. Montazerian M, Zanotto ED. Bioactive and inert dental glass-ceramics. *J Biomed Mater Res A*. 2017; 105(2): 619-39.
4. Ivoclar Vivadent. Scientific documentation IPS e.max® CAD. 2011; 4.
5. Lubauer J, Belli R, Peterlik H, Hurle K, Lohbauer U. Grasping the lithium hype: insights into modern dental lithium silicate glass-ceramics. *Dent Mater*. 2022; 38(2): 318-32.
6. Denry I, Holloway J. Ceramics for dental applications: a review. *Materials* 2010; 3(1): 351–68.
7. Fasbinder DJ, Dennison JB, Heys D, Neiva GA. A clinical evaluation of chairside lithium disilicate CAD/CAM Crowns. *J Am Dent Assoc*. 2010; 141: 10S-14S.
8. Willard A, Gabriel Chu TM. The science and application of IPS e.max dental ceramic. *Kaohsiung J Med Sci*. 2018; 34(4): 238-42.
9. Rodríguez-Rojas F, Borrero-López Ó, Sánchez-González E, Hoffman M, Guiberteau F. On the durability of zirconia-reinforced lithium silicate and lithium disilicate dental ceramics under severe contact. *Wear*. 2022; 508-509: 204460.
10. Hölken F, Dietrich H. Restoring teeth with an advanced lithium disilicate ceramic: A Case Report and 1-Year Follow-Up. *Case Rep Dent*. 2022; 2022: 6872542.
11. Soares VO, Serbena FC, Mathias I, Crovace MC, Zanotto ED. New, tough and strong lithium metasilicate dental glass-ceramic. *Ceram Int*. 2021; 47(2): 2793-801.
12. Kukiattrakoon B, Hengtrakool C, Kedjarune-Leggat U. The effect of acidic agents on surface ion leaching and surface characteristics of dental porcelains. *J Prosthet Dent*. 2010; 103(3): 148-62.
13. Hsu S-M, Ren F, Batich CD, Clark AE, Neal D, Esquivel-Upshaw JF. Effect of pH cycling frequency on glass–ceramic corrosion. *Materials*. 2020; 13(16): 3655.
14. Esquivel-Upshaw JF, Dieng FY, Clark AE, Neal D, Anusavice KJ. Surface Degradation of Dental Ceramics as a Function of Environmental pH. *J Dent Res*. 2013; 92(5): 467-71.

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

15. Hawsawi RA, Miller CA, Moorehead RD, Stokes CW. Evaluation of reproducibility of the chemical solubility of dental ceramics using ISO 6872:2015. *J Prosthet Dent.* 2020; 124(2): 230-6.
16. British Standards Institution. BS ISO 6872: dentistry e ceramic materials. London: BSI; 2008.
17. Deubener J, Allix M, Davis MJ, Duran A, Höche T, Homma T, et al. Updated definition of glass-ceramics. *J Non-Cryst Solids.* 2018; 501: 3-10.
18. Davis MJ, Zanotto ED. Glass-ceramics, and realization of the unobtainable: property combinations that push the envelope. *MRS Bull.* 2017; 42: 195-9.
19. ADA Council on Scientific Affairs. Direct and indirect restorative materials. *J Am Dent Assoc.* 2003; 134(4): 463-72.
20. Schulein TM. Significant events in the history of operative dentistry. *J Hist Dent.* 2005; 53(2): 63-72.
21. Zhang Y, Lawn BR. Novel zirconia materials in dentistry. *J Dent Res.* 2018; 97(2): 140-7.
22. Zhang Y, Vardhaman S, Rodrigues CS, Lawn BR. A critical review of dental lithia-based glass-ceramics. *J Dent Res.* 2023; 102(3): 245-53.
23. Gehrt M, Wolfart S, Rafai N, Reich S, Edelhoff. Clinical results of lithium-disilicate crowns after up to 9 years of service. *Clin Oral Investig.* 2013; 17(1): 275-84.
24. Ritzberger C, Apel E, Höland W, Peschke A, Rheinerger VM. Properties and clinical application of three types of dental glass-ceramics and ceramics for CAD-CAM technologies. *Materials.* 2010; 3(6): 3700-13.
25. 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.
26. Chavali R, Nejat AH, Lawson NC. Machinability of CAD-CAM materials. *J Prosthet Dent.* 2017; 118(2): 194-9.
27. Švančárková A, Galusková D, Nowicka AE, Pálková H, Galusk D. Effect of corrosive media on the chemical and mechanical resistance of IPS e.max® CAD based Li₂Si₂O₅ glass-ceramics. *Materials.* 2022; 15(1): 365.
28. Kamnoy 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): S121-4.
29. Hallmann L, Ulmer P, Kern M. Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2018; 82: 355-70.

30. Guess PC, Kuliš A, Witkowski S, Wolkewitz M, Zhang Y, Strub JR. Shear bond strengths between different zirconia cores and veneering ceramics and their susceptibility to thermocycling. *Dent Mater.* 2008; 24(11): 1556-67.
31. Höland W, Rheinberger V, Schweiger M. Control of nucleation in glass ceramics. *Philos Trans R Soc Lond Ser Math Phys Eng Sci.* 2003; 361(1804): 575-89.
32. Peitl O, Zanotto ED, Serbena FC, Hench LL. Compositional and microstructural design of highly bioactive P2O5–Na2O–CaO–SiO2 glass-ceramics. 2012; 8(1): 321-32.
33. 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; 2013: 1-11.
34. 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.
35. Alkadi L, Ruse ND. Fracture toughness of two lithium disilicate dental glass ceramics. *J Prosthet Dent.* 2016; 116(4): 591-6.
36. Ramos GF, Pereira GKR, Amaral M, Valandro LF, Bottino MA. Effect of grinding and heat treatment on the mechanical behavior of zirconia ceramic. *Braz Oral Res.* 2016; 30: S1806.
37. 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 B Appl Biomater.* 2006; 78(2): 265-73.
38. 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): 10-15.
39. Kassardjian V, Varma S, Andiappan M, Creugers NH, Barillet D. A systematic review and meta analysis of the longevity of anterior and posterior all-ceramic crowns. *J Dent.* 2016; 55: 1-6.
40. Thieme K, Rüssel C. The effect of dopants on crystal growth kinetics of lithium disilicate: surface versus bulk crystallization. *J Mater Sci.* 2019; 54: 1099-111.
41. Serbena FC, Mathias I, Foerster CE, Zanotto ED. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. *Acta Mater.* 2015; 86: 216-28.
42. Stookey SD. Catalyzed Crystallization of glass in theory and practice. *Ind Eng Chem.* 1959; 51(7): 805-8.
43. Deubener J, Höland M, Höland W, Janairaman 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.

44. Apel E, Deubener J, Bernard A, Höland M, Müller R, Happert H, et al. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2008; 1(4): 313-25.
45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. Soares PC, Lepienski CM. Residual stress determination on lithium disilicate glass-ceramic by nanoindentation. *J Non-Cryst Solids.* 2004; 348: 39-143.
49. 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.
50. 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.
51. 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.
52. 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.
53. Sakaguchi RL, Powers JM, Elsevier Mosby. *Craigs restorative dental materials.* Philadelphia: Elsevier Mosby; 2012.
54. Höland W, Rheinberger V, Apel E, Ritzberger C. Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration. *J Eur Ceram Soc.* 2007; 27(2): 1521-6.
55. Huang S, Cao P, Li Y, Huang ZH, Gao 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.
56. 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.
57. Daguano JKMB, Milesi MTB, Rodas 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.

58. Höland W, Beall GH. Glass ceramic technology. New Jersey: Wiley; 2002.
59. Soares PC, Zanotto ED, Fokin VM, Jain H. TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2003; 33: 217-27.
60. Kang S-H, Chang J, Son H-H. Flexural strength and microstructure of two lithium disilicate glass ceramics for CAD/CAM restoration in the dental clinic. *Restor Dent Endod*. 2013; 38(3): 134.
61. Mameli V, Musinu A, Niiðansky D, Peddis D, Ennas G, Ardu A, et al. Much more than a glass: the complex magnetic and microstructural properties of obsidian. *J Phys Chem C*. 2016; 120 (48): 27635-45.
62. Hofmeister AM. Heat transport properties of cristobalite and discussion of “snowflake” formation. *Can Mineral*. 2013; 51: 705-14.
63. Lubauer J, Hurle K, Cicconi MR, Petschelt A, Peterlink H, Lohbauer U, et al. Toughening by revitrification of Li₂SiO₃ crystals in Obsidian® dental glass-ceramic. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2021; 124: 104739.
64. Ivoclar Vivadent. Scientific Documentation IPS e.max® PRESS. 2009; 64.
65. GC Corp. Scientific Documentation Initial LiSi Press. 2018; 24.
66. GC Corp. Scientific Documentation Initial LiSi Block. 2021; 28.
67. VITA Zahnfabrik. Scientific Documentation Ambria Press. 2020; 7.
68. VITA Zahnfabrik. Scientific Documentation Vita Suprinity PC. 2019; 4.
69. Straumann. Scientific Documentation Straumann® N!CE®. 2018; 8.
70. Anusavice KJ. Degradability of dental ceramics. *Adv Dent Res*. 1992; 6: 82-9.
71. Wiskott HW, Nicholls JI, Belser UC. Stress fatigue: basic principles and prosthodontic implications. *Int J Prosthodont*. 1995; 8(2): 105-16.
72. Al-Shammery HAO, Bubb NL, Youngson CC, Wood DJ. The use of confocal microscopy to assess surface roughness of two milled CAD–CAM ceramics following two polishing techniques. *Dent Mater*. 2007; 23(6): 736-41.
73. Anusavice KJ, Zhang N-Z. Chemical durability of Dicor and lithia-based glass-ceramics. *Dent Mater*. 1997; 13(1): 13-9.
74. Fathi H, Johnson A, Vannoort R, Ward JM, Brook IM. The effect of calcium fluoride (CaF) on the chemical solubility of an apatite–mullite glass–ceramic material. *Dent Mater*. 2005; 21(6): 551-6.

75. Fathi HM, Johnson A. The effect of TiO₂ concentration on properties of apatite-mullite glass-ceramics for dental use. *Dent Mater.* 2016; 32(2): 311-22.
76. dos Santos DM, da Silva EVF, Watanabe D, Bitencourt SB, Guiotti AM, Goiato MC. Effect of different acidic solutions on the optical behavior of lithium disilicate ceramics. *J Prosthet Dent.* 2017; 118(3): 430-6.
77. Swain MV. Impact of oral fluids on dental ceramics: what is the clinical relevance? *Dent Mater.* 2014; 30(1): 330-42.
78. Clark DE, Zaitos BK. Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors: principles, testing, characterization and applications. United States. 1992.
79. Milleding P, Haraldsson C, Karlsson S. Ion leaching from dental ceramics during static in vitro corrosion testing. *J Biomed Mater Res.* 2002; 61(4): 541-50.
80. Deck JC. Strong and weak acids and bases. *J Chem Educ.* 1979; 56: 814.
81. Campos SD, Espíndola C, Silveira CB. Chemical durability of the Li₂O-ZrO₂-BaO-SiO₂ glass-ceramic treated with acidic and basic solution. *Quim Nova.* 2002; 25(2): 186-90.
82. Hsu J-Y, Speyer RF. Influences of Zirconia and Silicon Nucleating Agents on the Devitrification of Li₂O . Al₂O₃ . 6SiO₂ Glasses. *J Am Ceram Soc.* 1990; 73(12): 3585-93.
83. Fathi HM, Miller C, Stokes C, Johnson A. The effect of ZrO₂ and TiO₂ on solubility and strength of apatite–mullite glass–ceramics for dental applications. *J Mater Sci Mater Med.* 2014; 25(3): 583-94.
84. Maurer RD. Crystal Nucleation in a Glass Containing Titania. *J Appl Phys.* 1962; 33(6): 2132-9.
85. I British Standards Institution. BS ISO 6872: dentistry e ceramic materials. London: BSI; 2015.
86. International Standardization Organization. ISO 10993-1:2018 Biological evaluation of medical devices — Part 1: Evaluation and testing within a risk management process. 2018.
87. I British Standards Institution. BS ISO 6872: dentistry e ceramic materials. London: BSI; 1995.
88. Bebs M, Haimeur A, França R. The Effect of Different Surface Treatments on the Micromorphology and the Roughness of Four Dental CAD/CAM lithium silicate-based glass-Ceramics. *Ceramics* 2021; 4(3): 467-75.
89. Alhomud M, Phark J, Duarte S. Bond strength to different CAD/CAM lithium disilicate reinforced ceramics. *J Esthet Restor Dent* 2023; 35(1): 129-37.
90. Pollington S, van Noort R. Manufacture, characterisation and properties of novel fluorcanasite glass–ceramics. *J Dent.* 2012; 40(11): 1006-17.

91. Khalkhali Z, Eftekhari yekta B, Marghussian VK. Mechanical and chemical properties of Zr and p-doped lithium disilicate glass ceramics in dental restorations: Mechanical and Chemical Properties of Lithium Disilicate Glass Ceramics. *Int J Appl Ceram Technol.* 2012; 9(3): 497-506.
92. ElBatal FH, Azooz MA, Hamdy YM. Preparation and characterization of some multicomponent silicate glasses and their glass–ceramics derivatives for dental applications. *Ceram Int.* 2009; 35(3): 1211-18.
93. Ahmed AA, El-Batal HA, Ghoneim NA, Khalifa FA. Leaching of some lithium silicate glasses and glass-ceramics by HCl. *J Non-Cryst Solids.* 1980; 41(1): 57-70.
94. Garai M, Karmakar B. Zr⁺⁴-controlled nucleation and microstructure in Si-Mg-Al-K-B-F glass-ceramic sealant (solid oxide fuel cell). *Mater Today Energy.* 2020; 18: 100535.
95. Garai M, Reka AA, Karmakar B, Molla AR. Microstructure–mechanical properties of Ag⁰ / Au⁰ doped K–Mg–Al–Si–O–F glass-ceramics. *RSC Adv.* 2021; 11: 11415-24.
96. Maçon ALB, Jacquemin M, Page SJ, Li S, Bertazzo S, Stevens MM, et al. Lithium-silicate sol–gel bioactive glass and the effect of lithium precursor on structure–property relationships. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2017; 81(1): 84-94.
97. Tokar EJ, Boyd WA, Freedman JH, Waalkes MP. Toxic Effects of Metals. In: Klaassen CD. eds. *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 8e. McGraw Hill; 2013.
98. Anusavice KJ, Zhang N-Z. Chemical Durability of Dicor and Fluorocanasite-based Glass-ceramics. *J Dent Res.* 1998; 77(7): 1553-9.

**Não autorizo a publicação deste trabalho pelo prazo
de 2 anos após a data de defesa**

(Direitos de publicação reservados ao autor)

Araraquara, 28 de fevereiro de 2023

Bruna de Freitas Vallerini